





ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΥΤΟ-ΙΑΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΑΨΟΥΛΕΣ: ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ



ΣΥΝΤΑΚΤΗΣ: ΚΟΣΑΡΛΗ ΜΑΡΙΑ ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΠΑΙΠΕΤΗΣ ΑΛΚΙΒΙΑΔΗΣ

IQANNINA 2017

HELLENIC REPUBLIC UNIVERSITY OF IOANNINA SCHOOL OF ENGINEERING DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING POSTGRADUATE PROGRAMME "ADVANCED MATERIALS"

M.Sc. THESSIS

MICROCAPSULE BASED SELF-HEALING MATERIALS: A PARAMETRIC STUDY REGARDING CAPSULE SIZE

AUTHOR: KOSARLI MARIA

ADVISOR: Prof. PAIPETIS ALKIVIADIS

IOANNINA 2017

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Υλικά Κατασκευών & Δομές-Σύνθετα Υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

1. κ. Παϊπέτης Αλκιβιάδης, Καθηγητής ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων

2. κ. Μπάρκουλα Νεκταρία-Μαριάνθη, Αναπληρώτρια καθηγήτρια ΤΜΕΥ του

Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Εξεταστική επιτροπή

3. κ. Γεργίδης Λεωνίδας, Επίκουρος καθηγητής ΤΜΕΥ του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Εξεταστική επιτροπή

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ζένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

Ευχαριστίες

Στο ξεκίνημα της συγγραφής της μεταπτυχιακής μου διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω μερικούς ανθρώπους οι οποίοι συνέβαλαν στην περάτωση των πειραμάτων αλλά και στην συγγραφή της παρούσας διατριβής με τις πολύτιμες συμβουλές τους. Όλη η διατριβή εκπονήθηκε στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, στο Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Σύνθετων και Ευφυών Υλικών.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου και καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (TMEY), κ. Παϊπέτη Αλκιβιάδη για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, τη στήριξη, την εμπιστοσύνη αλλά και τις χρήσιμες συμβουλές του σε όλη την πορεία των πειραμάτων αλλά και στο θεωρητικό τμήμα της διατριβής.

Επίσης, ευχαριστώ πολύ την κ. Μπάρκουλα Νεκταρία-Μαριάνθη, αναπληρώτρια καθηγήτρια του TMEY αλλά και τον κ. Γεργίδη Λεωνίδα, επίκουρο καθηγητή του TMEY, για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή και για όλη τους την συμπαράσταση.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω ακόμη, στον κ. Βαϊμάκη Τιβέριο, καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την συνεργασία και την βοήθεια του στην διεξαγωγή των θερμικών αναλύσεων κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον Δόκτωρ Μπέκα Δημήτριο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Σύνθετων και Ευφυών Υλικών, για όλη την συνεργασία μας, τις συμβουλές του και την πολύτιμη στήριξη του σε όλη τη διάρκεια της διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και του Εργαστηρίου Σύνθετων και Ευφυών Υλικών, κα. Τσίρκα Κυριακή, κ. Μπαλτζή Δημήτριο και κ. Φωτεινίδη Γεώργιο για όλη τη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο, την άψογη συνεργασία μας, αλλά και τις συμβουλές τους.

Ακόμη, ευχαριστώ θερμά τους μεταπτυχιακούς φοιτητές, Τζαχρήστα Γεώργιο και Καραλή Γεώργιο, τον Msc. Βαϊμάκη Δημήτριο αλλά και όλους τους προπτυχιακούς φοιτητές του

εργαστήριου Σύνθετων και Ευφυών Υλικών πρωτίστως ως φίλους πλέον αλλά και ως συνεργάτες.

Τέλος, ευχαριστώ όλους τους φίλους μου, εκτός εργαστηρίου, για την υπομονή και στήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου όπως επίσης, θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον πατέρα μου Αναστάσιο, στην μητέρα μου Ανδρονίκη και στον αδερφό μου Ηλία, για την ηθική, οικονομική και όχι μόνο υποστήριξη τους, που χωρίς αυτήν δεν θα τα είχα καταφέρει.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, τα σύνθετα υλικά έχουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές σε βιομηχανική κι όχι μόνο κλίμακα. Πρόκειται για υλικά με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το βάρος τους, αλλά και ικανοποιητική αντίσταση στη διάβρωση. Για την επέκταση της διάρκειας ζωής τους μετά από μια βλάβη αλλά και κατ' επέκταση την ενίσχυση της αντοχής σε μερικές περιπτώσεις, η επιστημονική κοινότητα επικεντρώθηκε σε μεθόδους επούλωσης των υλικών αυτών. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι και τα αυτοιάσιμα υλικά (self-healing materials).

Εμπνευσμένα από τους βιολογικούς οργανισμούς, τα αυτο-ιάσιμα υλικά έχουν το χαρακτηριστικό της, σχεδόν, αυτόματης επούλωσης, όταν υποστούν κάποια βλάβη π.χ. ρωγμή. Συγκεκριμένα για τα αυτο-ιάσιμα υλικά πολυμερικής μήτρας υπάρχουν 3 μέθοδοι κατασκευής:

- 1. Ενσωμάτωση μικρο-καψουλών στο υλικό (Capsule-based)
- 2. Πολυμερή με εγγενείς ιδιότητες αυτο-ίασης (Intrinsic)
- 3. Κατασκευή δικτύων μέσα στο υλικό (Vascular)

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στον πρώτο τρόπο κατασκευής αυτο-ιάσιμων υλικών.

Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν μικρο-κάψουλες με την μέθοδο του in situ (απ' ευθείας) πολυμερισμού γαλακτώματος σε 5 διαφορετικές κλίμακες διαμέτρου. Στόχος ήταν η εκτίμηση της επίδρασης της διαμέτρου στο ποσοστό ικανότητας αυτο-ίασης. Για την μέτρηση και κατανομή μεγέθους της κάθε κατηγορίας για την εύρεση της μέσης διαμέτρου εφαρμόστηκε απεικόνιση τους μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Συμπληρωματικά, για τον έλεγχο της θερμικής σταθερότητας των καψουλών αλλά και την επιβεβαίωση της ενθυλάκωσης της ρητίνης και του διαλύτη πραγματοποιήθηκαν θερμικές αναλύσεις, με τη μέθοδο Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (Thermogravimeter Analysis, TGA) και τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) αντίστοιχα. Ακόμη, μέσω της φασματοσκοπίας Raman, έγινε και ταυτοποίηση της δομής των μικρο-καψουλών.

Έπειτα κατασκευάστηκαν δοκίμια καταπόνησης διπλής γεωμετρίας (Tapered Double Cantilever Beam, TDCB) καθώς και δοκίμια ινοπλισμένων σύνθετων υλικών με ίνες γυαλιού, για την εύρεση του ποσοστού ικανότητας αυτο-ίασης κάθε κατηγορίας μικροκαψουλών και κατά πόσο αυτό επηρεάζεται από τη διάμετρο τους. Επίσης κατασκευάστηκαν δοκίμια ίδιου τύπου χωρίς την εισαγωγή του συστήματος αυτο-ίασης για την εύρεση του ποσοστού υποβάθμισης ή αναβάθμισης (knockdown effect) του δοκιμίου μετά την εισαγωγή του συστήματος.

Τέλος, παρουσιάζονται όλα τα αποτελέσματα, διαγράμματα και φωτογραφίες από όλη την πειραματική διαδικασία, καθώς και τα συμπεράσματα που προέκυψαν. Επιπλέον, γίνονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στον τομέα αυτόν.

Abstract

In recent years, composite materials have been growing in industrial and commercial scale applications. These materials stand out for their excellent mechanical properties in relation to their weight. To extend the life of the material after a damage, the scientific community has been focusing on methods of healing these materials. One of these techniques is self-healing materials.

Inspired from biological organisms, self-healing materials have the characteristic of the almost automatic healing when they suffer some damage e.g. crack. Specifically, for self-healing polymeric matrix materials there are 3 manufacturing methods:

- 1. Embedding of microcapsules inside the matrix
- 2. Polymers with intrinsic self-healing properties
- 3. Construction of vascular networks within the material

This thesis focuses on the first manufacturing method of self-healing materials. Precisely, microcapsules were prepared by the method of in situ (direct) emulsion polymerization in 5 different diameter ranges. The aim was to estimate the effect of the diameter on the rate of self-healing. Scanning Electron Microscopy (SEM) applied in order to measure the diameter and estimate the size distribution of each category. In addition, thermal analysis was performed by Thermogravimeter Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) methods to control the thermal stability of the capsules and to confirm the encapsulation of the resin and solvent respectively. Also, through Raman spectroscopy, their structure was identified.

Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) and fiber reinforced composites specimens were constructed in order to find the healing efficiency regarding of microcapsule diameter. Furthermore, reference specimens were produced, without the self-healing system, to find the knockdown effect after the incorporation of the self-healing system.

Περιεχόμενα

1 KE	ΕΦΑΛΑΙΟ	23
AYTO	ΙΑΣΙΜΑ ΥΛΙΚΑ	23
1.1	Βλάβη και αστοχία υλικών	
1.2	Αυτο-ίαση (Self-healing) σε βιολογικά συστήματα23	
1.3	Αυτο-ίαση (Self-healing) στην τεχνολογία	
1.4	Μηχανισμός της διαδικασίας της αυτο-ίασης	
1.5	Αρχικά αυτο-ιάσιμα (self-healing) υλικά	
1.6	Αυτο-ιάσιμα (Self-healing) πολυμερικά υλικά	
2 KF	ΕΦΑΛΑΙΟ	31
ΜΕΘΟ	ΔΟΙ ΑΥΤΟ-ΙΑΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΔΙΚΤΥΩΝ ΚΑΙ	
ΠΟΛΥ	ΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΓΓΕΝΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	31
2.1	Μέθοδος αυτο-ίασης με ενσωμάτωση δικτύων	
2.1	.1 Σχεδιασμός υλικού	31
2.1	2 1-D Δίκτυα	32
2.1	3 2-D και 3-D δίκτυα	33
2.2	Μέθοδος αυτο-ίασης πολυμερών με εγγενείς ιδιότητες	
2.2	2.1 Κύκλος σχεδιασμού υλικών	34
2.2	2.2 Αυτο-ιάσιμα πολυμερή βασιζόμενα σε αναστρέψιμες αντιδράσεις	35
2.2	2.3 Αυτο-ίαση από διάσπαρτα θερμοπλαστικά πολυμερή	35
2.2	2.4 Ιονομερικά αυτο-ιάσιμα υλικά	35
2.2	2.5 Υπέρμοριακα αυτο-ιάσιμα υλικά	36
2.2	2.6 Αυτο-ίαση μέσω μοριακής διάχυσης	36
3 KI	ΕΦΑΛΑΙΟ	37
ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΥΤΟ-ΙΑΣΗΣ ΜΕ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΜΙΚΡΟΚΑΨΟΥΛΩΝ		
3.1	Τεχνικές ενθυλάκωσης	

Κοσαρλή Μαρία

	3.1.1	Ενθυλάκωση μέσω πολυμερισμού γαλακτώματος
	3.1.2	Ενθυλάκωση μέσω της τεχνικής «στρώση-στρώση»
	3.1.3	Ενθυλάκωση μέσω συσσωμάτωσης41
	3.1.4	Ενθυλάκωση μέσω εσωτερικού διαχωρισμού φάσεων
3.2	2	Κύκλος σχεδιασμού αυτο-ιάσιμων υλικών με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες 42
3.3	3	Μηχανισμός αυτό-ίασης σε συστήματα με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες44
3.4	4	Αξιοσημείωτες έρευνες και μελέτες πάνω στο σύστημα αυτο-ίασης με κάψουλες 47
4	KE⊄	АЛАЮ
ΣΥΝ	ΘΕΊ	ΓΑ ΥΛΙΚΑ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΜΙΚΡΟ-
КАЧ	YOY.	ΔΩN
4.2	1	Σύνθετα υλικά
	4.1.1	Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών με βάση το υλικό της μήτρας
	4.1.2	Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών με βάση το υλικό της ενίσχυσης
4.2	2	Μέθοδοι και τεχνικές χαρακτηρισμού μικρο-καψουλών
	4.2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
	4.2.2	Φασματοσκοπία Raman
	4.2.3	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)55
	4.2.4	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)
	4.2.5	Κατασκευή δοκιμίων μηχανικής καταπόνησης (TDCB)58
	4.2.6	Κατασκευή ινοπλισμένων σύνθετων υλικών
	4.2.7	Ακουστική Εκπομπή
5	KEΦ	РАЛАЮ
ΠEII	PAM	ΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ61
5.1	1	Σύνθεση μικρο-καψουλών με τη μέθοδο της in situ ενθυλάκωσης μέσα
πο	λυμε	ρισμού γαλακτώματος61

5.1	.1 Υλικά	
5.1	.2 Πειραματική διαδικασία	
5.2	Κατασκευή δοκιμίων TDCB	66
5.3	Κατασκευή ινοπλισμένων σύνθετων υλικών με ίνες γυαλιού	67
6 KE	ΦΑΛΑΙΟ	71
АПОТН	ΕΛΕΣΜΑΤΑ	71
6.1	Απεικόνιση SEM μικρο-καψουλών στις διάφορες διαμέτρους	71
6.2	Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman	73
6.3	Διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA)	78
6.4	Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)	
6.5	Εκτίμηση της ικανότητας αυτο-ίασης σε επίπεδο μήτρας (Δοκίμια TD	CB)84
6.6	Εκτίμηση της ικανότητας αυτο-ίασης σε επίπεδο σύνθετου (Δοκίμια Ο	GFRP)88
6.6	.1 Αποτελέσματα δοκιμίων με μορφοποίηση υπό κενό	89
6.6	.2 Αποτελέσματα δοκιμίων με μορφοποίηση στην πρέσα	
7 KE	ΦΑΛΑΙΟ	
ΣΥΜΠΙ	ΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	
7.1	Συμπεράσματα	103
7.2	Μελλοντικοί Στόχοι	104
Βιβλιογ	ραφία	
Ιστογρα	ιφία	117

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αυτο-ίασης σε βιολογικά αλλά	και
συνθετικά συστήματα (Coyle et al., 2004)	27
Εικόνα 2. Απεικόνιση των τριών μεθόδων αυτο-ίασης σε πολυμερή. Αριστερά η μέθοδος	: με
μικροκάψουλες, στη μέση η μέθοδος με δίκτυα και δεζιά η τεχνική των πολυμερών με εγγεν	νείς
ιδιότητες (Blaiszik et al., 2010).	29
Εικόνα 3 Απεικόνιση συνδεσιμότητας δικτύων (αριστερά) και μηχανισμός αυτο-ίασης (δεξ.	ιά).
(Blaiszik et al., 2010)	32
Εικόνα 4. Απεικόνιση διαδικασίας αυτο-ίασης σε αυτο-ιάσιμα πολυμερικά υλικά με εγγεν	νείς
ιδιότητες (Blaiszik et al., 2010)	34
Εικόνα 5. Σχηματική σύνοψη των τεσσάρων τεχνικών ενθυλάκωσης [46].	39
Εικόνα 6. Κύκλος σχεδιασμού αυτο-ιάσιμου υλικού με ενσωματωμένες μικρο-κάψου	ιλες
(Blaiszik et al., 2010).	43
Εικόνα 7. Τα τέσσερα συστήματα παγίδευσης του παράγοντα ίασης και ο μηχανισμ	υός
ενεργοποίησης τους (Blaiszik et al., 2010).	45
Εικόνα 8. Τυπική διάταζη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	52
Εικόνα 9. Τυπικό διάγραμμα φάσματος Raman (3)	55
Εικόνα 10. Διάταξη φασματογράφου Raman	55
Εικόνα 11. Τυπικό παράδειγμα διαγράμματος DSC	56
Εικόνα 12. Τυπικό διάγραμμα TGA (2)	58
Εικόνα 13. Αναλυτικός σχεδιασμός δοκιμίου TDCB (Jones et al., 2007)	59
Εικόνα 14. Θερμό λουτρό υπό συνεχή ανάδευση για τη δημιουργία διαλύματος ΕΜΑ	62
Εικόνα 15. Πειραματική διάταζη για την παρασκευή των μικρο-καψουλών	63
Εικόνα 16. Ρύθμιση του pH υπό συνεχή ανάδευση	64
Εικόνα 17. Ρύθμιση του αναδευτήρα στην επιθυμητή θερμοκρασία και στροφές	64
Εικόνα 18. Διήθηση και έκπλυση καψουλών	65
Εικόνα 19. Τοποθέτηση καψουλών σε δίσκο για στέγνωμα	65
Εικόνα 20. Δοκίμιο κεντρικού πλαισίου στο οποίο εξετάζεται και η ικανότητα αυτο-ίασης	66
Εικόνα 21. Ενδεικτικά δοκίμια TDCB όπου φαίνεται και η διπλή γεωμετρία.	67
Εικόνα 22. Πολύστρωτη πλάκα με τεχνική μορφοποίησης με κενό	68
Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση δοκιμίων (αριστερά) και δοκίμια κομμένα σύμφωνο	ι με
το πρότυπο (δεξιά)	68
Εικόνα 24. Κάψουλες τοποθετημένες στους δειγματοφορείς του SEM μετά απο επιχρύσωση.	.71
Εικόνα 25. Διάγραμμα αλλαγής διαμέτρου σε σχέση με τις στροφές ανάδευσης	72
Εικόνα 25. Αριστερά απεικονίζονται οι μικρο-κάψουλες που παρήχθησαν στις 200 RPM	με
μέση διάμετρο 410,9μm και δεζιά στις 800 RPM με μέση διάμετρο 64μm	72
Εικόνα 26. Αριστερά απεικονίζονται οι μικρο-κάψουλες που παρήχθησαν στις 200 RPM	με
μέση διάμετρο 410,9μm και δεζιά στις 800 RPM με μέση διάμετρο 64μm	72
Εικόνα 27. Απεικόνιση μικρο-καψουλών στις 300rpm με μέση διάμετρο 306,7μm, στις -	400
rpm με μέση διάμετρο 205,8μm και στις 600rpm με μέση διάμετρο 133,5μm.	73
Εικόνα 28. Χημική δομή του μορίου της ρητίνης Epikote 828.	74
Εικόνα 29. Διάγραμμα φάσματος Raman της ρητίνης.	74
Εικόνα 30. Δομή μορίου του ΕΡΑ.	75
Εικόνα 31. Διάγραμμα φάσματος Raman του διαλύτη ΕΡΑ	75

Εικόνα 32. Χημική δομή της ουρίας	75
Εικόνα 33. Διάγραμμα φάσματος Raman της ουρίας.	76
Εικόνα 34. Χημική δομή φορμαλίνης.	76
Εικόνα 35. Διάγραμμα φάσματος Raman για τη φορμαλίνη.	76
Εικόνα 37. Διάγραμμα φάσματος Raman μικρο-κάψουλας από το εξωτερικό τοίχω, 5μm.	uα έως τα 77
Εικόνα 36. Διαγράμματα φασμάτων Raman του χλωριδίου του αμμωνίου, της ρεσκαι του ΕΜΑ	ορκινόλης 77
Γικόνα 38 Διάνοαμμα φάσματος Raman μικορ-κάψουλας στο 1μm βάθος	78
Eucova 30. $\Delta taypappa quoputos Raman pikpo-kayoonas oto 1\mum puoos$	70
Εικόνα 59. Διαγραμματα 16/1 για τις 5 κατηγορίες μικρο-καφοσλών Εικόνα 40. Διαγράμματα ισόθερμης παραμονής στους 180 °C όλων των κατηγορία καψουλών.	/> ю́v шкро- 80
Εικόνα 41. Διαγράμματα ισόθερμης παραμονής στους 210 °C όλων των κατηγορι καψουλών.	<u></u> οο ών μικρο- 81
Εικόνα 42. Συνοπτικά αποτελέσματα θερμικής σταθερότητας σε σχέση με τη διάμ καψουλών.	ιετρο των 81
Εικόνα 43. Συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC για όλα τα μεγέθη καψουλών.	82
Εικόνα 44. Μεγέθυνση της περιοχής θερμοκρασιών έως τους 220 °C των διαγραμμά	των DSC. 83
Εικόνα 45. Δοκίμιο τοποθετημένο στη συσκευή μικρο-μηχανικών δοκιμών.	84
Εικόνα 46. Χαρακτηριστικά διαγράμματα δοκιμίων των 5 κατηγοριών μικρο-καψου και μετά την ίαση αλλά και του δοκιμίου αναφοράς	υλών πριν 86
Εικόνα 47. Διάγραμμα συσχέτισης ποσοστού αυτο-ίασης και ποσοστού υποβάθμισης με το μέγεθος των καψουλών.	00 ; σε σχέση 87
Εικόνα 49. Εικόνες SEM δοκιμίου μετά την ίαση όπου φαίνονται οι θεραπευμένες και μη από δοκίμιο που περιέχει κάψουλες της τάζεως των 200 μm.	; περιοχές 88
Εικόνα 48. Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο αριστερά μετά την ίαση, όπου απεικον θεραπευμένες περιοχές και δεζιά από δοκίμιο πριν την ίαση όπου απεικονίζεται ζεκ	νίζονται οι κάθαρα το
σύστημα ίασης. Και οι δύο φωτογραφίες λήφθηκαν από δοκίμιο που περιείχε μικρο- της τάζεως των 400 μm.	·κάψουλες 88
Εικόνα 50. Δοκίμιο τοποθετημένο στην μηχανή εφελκυσμού με συνδεδεμένο τον α ακουστικής εκπομπής	χισθητήρα 89
Εικόνα 51. Ενδεικτικά διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης δοκιμίων GFRP με μορ υπό κενό.	φοποίηση 91
Εικόνα 52. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια αναφοράς με μορφοπ κενό.	οίηση υπό 92
Εικόνα 53. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C200 με μικρο-κάψ τάζεως των 400μm.	ιουλες της 92
Εικόνα 54. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C300 με μικρο-κάψ τάζεως των 300μm.	ιουλες της 93
Εικόνα 55. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C400 με μικρο-κάψ τάζεως των 200μm.	νουλες της 94
Εικόνα 56. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C600 με μικρο-κάψ τάζεως των 150μm.	ιουλες της 95

Εικόνα 57. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C800 με μικρο-κάψουλες	της
τάξεως των 60μm	95
Εικόνα 58. Διάγραμμα δοκιμίου αναφοράς με μορφοποίηση σε πρέσα	97
Εικόνα 59. Διαγράμματα δοκιμίων με μικρο-κάψουλες κάθε κατηγορίας πριν και μετά	την
ίαση αλλά και σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς	97
Εικόνα 60. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια αναφοράς με μορφοποίηση κενό.	υπό 98
Εικόνα 61. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP200 με μικρο-κάψουλες τάζεως των 400μm.	της 99
Εικόνα 62. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP300 με μικρο-κάψουλες τάζεως των 300μm.	της 100
Εικόνα 63. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP400 με μικρο-κάψουλες τάζεως των 200μm	της 101
Εικόνα 64. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP600 με μικρο-κάψουλες τάζεως των 150μm.	της 101
Εικόνα 65. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP800 με μικρο-κάψουλες τάζεως των 60μm.	της 102

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας Ι. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεσσάρων τεχνικών ενθυλάκωσης
Πίνακας 2. Μέση διάμετρος σε σχέση με τις στροφές ανάδευσης
Πίνακας 3. Σύνοψη γεγονότων που συμβαίνουν κατά τον έλεγχο της θερμικής σταθερότητας.
Πίνακας 4. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και
υποβάθμισης σε επίπεδο μήτρας (δοκίμια TDCB)
Πίνακας 5. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και
υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (δοκίμια GFRP) με την τεχνική του κενού, βάσει του
μέγιστου φορτίου
Πίνακας 6. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και
υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (δοκίμια GFRP) με την τεχνική του κενού, βάσει του
<i>G_{IIc}</i>
Πίνακας 7. Πίνακας καταγραφής σημάτων ΑΕ για όλα τα δοκίμια με την τεχνική του κενού. 96
Πίνακας 8. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και
υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (δοκίμια GFRP) με την τεχνική της πρέσας, βάσει
του μέγιστου φορτίου
Πίνακας 9. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και
υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (με την τεχνική της πρέσας, βάσει του G _{IIc}

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στο περιεχόμενο της παρούσας διατριβής, ώστε να γίνει κατανοητή η σύνθεση, η δομή καθώς και το περιεχόμενο κάθε κεφαλαίου. Η εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό.

Στο κεφάλαιο ένα, γίνεται μια γενική εισαγωγή της έννοιας της αυτο-ίασης (self-healing) ξεκινώντας από τους βιολογικούς οργανισμούς από τους οποίους είναι εμπνευσμένη η τεχνολογία αυτή. Γίνεται μια σύντομη αναδρομή στην έρευνα και κατασκευή των πρώτων αυτο-ιάσιμων υλικών, όπως επίσης αναφέρονται και οι τρείς τρόποι κατασκευής των αυτόιάσιμων πολυμερικών υλικών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, αναλύονται εν συντομία οι δύο από τις τρείς μεθόδους κατασκευής αυτο-ιάσιμων υλικών. Η πρώτη είναι η ενσωμάτωση δικτύων σε ινοπλισμένα, κυρίως, σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας και η δεύτερη, η οποία βασίζεται σε πολυμερικά υλικά τα οποία έχουν εγγενείς ιδιότητες αυτο-ίασης.

Στο τρίτο κεφάλαιο, γίνεται αναλυτική αναφορά στην τρίτη μέθοδο κατασκευής αυτόιάσιμων πολυμερικών υλικών η οποία είναι η ενσωμάτωση μικρο-καψουλών σε πολυμερική μήτρα, η οποία και αποτελεί και το αντικείμενο έρευνας της παρούσας διατριβής.

Στο επόμενο τέταρτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται μια εισαγωγή για τα σύνθετα υλικά. Αναφέρονται οι τύποι μήτρας και ενίσχυσης που υπάρχουν καθώς επίσης γίνεται μια μικρή αναφορά στη διαδικασία κατασκευής τους. Επίσης, αναφέρονται μερικοί από τους τρόπους και μεθόδους χαρακτηρισμού των μικρο-καψουλών που παρασκευάστηκαν.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται όλη η πειραματική διαδικασία και πορεία αναλυτικά. Περιγράφονται τα υλικά, τα σκεύη, τα μηχανήματα κλπ. που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή των μικρο-καψουλών, αλλά και των δοκιμίων όπου ενσωματώθηκαν για την εύρεση του ποσοστού αυτο-ίασης.

Στο κεφάλαιο έξι, εμφανίζονται τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων που έγιναν. Παρουσιάζονται εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), τα θερμογραφήματα DSC και TGA, τα φάσματα Raman, αλλά και τα αποτελέσματα των μηχανικών δοκιμών.

21

Στο έβδομο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την όλη έρευνα και οι μελλοντικοί στόχοι για περαιτέρω μελέτη.

1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΑΥΤΟ-ΙΑΣΙΜΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Βλάβη και αστοχία υλικών

Κάθε υλικό εξυπηρετεί μια συγκεκριμένη λειτουργία σε όλη τη διάρκεια ζωής του. Μετά από επαναλαμβανόμενες φορτίσεις ή χρήσεις του, το υλικό αρχίζει και υποβαθμίζεται έως ότου φτάσει σε τελική αστοχία. Συγκεκριμένα, στα σύνθετα υλικά οι ρωγμές και οι διαστρωματικές αποκολλήσεις, είναι δύο από τις συνηθέστερες βλάβες μου εμφανίζονται.

Ως βλάβη σε ένα υλικό, μπορεί να χαρακτηριστεί, σε γενικές γραμμές, οποιαδήποτε αλλαγή εισάγεται σε ένα σύστημα και επηρεάζει την ορθή του λειτουργία και απόδοση. Ο όρος αυτός δεν συνεπάγεται κατ' ανάγκη μόνο μια συνολική απώλεια της λειτουργικότητας αλλά μπορεί να σημαίνει και μια απλή υποβάθμιση των ικανοτήτων. Μια βασική πρόκληση της επιστήμης των υλικών είναι ότι η βλάβη είναι ένα τοπικό φαινόμενο και ως εκ τούτου είναι δύσκολο να ανιχνευθεί (Fischer, 2010).

Οι περισσότερες υλικές κατασκευές χάνουν την αξία τους, την ακεραιότητα τους, με την πάροδο του χρόνου λόγω των διεργασιών υποβάθμισης κατά των οποίων ένα ελάττωμα της κατασκευής μπορεί να ενωθεί με ένα άλλο. Καθώς η ζημιά μεγαλώνει, φτάνει σε ένα σημείο όπου επηρεάζει τη λειτουργία του συστήματος σε επίπεδο τέτοιο στο οποίο η κατασκευή δεν είναι πλέον αποδεκτή για χρήση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται αστοχία. Η υποβάθμιση ή η αστοχία των εφαρμογών ήταν γενικά μη αναστρέψιμη ή γινόταν με την επέμβαση ανθρώπινου παράγοντα, μέχρι την δημιουργία του πρώτου αυτο-ιάσιμου υλικού (Farrar & Worden, 2007).

1.2 Αυτο-ίαση (Self-healing) σε βιολογικά συστήματα

Αν και η σκέψη ενός υλικού το οποίο όταν υποστεί μια βλάβη επιδιορθώνεται μόνο του φαντάζει αδύνατη και απροσέγγιστη για το παρόν, η αυτο-ίαση υπάρχει ήδη για μεγάλο χρονικό διάστημα σε όλα τα είδη των υλικών συστημάτων ή λειτουργιών.

Η αυτο-ίαση είναι μια εγγενής ιδιότητα των βιολογικών ζωντανών οργανισμών η οποία τους δίνει την δυνατότητα να αντιμετωπίσουν όλες τις βλάβες ή τους τραυματισμούς που τους συμβαίνουν κατά την διάρκεια ζωής τους. Η «επισκευή» αυτή γίνεται ουσιαστικά χωρίς καμία εξωτερική παρέμβαση, δηλαδή πληγές επουλώνονται, σπασμένα κόκκαλα θεραπεύονται ακόμη και χαμένα μέρη απαραίτητα για τη διαβίωση μπορούν να

αντικατασταθούν σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. ουρά σαύρας). Μερικά φυσικά σύνθετα συστήματα, όπως τα κόκκαλα, ξεπερνούν την απλή θεραπεία και φτάνουν στον βαθμό να αναδιαμορφώνονται μόνα τους συνεχώς. Το κατεστραμμένο υλικό αφαιρείται και αντικαθίσταται από νέο, ίσως και πιο ενισχυμένο, καθώς οι δομές βρίσκονται υπό πίεση και χρειάζονται αυτή την ενίσχυση. Για την περάτωση της διαδικασίας αυτής, κάποια ειδικά κύτταρα που βρίσκονται στην περιοχή αυτή λειτουργούν σαν αισθητήρες όπου αισθάνονται τις μεγάλες αλλαγές και παραμορφώσεις, στέλνοντας έτσι τα κατάλληλα. Τα σήματα αυτά στέλνονται στα κατάλληλα κύτταρα που είναι υπεύθυνα για την έναρξη της διαδικασίας επούλωσης. Κατανοώντας τη φύση, τις συνέπειες των ζημιών και των διεργασιών υποβάθμισης ενός βιολογικού συστήματος, είναι πλέον προσιτή η εφαρμογή της ίασης σε τεχνολογικές εφαρμογές (William, 2007).

1.3 Αυτο-ίαση (Self-healing) στην τεχνολογία

Η αυτο-ίαση ή αλλιώς αυτο-επισκευή ενός δοκιμίου είναι μια διαδικασία η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί ύστερα από μία τοπική βλάβη ή γενική (σε όλο το δοκίμιο), με σκοπό την επισκευή, είτε τοπικά, είτε γενικά, ώστε να επεκτείνει ή να ανανεώσει τη λειτουργικότητα και τη διάρκεια ζωής του κατεστραμμένου τμήματος, συστήματος ή συσκευής. Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν την ικανότητα να επισκευάζουν τον εαυτό τους και να ανακτήσουν την λειτουργικότητα τους με τη χρήση πόρων που έχουν εγγενώς στη διάθεση τους κι έτσι ονομάζονται «ευφυή» υλικά.

Προκειμένου να εκτελεστεί η διαδικασία επούλωσης το οποιοδήποτε σύστημα πρέπει να είναι σε θέση αρχικά να εντοπίσει τη βλάβη και τελικά να την επισκευάσει. Εφ' όσον η αστοχία έχει οριστεί ως «κάθε αλλαγή σε ένα σύστημα το οποίο αποκλίνει από την αρχική του λειτουργία ή δεν είναι σε θέση πλέον να την εκτελέσει», η επισκευή μπορεί να ταξινομηθεί σε δυο βασικές προσεγγίσεις:

- Προσδιοριστική επισκευή όπου γίνονται προσπάθειες το σύστημα να αποκαταστήσει τα χαρακτηριστικά του στην αρχική τους κατάσταση
- Λειτουργική επισκευή κατά την οποία γίνεται προσπάθεια να αποκατασταθεί απλά η λειτουργία του συστήματος, όπου αν αυτό δεν είναι εφικτό η μέθοδος εστιάζει στους υπόλοιπους διαθέσιμους πόρους του, για την μεγιστοποίηση της εναπομένουσας λειτουργικότητας.

Η βέλτιστη προσέγγιση είναι αυτή της προσδιοριστικής επισκευής καθώς το υλικό μπορεί να γίνει ξανά καινούργιο. Εάν αυτή η προσπάθεια αποτύχει, εξακολουθεί φυσικά να υπάρχει

24

σημαντικό όφελος που αποκτάται από τη λειτουργική επισκευή, στις περισσότερες περιπτώσεις, για να συνεχίσει το σύστημα να λειτουργεί ακόμη και με μειωμένη λειτουργικότητα (Coyle, Maguire, & McGinnity, 2004).

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η αυτο-ίαση είναι μια εγγενής ιδιότητα της φύσης την οποία μιμήθηκαν οι επιστήμονες ώστε να υλοποιήσουν και τελειοποιήσουν τα συστήματα τους. Υπάρχουν κι εδώ δυο διαφορετικές προσεγγίσεις για τον σχεδιασμό τους:

- Ένα συμβατικό σχέδιο τροποποίησης της υπάρχουσας φιλοσοφίας σχεδιασμού με την ενσωμάτωση ευφυών τεχνικών στο στάδιο του σχεδιασμού, ώστε να ληφθεί ένα σύστημα με επαρκής και αυτόνομες ικανότητες, για το ξεκίνημα και την πραγματοποίηση μιας λειτουργικής επισκευής και σε ιδανικές περιπτώσεις, μιας προσδιοριστικής επισκευής.
- Μια ριζικά νέα φιλοσοφία σχεδιασμού, όπου το σύστημα έχει σχεδιαστεί με κυψελοειδή δομή, η οποία περιέχει έναν κώδικα, ο οποίος ορίζει και καθορίζει την λειτουργικότητα του. Η τεχνική αυτή επιχειρεί να αναπαράγει την κυτταρική δομή των οργανισμών στην φύση και την εγγενή αυτο-αναπαραγωγή τους, με σκοπό την προσδιοριστική επισκευή, ως επί το πλείστων.

Παρά το γεγονός ότι και οι δύο μέθοδοι οδηγούν σίγουρα σε αυτο-ιάσιμα συστήματα, η πρώτη, συμβατική, διαδικασία είναι ευκολότερο να εφαρμοστεί σε σύντομο χρονικό διάστημα. Γενικά οι διαδικασίες αυτο-ίασης σε ευφυή συστήματα δεν πρέπει μόνο να αντικαθιστούν τον οποιοδήποτε μηχανισμό παθητικής προστασίας αλλά να οδηγούν σε δομές οι οποίες είναι σε θέση να αισθανθούν την εσωτερική κατάσταση του συστήματος για την παρακολούθηση της ευρωστίας του, ανά πάσα στιγμή και σε οποιοδήποτε σημείο του, ώστε να ανταποκριθεί κατάλληλα στην βλάβη και στην ενεργοποίηση της επισκευής με σκοπό να ικανοποιήσει τις αρχικές λειτουργικές του απαιτήσεις.

Προκειμένου ένα ευφυές σύστημα να εκτελέσει σωστά την διαδικασία αυτή, πρέπει να υπάρχουν ενσωματωμένοι ή τοποθετημένοι στην επιφάνεια, ένας ενεργοποιητής και αισθητήρια στοιχεία (αισθητήρες), οι οποίοι προσφέρουν την ικανότητα της παρακολούθησης της υγείας in situ, δηλαδή σε πραγματικό χρόνο, με την μέτρηση φυσικών ποσοτήτων όπως η δόνηση, η διαπερατότητα, η ακουστική εκπομπή, η αντίσταση, αλλαγές στο pH, η ροή ρεύματος, κλπ., τα οποία είναι χαρακτηριστικά για την υγεία του συστήματος (K. A. Williams, Dreyer, & Bielawski, 2008).

25

1.4 Μηχανισμός της διαδικασίας της αυτο-ίασης

Η επισκευή ενός συστήματος μπορεί να είναι είτε αυτόνομη, είτε με κάποιο εξωτερικό ερέθισμα, όπως για παράδειγμα η θέρμανση, όμως και οι δύο μέθοδοι ενεργοποιούνται από την βλάβη στο σύστημα. Βάσει, πάλι, των βιολογικών συστημάτων, στα οποία υπάρχει μια αφθονία αυτο-ιάσιμων συστημάτων, σχεδιάστηκε και ο μηχανισμός λειτουργίας των σύνθετων ευφυών υλικών.

Στους βιολογικούς οργανισμούς, η αρχική αντίδραση ενεργοποιείται κατά τον τραυματισμό. Η απόκριση του οργανισμού έρχεται σε τρία στάδια:

- 1. Φλεγμονώδη απόκριση (άμεση)
- 2. Πολλαπλασιασμός κυττάρων (δευτεροβάθμια)
- 3. Αναδιαμόρφωση του τραύματος (μακροπρόθεσμα)

Τα συνθετικά συστήματα ακολουθούν κι αυτά την τακτική αυτή με μια πιο απλοϊκή και ταχύτερη μέθοδο. Αρχικά, γίνεται η ενεργοποίηση της διαδικασίας, μέσω του ενεργοποιητή, η οποία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την έναρξη της βλάβης. Η δεύτερη απόκριση είναι η μεταφορά των υλικών στην περιοχή της βλάβης ή ρωγμής σε σχετικά ταχύ ρυθμό. Τέλος, ανάλογη της αναδιαμόρφωσης του τραύματος, είναι η διαδικασία της χημικής επισκευής, σε χρονική διάρκεια εξαρτώμενη από τον μηχανισμό επούλωσης που χρησιμοποιείται, για παράδειγμα πολυμερισμός, εμπλοκή, αναστρεψιμότητα, κτλ. Η κινητική του συστήματος απεικονίζεται σχηματικά στην εικόνα 1.

Η αποτελεσματικότητα της θεραπείας υπολογίζεται από το υπόλοιπο του ποσοστού της βλάβης προς το ρυθμό επούλωσης. Το ποσοστό της βλάβης ενός υλικού εξαρτάται από εξωτερικούς παράγοντες όπως η συχνότητα φόρτισης του, ο ρυθμός μεταβολής της έντασης, και το εύρος της τάσης. Ωστόσο ο ρυθμός επούλωσης μπορεί να προσαρμοστεί ή να συντονιστεί με συγκεκριμένες διαδικασίες όπως για παράδειγμα, μεταβάλλοντας την κινητική της αντίδρασης μέσω των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων ή της μεταβολής της βλάβης (Blaiszik et al., 2010).



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αυτο-ίασης σε βιολογικά αλλά και συνθετικά συστήματα (Coyle et al., 2004).

1.5 Αρχικά αυτο-ιάσιμα (self-healing) υλικά

Παρότι η τεχνολογία των αυτο-ιάσιμων υλικών φαίνεται νέα, το πρώτο υλικό δημιουργήθηκε αρκετά χρόνια πριν. Πρόκειται για ένα δοκίμιο τσιμέντου, το οποίο περιείχε γυάλινους σωλήνες γεμισμένους με μια κυανό-ακρυλική ρητίνη. Όταν σχηματίστηκαν ρωγμές, επήλθε ρήξη σε μερικές από τις ενσωματωμένες σωληνώσεις με αποτέλεσμα η ρητίνη να απλωθεί όπου υπήρχε κενό και λόγω της επαφής της με τον αέρα άρχισε να σκληραίνει (πολυμερισμός) ώστε τελικά να υπάρξει αποκατάσταση των ζημιών. Το σύστημα αυτό ήταν εντελώς αυτόνομο (C. Dry, 1994).

Η φιλοσοφία αυτή επεκτάθηκε και στα πολυμερή σε σύντομο χρονικό διάστημα. Συγκεκριμένα, κατασκευάστηκε το πρώτο αυτο-ιάσιμο σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας ενισχυμένο με ίνες γυαλιού, διαμέτρου ενός χιλιοστού περίπου, γεμισμένες με ρητίνη ενώ στην συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες μετά την επούλωση και σε διάφορα μεγέθη ινών, διαφορετικού ύψους και ανάλογα με τον τύπο ρητίνης που περιείχαν (C. Dry, 1996).

1.6 Αυτο-ιάσιμα (Self-healing) πολυμερικά υλικά

Ανάμεσα σε όλες τις κατηγορίες των υλικών, η δυνατότητα αυτο-ίασης πολυμερικών υλικών είναι ίσως η σημαντικότερη, καθώς η δομή τους προσφέρει περισσότερες δυνατότητες ανάπτυξης. Τα συγκεκριμένα υλικά εμφανίζουν μεγαλύτερη μοριακή κινητικότητα από οποιοδήποτε υλικό (Trask, Williams, & Bond, 2007).

Ανάλογα με τον μέθοδο ίασης που τα χαρακτηρίζει χωρίζονται αρχικά σε 2 μεγάλες κατηγορίες: τα πολυμερή με εγγενείς ιδιότητες αυτο-ίασης και τα πολυμερή στα οποία εισέρχονται εξωγενείς παράγοντες. Οι εξωγενείς τεχνικές χωρίζονται σε άλλες δύο υποκατηγορίες: τα συστήματα που βασίζονται σε δίκτυα και τα συστήματα που βασίζονται σε μίκρο-κάψουλες, όπου είναι και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής. Κάθε προσέγγιση διαφέρει στον μηχανισμό που χρησιμοποιείται για την απομόνωση της θεραπευτικής λειτουργίας μέχρι να προκληθεί η βλάβη (εικόνα 2)(Υ. C. Yuan, Yin, Rong, & Zhang, 2008).

Τα συστήματα που βασίζονται στην ενσωμάτωση μικρο-καψουλών, περιέχουν τον παράγοντα ίασης σε ξεχωριστές και διακριτές κάψουλες από μικρο- έως νανο- διαστάσεις. Μόλις οι κάψουλες θραυτούν από τη βλάβη, την ρωγμή δηλαδή, ενεργοποιείται ο μηχανισμός αυτο-ίασης μέσω της απελευθέρωσης, έγχυσης και αντίδρασης του παράγοντα επούλωσης στην περιοχή της βλάβης. Στην κατηγορία αυτή, υπάρχει μια και μοναδική ίαση καθώς μετά την απελευθέρωση ο τοπικός παράγοντας έχει εξαντληθεί.

Στα συστήματα που έχουν ενσωματωμένα δίκτυα στο εσωτερικό τους, ο θεραπευτικός παράγοντας βρίσκεται απομονωμένος σε δίκτυα με τη μορφή τριχοειδών αγγείων ή κοίλων καναλιών, τα οποία μπορούν να διασυνδεθούν είτε μονοδιάστατα (1D), είτε σε δύο διαστάσεις (2D), είτε ακόμη και σε τρείς διαστάσεις (3D). Αφού το αγγειακό σύστημα έχει υποστεί βλάβη και η πρώτη μεταφορά του παράγοντα ίασης έχει ολοκληρωθεί, το δίκτυο μπορεί να ξαναγεμίσει από μια εξωτερική πηγή ή από ένα άλλο άθικτο αλλά συνδεδεμένο δίκτυο της περιοχής. Αυτή η επαναπληρωματική ιδιότητα καθιστά τη μέθοδο αυτή ικανή για πολλαπλές τοπικές επουλώσεις.

Στην κατηγορία των πολυμερών με εγγενείς ιδιότητες αυτο-ίασης, δεν υπάρχει θεραπευτικός παράγοντας αλλά τα ίδια τα πολυμερή διαθέτουν μια «κρυμμένη» ικανότητα αυτο-ίασης η οποία ενεργοποιείται από την πρόκληση βλάβης ή από ένα εξωτερικό ερέθισμα. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στην κινητικότητα και εμπλοκή των αλυσίδων ενός

μακρομορίου, στους αναστρέψιμους πολυμερισμούς, την τήξη των θερμοπλαστικών πολυμερών, τους δεσμούς υδρογόνου και σε ιοντικές αλληλεπιδράσεις. Λόγω του ότι κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες, είναι δυνατή η πολλαπλή επούλωση των υλικών (Bekas, Tsirka, Baltzis, & Paipetis, 2016; Mercy & Prakash, 2016).



Εικόνα 2. Απεικόνιση των τριών μεθόδων αυτο-ίασης σε πολυμερή. Αριστερά η μέθοδος με μικροκάψουλες, στη μέση η μέθοδος με δίκτυα και δεζιά η τεχνική των πολυμερών με εγγενείς ιδιότητες (Blaiszik et al., 2010).

2 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΥΤΟ-ΙΑΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΔΙΚΤΥΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΕΓΓΕΝΕΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

2.1 Μέθοδος αυτο-ίασης με ενσωμάτωση δικτύων

Παρόμοια με τα αιμοφόρα αγγεία στην βιολογία, τα αυτο-ιάσιμα υλικά με τη μέθοδο των δικτύων, έχουν απομονωμένο τον παράγοντα ίασης σε ένα δίκτυο με τη μορφή αγγείων ή κοίλων καναλιών τα οποία μπορούν να διασυνδεθούν μονοδιάστατα (1D), διδιάστατα (2D) ή τρισδιάστατα (3D) μέχρι να προκληθεί βλάβη (εικόνα 3) (Norris, Bond, & Trask, 2011). Με την πρώτη καταστροφή του συστήματος, πραγματοποιείται η πρώτη μεταφορά παράγοντα ίασης. Το δίκτυο όμως μπορεί να ξαναγεμίσει από κάποια εξωτερική πηγή ή από ένα άθικτο αλλά συνδεδεμένο κανάλι του αγγειακού συστήματος. Η ικανότητα αυτή επιτρέπει στο υλικό πολλαπλές τοπικές επουλώσεις (Huang, Kim, Ding, Jayaraman, & Ugaz, 2013).

2.1.1 Σχεδιασμός υλικού

Υπάρχουν δύο τεχνικές σχεδιασμού και συναρμολόγησης της κατασκευής των δικτύων σε ένα δοκίμιο:

- Χρησιμοποίηση κενών ινών υάλου ως κανάλια, οι οποίες γεμίζονται με τον κατάλληλο παράγοντα ίασης. Είναι μια εύκολη τεχνική καθώς χρησιμοποιούνται οι ήδη υπάρχουσες τεχνικές σχεδιασμού ινών υάλου οι οποίες είναι συμβατές με πολλές πολυμερικές μήτρες και δεν αντιδρούν με πολλούς γνωστούς παράγοντες ίασης όπως για παράδειγμα οι εποξικές ρητίνες και τα κυανοακρυλικά. Αν και η τεχνική προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα όσον αφορά την πρακτικότητα, περιορίζεται σε συνδεσιμότητα 1D.
- Πολλαπλά σημεία σύνδεσης στο δίκτυο. Με αυτή την τεχνική αυξάνεται η αξιοπιστία σχετικά με το μπλοκάρισμα των καναλιών, αλλά και επιτρέπεται η ευκολότερη αναπλήρωση του δικτύου μετά την εξάντληση. Η κατασκευή του γίνεται με την τοποθέτηση ενός ικριώματος το οποίο μετά την στερεοποίηση απομακρύνεται αφήνοντας ενσωματωμένο ένα κοίλο δίκτυο στην πολυμερική μήτρα. Υπάρχει πλήρης έλεγχος στο σχήμα του δικτύου και στην συνδεσιμότητα αλλά περιορισμός στην επιλογή υλικών μήτρας και ικριώματος (Toohey, Sottos, Lewis, Moore, & White, 2007).



Εικόνα 3 Απεικόνιση συνδεσιμότητας δικτύων (αριστερά) και μηχανισμός αυτο-ίασης (δεζιά). (Blaiszik et al., 2010)

2.1.2 *1-D* Δίκτυα

Οι αρχικές έρευνες για τα συστήματα αυτο-ίασης με ενσωμάτωση δικτύων έγιναν σε 1-D διάσταση. Εξετάστηκε ποιοτικά η ικανότητα επούλωσης συνθέτων υλικών με αγωγούς γυαλιού διαμέτρου της τάξεως των χιλιοστών, οι οποίοι ήταν ήδη γεμισμένοι με κυανοακρυλικό αιθέρα (C. Dry, 1996; C. M. Dry & Sottos, 1993). Έγινε, επίσης, έρευνα για τη χρήση σωλήνων κατασκευασμένων από αρκετά διαφορετικά υλικά για την αξιολόγηση της καταλληλόλητας τους, για την ενσωμάτωση τους, σε ενισχυμένο σύνθετο υλικό με ίνες και μήτρας βινυλικού εστέρα και εποξικής ρητίνης (Motuku, Vaidya, & Janowski, 1999).

Επίσης, εμπορικά διαθέσιμες ήταν αργότερα κενές ίνες γυαλιού με διάμετρο 15μm οι οποίες οργανώθηκαν και σε μονοδιεύθυντα φύλλα (UD) για την κατασκευή σύνθετων υλικών. Οι ίνες ήταν γεμισμένες με διάφορα κατάλληλα υγρά, με χρήση κενού, ενώ η απελευθέρωση του υγρού και η μεταφορά του στα σημεία με βλάβη, παρατηρήθηκε με υπερηχογράφημα και ακτίνες-X (Bleay, Loader, Hawyes, Humberstone, & Curtis, 2001).

Ακόμη, μελετήθηκαν κενές ίνες γυαλιού διαμέτρου 60 μm για πιο αποτελεσματική πλήρωση υγρού και τοποθέτηση τους τόσο σε φύλλα όσο και σε ένα υβριδικό σύνθετο. Δοκιμάστηκε επίσης ένα σύστημα εποξικής ρητίνης δυο συστατικών απ' όπου οι παράγοντες ίασης

απορροφούνταν σε ξεχωριστά στρώματα πανιών σε ορθογώνιο μοτίβο (J. W C Pang & Bond, 2005; Jody W.C. Pang & Bond, 2005).

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί μια πρόσφατη έρευνα, στην οποία ως παράγοντας ίασης χρησιμοποιήθηκε νανοτροποποιημένη εποξική ρητίνη σε αγωγούς με μονοδιάστατη συνδεσιμότητα. Ως αποτέλεσμα είχε, ικανότητα αυτο-ίασης μετά από δοκιμές με διαφορετικά ποσοστά τροποποίησης, έως 190% (Bekas, Baltzis, & Paipetis, 2017).

2.1.3 2-D και 3-D δίκτυα

Τα δίκτυα με δύο ή τρείς διαστάσεις είναι εμπνευσμένα από το κυκλοφορικό σύστημα ενός βιολογικού οργανισμού. Όπως σε έναν ζωντανό οργανισμό το κυκλοφορικό σύστημα «απλώνεται» σε όλο το σώμα, έτσι και τα δίκτυα στα υλικά πρέπει να καλύπτουν όλο το δοκίμιο για την πλήρη αποκατάσταση του (H. R. Williams, Trask, Knights, Williams, & Bond, 2008). Δίκτυα με 2D διαστάσεις πρέπει να ενσωματώνονται ιδανικά στη διεπιφάνεια μεταξύ των στρώσεων ώστε να μειωθεί η πιθανότητα να υπάρχει υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων και συγκεκριμένα της μηχανικής αντοχής, διατηρώντας παράλληλα έναν αυξημένο βαθμό συνδεσιμότητας (K.-M. Wang, Lorente, & Bejan, 2006).

Επίσης, σχεδιάστηκε ένα διασυνδεδεμένο δίκτυο 2D για τη βελτιστοποίηση της κάλυψης της μήτρας, τη δύναμη για την άντληση ρευστού που απαιτείται και την αξιοπιστία, μέσα από επιλογές σε διαμέτρους του καναλιού, το σχήμα του δικτύου και τη διασύνδεση του δικτύου (H. R. Williams, Trask, & Bond, 2008). Ακόμα, κατασκευάστηκε δίκτυο 2D μέσα σε πολυστρωματικά σύνθετα υλικά τύπου «sandwich». Συναρμολογήθηκε ένα ιεραρχικό δίκτυο το οποίο περιείχε τα δυο συστατικά ενός εποξικού συστήματος, δηλαδή σωληνώσεις πολυβίνυλο-χλωριδίου να δρουν ως τα κύρια αγγεία στο μέσο του υλικού και μικρότερα κανάλια διάτρητα στα κύρια, με σκοπό την επέκταση τους (H. R. Williams, Trask, & Bond, 2007).

Τέλος, δημιουργήθηκε ένα σύστημα μοντελοποίησης και βελτιστοποίησης για τον σχεδιασμό 3D δικτύων βασιζόμενο σε γενετικούς αλγόριθμους, χρησιμοποιώντας διάφορες ιδιότητες του δικτύου όπως η αξιοπιστία, η διάμετρος του καναλιού και ο όγκος του δικτύου (Aragon, Wayer, Geubelle, Goldberg, & White, 2008).
2.2 Μέθοδος αυτο-ίασης πολυμερών με εγγενείς ιδιότητες

Πρόσφατα, ανακαλύφθηκε, η σύνθεση «έξυπνων» πολυμερών τα οποία έχουν την αξιοσημείωτη, βιο-εμπνευσμένη ικανότητα, να ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες, μετά από κάποια βλάβη, ολοκληρωτικά και ιδανικά, χωρίς εξωτερική παρέμβαση (White et al., 2001). Αυτά τα πολυμερή αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες αυτο-ιάσιμων υλικών, τα εγγενή ή επαναμορφοποιήσιμα ιάσιμα πολυμερή. Σ' αυτήν την περίπτωση, η επισκευή επιτυγχάνεται μέσω της εγγενούς αναστρεψιμότητας της συγκόλλησης της μήτρας η οποία δρα ως παράγοντας ίασης (εικόνα 4) (Chen et al., 2002).



Εικόνα 4. Απεικόνιση διαδικασίας αυτο-ίασης σε αυτο-ιάσιμα πολυμερικά υλικά με εγγενείς ιδιότητες (Blaiszik et al., 2010)

2.2.1 Κύκλος σχεδιασμού υλικών

Ο κύκλος σχεδιασμού των εγγενώς αυτο-ιάσιμων υλικών είναι λιγότερο περίπλοκος από εκείνους των δικτύων και των μικρο-καψουλών. Στα εγγενή συστήματα, η μήτρα είναι εγγενώς αυτο-ιάσιμη ενώ δεν απαιτείται επιπλέον παγίδευση παράγοντα ίασης. Έτσι, αποφεύγονται πολλά από τα προβλήματα, όπως της ενσωμάτωσης ή της συμβατότητας του παράγοντα ίασης, που μπορεί να προκύψει στα δίκτυα ή στις μικρο-κάψουλες. Ωστόσο τα υλικά αυτά θα πρέπει να πληρούν τις επιθυμητές μηχανικές, χημικές και οπτικές ιδιότητες που χρειάζονται οι εφαρμογές (Wu, Meure, & Solomon, 2008).

2.2.2 Αυτο-ιάσιμα πολυμερή βασιζόμενα σε αναστρέψιμες αντιδράσεις

Τα αυτο-ιάσιμα πολυμερικά υλικά τα οποία βασίζονται σε αναστρέψιμες αντιδράσεις, περιλαμβάνουν συστατικά τα οποία μπορούν να μετατραπούν, αναστρέψιμα, από την μονομερική στην πολυμερική διασταυρωμένη φάση, με την βοήθεια εξωτερικής ενέργειας. Γενικά, στην τεχνική αυτή, ένα κατεστραμμένο πολυμερές υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασια ή έντονη ακτινοβόληση προκαλώντας έτσι αυξημένη κινητικότητα στην περιοχή όπου υπάρχει βλάβη, η οποία οδηγεί σε αναμόρφωση των δεσμών και αναδιαμόρφωση του πολυμερούς. Το πιο διαδεδομένο σύστημα για τα επανεπισκευάσιμα αυτο-ιάσιμα πολυμερή βασίζεται στις αντιδράσεις Diels-Alder (DA) και retro-Diels-Alder (rDA) (Chen et al., 2003; Park et al., 2008; Plaisted & Nemat-Nasser, 2007).

2.2.3 Αυτο-ίαση από διάσπαρτα θερμοπλαστικά πολυμερή

Η αυτο-ίαση μπορεί να επιτευχθεί και σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή με την ενσωμάτωση ενός τηκόμενου θερμοπλαστικού πρόσθετου. Η ίαση πραγματοποιείται με την τήξη και έπειτα την διασπορά, του θερμοπλαστικού υλικού στην περιοχή της ρωγμής και γεμίζοντας την, συμπλέκεται και γίνεται «ένα σώμα» με την μήτρα (Hayes, Jones, Marshiya, & Zhang, 2007; Hayes, Zhang, Branthwaite, & Jones, 2007). Ένα παράδειγμα είναι η κατασκευή μιας θερμικά επανεπισκευάσιμης θερμοσκληρυνόμενης εποξικής ρητίνης με τη διασπορά πολύ(καπρολακτόνης) σε εποξική μήτρα. Κατά τη θέρμανση η καπρολακτόνη τήκεται και υπόκειται σε μια ογκομετρική θερμική διαστολή, ώστε καθώς ρέει να «γεμίσει» τη ρωγμή (Luo et al., 2009).

2.2.4 Ιονομερικά αυτο-ιάσιμα υλικά

Τα ιονομερικά συμπολυμερή, είναι μια κατηγορία πολυμερικών υλικών με ιονικά τμήματα, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν συμπλέγματα που δρουν αναστρέψιμα ως σταυροδεσμοί. Τα συμπλέγματα αυτά μπορούν να ενεργοποιηθούν από εξωτερικά ερεθίσματα όπως η θερμοκρασία ή η υπεριώδης ακτινοβολία (UV). Καθώς ο σχηματισμός των συμπλεγμάτων είναι αναστρέψιμος, υπάρχει η δυνατότητα ίασης σε πολλά σημεία του δοκιμίου. Αρχικά, διεξάχθηκε βαλλιστική δοκιμή σε πολύ(αιθυλένο-co-μεθακρυλικό οξύ) συμπολυμερές με ιονικά τμήματα, όπου και παρατηρήθηκε παραγωγή θερμότητας (Kalista & Ward, 2007; Kalista, Ward, & Oyetunji, 2007). Αυτό ήταν και το έναυσμα για την μελέτη και εξέλιξη της τεχνολογίας αυτής (Russell J. Varley & van der Zwaag, 2008; Russell John Varley & Van der Zwaag, 2008).

2.2.5 Υπέρμοριακα αυτο-ιάσιμα υλικά

Τα πολυμερή μπορούν να σχεδιαστούν είτε με ισχυρά τελικά άκρα ή/και να υπάρχουν σ' αυτά πλευρικές ομάδες. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω πολλαπλών συμπληρωματικών, όπως αναστρέψιμους δεσμούς υδρογόνου, με αποτέλεσμα ένα αυτο-ιάσιμο ελαστομερές πολυμερές. Η ίαση επιτυγχάνεται εφ' όσον τα κομμάτια του υλικού επανέρχονται σε στενή επαφή (λόγω της φύσης του) κι έτσι επιτρέπεται η αναμόρφωση των δεσμών υδρογόνου (Cordier, Tournilhac, Soulié-Ziakovic, & Leibler, 2008; Montarnal, Tournilhac, Hidalgo, Couturier, & Leibler, 2009).

2.2.6 Αυτο-ίαση μέσω μοριακής διάχυσης

Μια εναλλακτική μέθοδος για την επίτευξη εγγενούς αυτο-ίασης είναι η μοριακή διάχυση. Το φαινόμενο της ίασης στα υλικά αυτά, εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία και πραγματοποιείται μέσω εγκλεισμού σε κενό, με αλληλεπίδραση της επιφάνειας και μοριακή εμπλοκή μεταξύ των κατεστραμμένων επιφανειών (McGarel & Wool, 1987; O'Connor & Wool, 1980; Wool & O'Connor, 1981). Εκτός από την επούλωση βλάβης, η μοριακή διάχυση μπορεί να αναστείλει και την διάβρωση (Yabuki & Kaneda, 2009; Yabuki, Yamagami, & Noishiki, 2007).

3 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΥΤΟ-ΙΑΣΗΣ ΜΕ ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΜΙΚΡΟΚΑΨΟΥΛΩΝ

Η ενσωμάτωση μικρο-καψουλών σε υλικά αποτελεί τον τρίτο και τελευταίο τρόπο κατασκευής αυτό-ιάσιμων πολυμερικών υλικών. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην απομόνωση ενός παράγοντα ίασης μέσα σε μια διακριτή μικρο-κάψουλα μέχρι την ρήξη της από την δημιουργία ρωγμής, ή βλάβης γενικά, έως την απελευθέρωση και μεταφορά του θεραπευτικού παράγοντα στο σημείο της βλάβης, με σκοπό την ενεργοποίηση του μηχανισμού ίασης.

3.1 Τεχνικές ενθυλάκωσης

Για την παρασκευή των μικρο-καψουλών έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, όπως η επικάλυψη, ξήρανση με ψεκασμό, φυγοκεντρική εξέλαση και μέθοδοι γαλακτώματος (Esser-Kahn, Odom, Sottos, White, & Moore, 2011). Στην παρούσα έρευνα επικεντρωνόμαστε στην αναφορά και επεξήγηση των μεθόδων που χρησιμοποιούν γαλακτώματα και απεικονίζονται περιληπτικά στην εικόνα 5.

Κάθε μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα της για συγκεκριμένες εφαρμογές, οι οποίες εξαρτώνται από μια ποικιλία χαρακτηριστικών της κάψουλας (Πίνακας 1). Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι το πάχος και η διαπερατότητα του τοιχώματος, η χημική σύνθεση και η μηχανική ακεραιότητα του κελύφους και το μέγεθος της κάψουλας. Επίσης, για την επιλογή της μεθόδου σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η ικανότητα εγκλεισμού συγκεκριμένων υλικών μέσα στην κάψουλα, εάν δηλαδή ο πυρήνας είναι υδατικός, οργανικός ή ανόργανος. Το υλικό του πυρήνα και η μέθοδος παρασκευής επηρεάζουν επίσης το σχήμα των καψουλών, κατά πόσο δηλαδή θα είναι σφαιρικές ή ελλειψοειδής (Esser-Kahn et al., 2011; Haase, Grigoriev, Möhwald, & Shchukin, 2012; Hondred, Salat, Mangler, & Kessler, 2014). Το τελικό σχήμα μιας κάψουλας επηρεάζεται και είναι αποτέλεσμα του σχήματος του σταγονιδίου του πρόδρομου υγρού στο γαλάκτωμα, το οποίο κι αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από το ιζώδες και την επιφανειακή τάση του υγρού και την επιλογή των τασιενεργών που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση των σταγονιδίων.

37

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Πολυμερισμός γαλακτώματος		 Δύσκολη ενθυλάκωση
		υδατικού πυρήνα
	 Τοίχωμα υψηλής αντοχής 	 Μη επαναφορτίσιμες
	 Μεγάλο εύρος σύνθεσης 	 Συγκεκριμένα
	 Λεπτό τοίχωμα 	επιφανειοδραστικά και
	 Στενή κατανομή μεγέθους 	πολυμερισμός
		 Συχνά μεγάλη κατανομή
		μεγέθους
Στρώση-στρώση	 Συμβατή με υδατικά ή οργανικά 	
	υλικά πυρήνα	 Δύσκολη κατασκευή
	 Εύκολη ενσωμάτωση 	 Συχνά φτωχή δομική
	 Εισαγωγή του υλικού του πυρήνα 	ακεραιότητα
	μετά την κατασκευή των	 Δυσκολία ξηρής
	καψουλών	απομόνωσης
	 Μικρή κατανομή μεγέθους εάν τα 	 Μερικοί πυρήνες απαιτούν
	σωματίδια που δημιουργούν τον	ισχυρά οξέα για την
	πυρήνα έχουν ομοιόμορφο	παρασκευή τους
	μέγεθος	
Συσσωμάτωση	 Εύκολη χρήση σε εφαρμογές 	 Χρήση υδροφοβικών
	χρόνο-αποδέσμευσης ή θερμικής	πυρήνων μόνο
	αποδέσμευσης	 Τοίχωμα χαμηλής αντοχής
	 Εύκολη κατασκευή 	 Μη επαναφορτώσιμες
Fromsowic		 Περιορισμένες δυνατότητες
		ενεργοποίησης
διανωρισμός	 Αρισιμοποιηση πολυμερων πλούσιων σε άνθρανα 	 Μη επαναφορτίσιμες
οάσεων		 Υδρόφοβοι πυρήνες
φισεων	 τοανική εφαρμογή σε θερμικές 	 Περιορισμένοι συνδυασμοί
	απενευσερωσεις	πυρήνα-τοιχώματος

Πίνακας 1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεσσάρων τεχνικών ενθυλάκωσης.

Οι πολυμερισμοί γαλακτώματος όλων των μορφών είναι τεχνικές αυτο-συναρμολόγησης, σχηματίζουν, δηλαδή, ή ομοιοπολικούς δεσμούς ή τα πολυμερή καθιζάνουν από το διάλυμα. Σε όλες τις περιπτώσεις τα υλικά του τοιχώματος οδηγούνται σε οργανικό/υδατικό περιβάλλον το οποίο επιτρέπει τον σχηματισμό του τοιχώματος της κάψουλας (Whitesides, 2002; Zubarev, Prable, & Samuel, 1999).



Εικόνα 5. Σχηματική σύνοψη των τεσσάρων τεχνικών ενθυλάκωσης [46].

3.1.1 Ενθυλάκωση μέσω πολυμερισμού γαλακτώματος

Πολλές από τις κάψουλες παρασκευάζονται μέσω του πολυμερισμού μονομερών μονάδων στην υδατική/οργανική διεπιφάνεια των σταγονιδίων μέσα στο γαλάκτωμα. Τα γαλακτώματα ελαίου σε νερό ή νερού σε έλαιο παράγονται τυπικά με έντονη ανάδευση ή με κατεργασία με υπέρηχους (sonication) ενός διφασικού υγρού. Η ανάδευση ή η κατεργασία με υπέρηχους δημιουργεί σταγονίδια τα οποία είναι και αυτά που γίνονται ο πυρήνας των καψουλών (Higuchi, 1963). Ο σχηματισμός ενός πολυμερούς στην διεπιφάνεια υδατικής/οργανικής φάσης δημιουργεί το τοίχωμα της κάψουλας που περιβάλλει το σταγονίδιο. Τα πολυμερή μπορούν να σχηματιστούν από αντιδράσεις συμπύκνωσης, όπως η αντίδραση αμινών με αλδεΰδες, χλωρίδια οξέων ή ισοκυανικά ή in situ αντιδράσεις πολυμερισμού των μονομερών όπως τα παράγωγα στυρενίου (Mechanics & Engineering, 2003; Sánchez-Silva et al., 2010; You, Wang, Zhang, Zhang, & Wang, 2011). Αν και οι κάψουλες αυτές δεν είναι «επαναφορτιζόμενες», δηλαδή εάν σπάσουν μετά την απελευθέρωση του υλικού του πυρήνα δεν γίνεται να ξαναδημιουργηθούν, αυτό μπορεί να επιτευχθεί εάν το τοίχωμα είναι αρκετά διαπερατό για την απελευθέρωση και την επαναπλήρωση (Xiao, Yuan, Rong, & Zhang, 2009).

Η σταθερότητα των γαλακτωμάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αναμιξιμότητα των οργανικών και υδατικών υλικών αλλά και από την επιφανειακή τάση του υγρού του πυρήνα. Όταν η σταθερότητα είναι προβληματική στους πολυμερισμούς γαλακτώματος, τα γαλακτώματα τύπου «Pickering» είναι συχνά χρήσιμα για την παρασκευή της κάψουλας. Τα γαλακτώματα τύπου «Pickering» είναι ενισχυμένα με σταθερά σωματίδια, γαλακτώματα, που λόγω αυτής της ενίσχυσης είναι πιο σταθερά και δημιουργούν λιγότερο αφρό από τα επιφανειοδραστικά σταθεροποιημένα γαλακτώματα, πράγμα που τα καθιστά ελκυστικά για το σχηματισμό μικρο-κάψουλας με οργανική υφή (J. Li, Hitchcock, & Stöver, 2010; Spencer, 2001). Επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση οργανικών/ανόργανων υβριδικών καψουλών στις οποίες τα νανοσωματίδια ενσωματώνονται στο πολυμερικό τοίχωμα της κάψουλας (Bon & Chen, 2007; O'Sullivan, Zhang, & Vincent, 2009). Τέλος, στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η τεχνική αυτή αναδεικνύεται για βιομηχανική, μαζική παραγωγή.

3.1.2 Ενθυλάκωση μέσω της τεχνικής «στρώση-στρώση»

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή μιας μεγάλης ποικιλίας υλικών για μικρο-κάψουλες (Angelatos, Radt, & Caruso, 2005; F. Caruso, 1998; Donath, Sukhorukov, Caruso, Davis, & Möhwald, 1998; Katagiri, Matsuda, & Caruso, 2006; O'Sullivan et al., 2009). Αρχικά, σωματίδια οξειδίων των μετάλλων αιωρούνται σε ένα υδατικό διάλυμα. Στη συνέχεια, σταδιακά, πολυηλεκτρολύτες αρνητικά και θετικά φορτισμένοι, αποτίθενται στα σωματίδια που αιωρούνται, σχηματίζοντας στρώσεις πολυμερών οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Αφού η διαδικασία αυτή ολοκληρωθεί, χρησιμοποιείται συνήθως ένα οξύ για την απομάκρυνση του οξειδίου του μετάλλου που βρίσκεται στον πυρήνα, αφήνοντας έτσι μια κενή και ημιπερατή μικρο-κάψουλα. Σε πιο πρόσφατες μελέτες έχουν ανακαλυφθεί και χρησιμοποιηθεί πιο ήπια υλικά ως πυρήνα, όπως το ανθρακικό ασβέστιο το οποίο απομακρύνεται με αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό (EDTA), σωματίδια πολυστυρενίου με απομάκρυνση με τη χρήση τετραυδροφουρανίου (THF) κλπ (De Geest et al., 2008).

Λόγω της υψηλής διαπερατότητας του τοιχώματος της κάψουλας που δημιουργείται, ο πυρήνας έχει την ικανότητα να αλλαχθεί πολύ εύκολα με κάποιο άλλο εξωτερικό υλικό κι

40

έτσι να υπάρχει μεγάλη ποικιλία στα υλικά που μπορούν να εισαχθούν, μετά την παρασκευή της κάψουλας. Μετά την απομόνωση σε στερεά κατάσταση, οι κάψουλες συχνά μοιάζουν με ξεφούσκωτα μπαλόνια λόγω της ασθενούς δομικής ακεραιότητας του τοιχώματος. Για την βελτίωση της ακεραιότητας του τοιχώματος, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η ενσωμάτωση σταυροδεσμών μεταξύ των στρωμάτων όπως τα αζίδια έχει θετικό αποτέλεσμα, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζεται και η αντίσταση στην αλλαγή του μεγέθους και το σχήμα, ανάλογα με τις μεταβολές των διαλυτών ή του pH σε υδατικά διαλύματα (Kinnane, Such, & Caruso, 2011; Pastoriza-Santos, Schöler, & Caruso, 2001). Η προετοιμασία καψουλών που είναι σταθερές μετά την ξήρανση, δηλαδή δεν ξεφουσκώνουν, είναι μια πρόκληση η οποία ξεπεράστηκε πρόσφατα, με την ενσωμάτωση ανόργανων νανοσωματιδίων ως πληρωτικά υλικά για την ενίσχυση των μαλακών τοιχωμάτων των καψουλών που παράχθηκαν με την τεχνική αυτή. Μελετήθηκε η ηλεκτρολυτική απόθεση νικελίου από ένα επιμεταλλωμένο διάλυμα οξικού νικελίου και έτσι δημιουργήθηκαν κάψουλες οι οποίες παρέμειναν άθικτες μετά την ξήρανση (Shchukln, Ustinovich, Sukhorukov, Möhwald, & Sviridov, 2005).

3.1.3 Ενθυλάκωση μέσω συσσωμάτωσης

Η παραγωγή μικρο-καψουλών και μικρο-σφαιρών (στερεά σωματίδια) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της συσσωμάτωσης, είναι μια κοινή μέθοδος σε υλικά για εφαρμογές σε τρόφιμα και αρώματα όπου στόχος είναι η χρονική απελευθέρωση ή η θερμική μεταφορά του υλικού. Η συνδυασμένη συσσωμάτωση περιλαμβάνει την εξουδετέρωση δυο αντίθετα φορτισμένων πολυμερών σε υδατικό διάλυμα, σχηματίζοντας έτσι ένα σύμπλεγμα εξουδετερωμένου πολυμερικού τοιχώματος (Leclercq, Harlander, & Reineccius, 2009). Η ελαιώδης φάση περιέχει ένα πολυμερές ενώ η υδατική φάση περιέχει ένα πολυμερές αντίθετου φορτίου. Η έλξη του ενός πολυμερούς από το άλλο έχει σαν αποτέλεσμα των σχηματισμό συσσωματωμάτων τα οποία μετακινούνται στην υδατική/οργανική μεσεπιφάνεια, σχηματίζοντας έτσι το τοίχωμα της κάψουλας (Yeo, Bella, Firestone, Langer, & Kohane, 2005).

3.1.4 Ενθυλάκωση μέσω εσωτερικού διαχωρισμού φάσεων

Η τέταρτη και τελευταία μέθοδος παρασκευής μικρο-καψουλών είναι ο ελεγχόμενος διαχωρισμός φάσεων ενός πολυμερούς μέσα στα σταγονίδια του γαλακτώματος. Στη μέθοδο αυτή ένα πολυμερές διαλύεται σε ένα μίγμα διαλύτη που περιέχει πτητικούς και μη πτητικούς διαλύτες. Τα σταγονίδια του προκύπτοντος διαλύματος εναιωρούνται σε ένα

41

υδατικό στρώμα το οποίο σταθεροποιείται με συνεχή ανάδευση και τη χρήση επιφανειοδραστικών. Καθώς ο πτητικός διαλύτης εξατμίζεται, το πολυμέρες αρχίζει να καθιζάνει και να μεταναστεύει προς την οργανική/υδατική μεσεπιφάνεια. Όταν ο διαλύτης έχει εξατμιστεί τελείως τα πολυμερή συνενώνονται για να σχηματίσουν το τοίχωμα. Ενώ η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για την παρασκευή μικρο-καψουλών και έχει αναδειχθεί για τοιχώματα πολυστυρενίου (PS), πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) και πολυτετραυδροφουρανίου (PTHF), δεν είναι εφικτή εάν το επιθυμητό πολυμερές είναι διαλυτό στον προορίζοντα πυρήνα του ή εάν το πολυμερές είναι αδιάλυτο στον πτητικό διαλύτη (Atkin, Davies, Hardy, & Vincent, 2004; Dowding, Atkin, Vincent, & Bouillot, 2004; Loxley & Vincent, 1998).

3.2 Κύκλος σχεδιασμού αυτο-ιάσιμων υλικών με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες

Ο σχεδιασμός των αυτο-ιάσιμων υλικών με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες μπορεί να χωριστεί σε πέντε στάδια (εικόνα 6):

- Ανάπτυξη
- Ενσωμάτωση
- Μηχανικός χαρακτηρισμός
- Ενεργοποίηση
- Αξιολόγηση της αυτο-ίασης

Η πρώτη πρόκληση είναι ο προσδιορισμός της βέλτιστης μεθόδου παγίδευσης του παράγοντα ίασης και του πολυμεριστή. Ο εγκλωβισμός του παράγοντα ίασης μπορεί να επιτευχθεί μέσω ενθυλάκωσης ή της μεθόδου με εσωτερικό διαχωρισμό φάσεων ανάλογα με το μηχανισμό. Τα κύρια ζητήματα για την παγίδευση είναι η διαλυτότητα, η αντιδραστικότητα, το ιξώδες, η αστάθεια και το pH του υλικού για να είναι απομονωμένο. Ιδανικά, ο πυρήνας είναι ελαιοδιαλυτός και δεν αντιδρά με το τοίχωμα, έχει χαμηλό ιξώδες και είναι μη πτητικός.



Εικόνα 6. Κύκλος σχεδιασμού αυτο-ιάσιμου υλικού με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες (Blaiszik et al., 2010).

Αφού επιτευχθεί η παγίδευση, το επόμενο στάδιο είναι η ενσωμάτωση. Οι διατμητικές τάσεις που αναπτύσσονται στις κάψουλες κατά την ανάμιξη, η θερμοκρασία επεξεργασίας, η δραστικότητα κάψουλας-μήτρας και η κλίμακα μεγέθους των καψουλών μπορεί να διαφέρουν. Οι κάψουλες που παράγονται μέσω in situ πολυμερισμού ουρίας-φορμαλδεΰδης (UF) (Blaiszik et al., 2009; Blaiszik, Sottos, & White, 2008; McIlroy et al., 2010; Mechanics & Engineering, 2003), μελαμίνης-φορμαλδεΰδης (MF) (H. P. Wang, Yuan, Rong, & Zhang, 2008; Yan Chao Yuan, Rong, & Zhang, 2008), μελαμίνης-ουρίας-φορμαλδεΰδης (MUF) (Liu, Sheng, Lee, & Kessler, 2009) και πολυουρεθάνης (PU) (Cho, Andersson, White, Sottos, & Braun, 2006), χρησιμοποιούνται σε αυτο-ιάσιμα υλικά, έγοντας αποδείξει την συνθήκες επεξεργασίας ικανότητα τους να επιβιώνουν στις κοινής μήτρας θερμοσκληρυνόμενης εποξικής ρητίνης και στις διαδικασίες παραγωγής σύνθετων υλικών, ενώ ταυτόχρονα παρασκευάζονται σε πολλές κλίμακες μεγέθους.

Μετά την ενσωμάτωση των καψουλών στο υλικό, μπορούν να χαρακτηριστούν οι μηχανικές ιδιότητες, ο μηχανισμός ενεργοποίησης και η ικανότητα αυτο-ίασης. Η αντοχή του δεσμού μεταξύ κάψουλας και μήτρας, το κλάσμα όγκου των καψουλών και η ακαμψία των καψουλών, είναι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις μηχανικές ιδιότητες ενός αυτο-ιάσιμου υλικού όπως η αντοχή σε θραύση και το μέτρο ελαστικότητας. Ο μηχανισμός ενεργοποίησης μπορεί να επιβεβαιωθεί με την παρατήρηση της ρήξης της κάψουλας και της απελευθέρωσης in situ, με παρατήρηση μετά την απελευθέρωση του υλικού του πυρήνα και μεταφορά του στην περιοχή της βλάβης, μέσω της οπτικής μικροσκοπίας εξετάζοντας ένα δοκίμιο με ρωγμή και παρατηρώντας τις σπασμένες μικροκάψουλες, μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) και ακόμη πιο αποτελεσματικά μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Η ικανότητα αυτο-ίασης μπορεί να αξιολογηθεί με διάφορες μεθόδους ανάλογα με την επιδιωκόμενη εφαρμογή. Για παράδειγμα, τα πολυμερή και τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται σε δομικές εφαρμογές αξιολογούνται συνήθως με μέτρηση της δυσθραυστότητας, της δυσκαμψίας ή άλλων μηχανικών ιδιοτήτων. Η απόδοση της ίασης εξαρτάται από τον όγκο της βλάβης, το ποσοστό της βλάβης, το ρυθμό επούλωσης, τη θερμοκρασία επούλωσης και την αντοχή του δεσμού μεταξύ της μήτρας και του υλικού επούλωσης. Άμεση απόδειξη της ίασης μπορεί επίσης, να παρατηρηθεί μετά την επούλωση με οπτική μικροσκοπία, φασματοσκοπία υπερύθρου ή ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

3.3 Μηχανισμός αυτό-ίασης σε συστήματα με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες

Τα αυτο-ιάσιμα υλικά με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες έχουν αναπτυχθεί για μερικά από τα πιο κοινά συνθετικά πολυμερή και ελαστομερή χρησιμοποιώντας μια ποικιλία συστημάτων παγίδευσης καψουλών. Κάθε σύστημα εγκλωβίζει ένα θεραπευτικό παράγοντα σε μια διακριτή μικρο-κάψουλα μέχρι να προκληθεί βλάβη και να γίνει η απελευθέρωση. Υπάρχουν τέσσερα συστήματα για την παγίδευση του θεραπευτικού παράγοντα και απεικονίζονται στην εικόνα 7.

Στην πρώτη κατηγορία (κάψουλα-καταλύτης), που απεικονίζεται στο πρώτο σχήμα της εικόνας, ο παράγοντας επούλωσης είναι ένα υγρό εγκλωβισμένο στις κάψουλες και ο πολυμεριστής είναι μια διεσπαρμένη φάση καταλύτη στη μήτρα. Ένα παράδειγμα του συστήματος αυτού είναι το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) με σύστημα καταλύτη πρώτης γενιάς Grubbs. Το σύστημα αυτό προχωρεί με βάση τον πολυμερισμό μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου (ROMP) του δικυκλοπενταδιενίου με καταλύτη Grubbs (White et al., 2001).



Εικόνα 7. Τα τέσσερα συστήματα παγίδευσης του παράγοντα ίασης και ο μηχανισμός ενεργοποίησης τους (Blaiszik et al., 2010).

Σε μια σειρά μελετών που έγιναν από τον Brown και τους συνεργάτες του περιγράφεται ο αυτόνομος μηχανισμός αυτο-ίασης όπου χρησιμοποιήθηκαν μικρο-κάψουλες ουρίαςφορμαλδεΰδης (UF) με ενθυλακωμένο δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) ως παράγοντα ίασης και καταλύτη Grubbs. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν υψηλή ικανότητα αυτο-ίασης, μεγάλη αντοχή σε κόπωση και μια σημαντική ημιστατική σκλήρυνση (Brown, Sottos, & White, 2002; Brown, White, & Sottos, 2004, 2005). Το σύστημα αυτό είχε ενσωματωθεί σε εποξικές μήτρες (Brown et al., 2002, 2004, 2005; Jones, Rule, Moore, Sottos, & White, 2007; Rule, Sottos, & White, 2007), ενισχυμένα με ίνες εποξικά σύνθετα (Kessler & White, 2001a, 2001b, Patel, Sottos, Wetzel, & White, 2010a, 2010b; Sanada, Yasuda, & Shindo, 2006), εποξικούς βινυλεστέρες (Wilson, Moore, White, Sottos, & Andersson, 2008) και θερμοπλαστικά-ελαστομερή συμπολυμερή (Chipara, Chipara, Shansky, & Zaleski, 2009).

Στο δεύτερο σύστημα παγίδευσης (multicapsule), που απεικονίζεται επίσης στο δεύτερο σχήμα της εικόνας, βρίσκονται ενθυλακωμένα και ο παράγοντας ίασης και ο πολυμεριστής. Αυτή η τεχνική μπορεί να επεκταθεί έτσι ώστε να συμπεριλάβει πολλούς διαφορετικούς τύπους καψουλών, τόσους όσους είναι απαραίτητοι για να απομονωθούν τα αντιδραστικά συστατικά του συστήματος αυτο-ίασης.

Αρχικά η έρευνα του Keller ήταν σε αυτο-ιάσιμο σύστημα διαφόρων μικρο-καψουλών σε ελαστομερή μήτρα, χρησιμοποιώντας δυο διαφορετικά είδη καψουλών όπου περιείχαν ένα μέρος από τα δύο μέρη από τα οποία αποτελείται η Sylgard R® 180 πολυδιμέθυλοσιλοξάνη (PDMS). Σ' αυτό το σύστημα, η αντίδραση επούλωσης είναι μια πλατινο-καταλυόμενη υδροσιλυλίωση της βίνυλ-τερματιζόμενης PDMS ρητίνης (M. W. Keller, White, & Sottos, 2008; Michael W. Keller, White, & Sottos, 2007). Αργότερα οι έρευνες επεκτάθηκαν από διάφορους ερευνητές χρησιμοποιώντας για παράδειγμα διμέθυλο-δινεοδεκανοϊκό κασσίτερο ως καταλύτη, ενώ σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε βοριο-τριφθοριούχο διαίθυλ-αιθέρας ως καταλύτης, σε εποξικές πάντα μήτρες (Beiermann, Keller, & Sottos, 2009; Cho, White, & Braun, 2009).

Στο τρίτο σύστημα, που ονομάζεται σύστημα λανθάνουσας λειτουργικότητας, ο θεραπευτικός παράγοντας είναι ενθυλακωμένος σε κάψουλες ή διεσπαρμένος στο υλικό ως σωματίδια και το μέσο πολυμερισμού είναι η εναπομένουσα αντιδραστική λειτουργικότητα της μήτρας ή ένα εξωτερικό περιβαλλοντικό ερέθισμα.

Ένα παράδειγμα ενός τέτοιου συστήματος είναι η εναπομείνουσα λειτουργικότητα αμίνης σε μια εποξική μήτρα που χρησιμοποιείται για την εκκίνηση του πολυμερισμού του θεραπευτικού παράγοντα (Caruso et al., 2007; M. M. Caruso, Blaiszik, White, Sottos, & Moore, 2008). Οι Zako και Takano ανέπτυξαν ένα ξεχωριστό σύστημα ενσωματώνοντας θερμικά πολυμεριζόμενα, τηκόμενα εποξικά σφαιρίδια μέσα σε εποξικά σύνθετα υλικά (Zako & Takano, 1999). Επίσης μελετήθηκαν συστήματα όπου ενσωματώθηκαν αυτο-σκληρυνόμενα πρόσθετα σωματίδια υδατοδιαλυτά εποξυ-αμίνης σε ένα προστατευτικό φιλμ σε υπόστρωμα γάλυβα. Η έκθεση σε υδατικό περιβάλλον προκάλεσε την κινητικότητα του προϊόντος προσθήκης με σκοπό την πρόληψη της διάβρωσης (Sauvant-Moynot, Gonzalez, & Kittel, 2008).

Στο τέταρτο και τελευταίο σύστημα καψουλών, αυτό του διαχωρισμού φάσεων, είτε ο θεραπευτικός παράγοντας είτε ο πολυμεριστής είναι μια διαχωρισμένη φάση μέσα στο υλικό της μήτρας. Η έννοια αυτή εισήχθη από τον Cho ερευνώντας τον διαχωρισμό φάσης υδροξυλίου τελικής ενεργοποιημένης πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (HOPDMS) και πολυδιέθυλοσιλοξάνης (PDES) σε μήτρα εποξικού βινυλεστέρα για την αποκατάσταση της μηχανικής ακεραιότητας και την πρόληψη της διάβρωσης. Σ' αυτά τα συστήματα οι καταλύτες κασσιτέρου (DBTL/DMDNT) ήταν ενθυλακωμένοι για προστασία μέχρι η

46

βλάβη της μήτρας ενεργοποιήσει την απελευθέρωση και καταλυθεί η αντίδραση με την διαχωρισμένη φάση HOPDMS/PDES (Cho et al., 2006, 2009).

3.4 Αξιοσημείωτες έρευνες και μελέτες πάνω στο σύστημα αυτο-ίασης με κάψουλες

Αφού αναλύθηκαν ο σχεδιασμός και ο μηχανισμός ενός αυτο-ιάσιμου συστήματος με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες, στο κομμάτι αυτό θα παρουσιαστούν σύγχρονες, αξιοσημείωτες μελέτες και έρευνες πάνω στον μηχανισμό αυτό, συγκεντρωτικά.

Το πρώτο σύστημα προτάθηκε από τον White και τους συνεργάτες του, ο οποίος ενσωμάτωσε τις κάψουλες σε ένα υλικό μήτρας μαζί με διεσπαρμένα σωματίδια καταλύτη. Αυτή η πρώτη έρευνα ήταν και το υπόβαθρο για την επέκταση της μελέτης των συστημάτων αυτών λόγω και της ευκολίας εφαρμογής τους αλλά και της δυνατότητάς τους για μαζική παραγωγή (White et al., 2001). Αρκετά εποξικά μονομερή ήταν εύκολο να ενθυλακωθούν, χρησιμοποιώντας μια από τις μεθόδους, ωστόσο η ενθυλάκωση κατάλληλων σκληρυντών εξακολουθεί να μην είναι δυνατή (Coope, Mayer, Wass, Trask, & Bond, 2011b; Coope, Wass, Trask, & Bond, 2014; Haase et al., 2012; Hondred et al., 2014). O Li Yuan και οι συνεργάτες του μελέτησαν την ικανότητα αυτο-ίασης μιας ρητίνης κυανικού εστέρα (CE) με την προσθήκη καψουλών οι οποίες αποτελούνταν από το τοίχωμα πολύ(ουρίαςφορμαλδεΰδης) και το υλικό πυρήνα το οποίο ήταν μια εποξική ρητίνη δισφαινόλης Α. Χρησιμοποιήθηκε επίσης διαμινοδιφαινυλοσουλφόνη για να μειωθεί η θερμοκρασία της αντίδρασης πολυμερισμού. Τα δείγματα αυτά έδειξαν ικανότητα αυτο-ίασης σε ποσοστό 85% κι έτσι απέδειξαν την αποτελεσματικότητα των συστημάτων με μικρο-κάψουλες σε πολυμερικά υλικά όπως και σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες (L. Yuan et al., 2013). Οι έρευνες επεκτάθηκαν επίσης και σε εποξικές κόλλες κατάλληλες για συγκόλληση υποστρωμάτων χάλυβα από τον Henghua Jin και τους συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας κάψουλες με δικυκλοπεντεδιένιο (DCPD) και καταλύτη Grubbs πρώτης γενιάς. Αξιοσημείωτο ήταν ότι η προσθήκη αυτών των δύο συστατικών στην μήτρα εποξικής ρητίνης αύξησε την αρχική αντοχή σε θραύση κατά 26% ενώ αναφέρθηκε ανάκτηση της αντοχής σε θραύση κατά 56% (Jin, Miller, Sottos, & White, 2011).

Στην προσπάθεια του να βελτιώσει την ικανότητα αυτο-ίασης των εποξικών ρητινών ο Qi Li και οι συνεργάτες του ερεύνησαν μικρο-κάψουλες γεμισμένες με δύο στοιχεία, εποξική ρητίνη διγλυκιδυλαιθέρα της δισφαινόλης A (DGEBA) και πολυαιθερική αμίνη ως σκληρυντή. Χρησιμοποίησαν μια τεχνική εξάτμισης διαλύτη νερού-σε-έλαιο-σε-νερό γαλάκτωμα και πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) ως υλικό τοιχώματος. Απέδειξαν έτσι

47

ότι η ικανότητα επούλωσης επηρεάστηκε από το περιεχόμενο και την αναλογία των καψουλών με τα δύο συστατικά. Η ίαση έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου αλλά όπως αναφέρθηκε η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε υψηλότερα ποσοστά αυτο-ίασης (Q. Li, Siddaramaiah, Kim, Hui, & Lee, 2013).

Μια ενδιαφέρουσα μελέτη που αξίζει να αναφερθεί, είναι η κατασκευή μικρο-καψουλών πολλαπλών τοιχωμάτων, από τον Zhu και τους συνεργάτες του. Κάθε «στρώση» της κάψουλας περιέχει κι ένα διαφορετικό υλικό. Αναφέρεται πως ακόμη και μετά από 6 μήνες το μονομερές, πολυμερίζεται κανονικά (Zhu, Rong, & Zhang, 2013).

Σε επίπεδο ινοπλισμένου σύνθετου υλικού, οι έρευνες δεν είναι τόσο πολλές. Πρόσφατα, ο Ghazali και οι υπόλοιποι συνεργάτες του, μελέτησαν την ικανότητα αυτο-ίασης σε ινοπλισμένα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα σε μία διεύθυνση, σε καταπόνηση τύπου Ι και II (Mode I και Mode II). Χρησιμοποιήθηκε ο μηχανισμός δύο συστατικών, δηλαδή και ο παράγοντας ίασης και ο πολυμεριστής βρίσκονταν ενθυλακωμένα σε διαφορετικές μικροκάψουλες. Αναφέρθηκε ικανοποιητική ικανότητα ίασης και ικανοποιητικό ποσοστό υποβάθμισης του συνθέτου μετά την εισαγωγή των καψουλών (Ghazali, Ye, & Zhang, 2016, 2017).

4 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΜΙΚΡΟ-ΚΑΨΟΥΛΩΝ

4.1 Σύνθετα υλικά

Αρκετές από τις σύγχρονες τεχνολογίες απαιτούν υλικά με ασυνήθιστους συνδυασμούς ιδιοτήτων, οι οποίες δεν μπορούν να καλυφθούν από τα συμβατικά υλικά, όπως τα μέταλλα, τα κεραμικά και τα πολυμερή. Σε εφαρμογές όπως η αεροδιαστημική, αναζητούνται όλο και περισσότερο δομικά υλικά με χαμηλή πυκνότητα και βάρος αλλά, να είναι ισχυρά, άκαμπτα, ανθεκτικά σε κρούση και με μεγάλη αντοχή στη διάβρωση. Γι' αυτό μια νέα κατηγορία υλικών «ανακαλύφθηκε», αυτή των σύνθετων υλικών. Ως σύνθετο υλικό ορίζεται ένα πολυφασικό υλικό το οποίο είναι τεχνικώς σχηματιζόμενο και όχι φυσικώς. Επιπλέον, κάθε φάση του είναι διακριτή και χημικώς ανόμοια, ενώ τις «χωρίζει» μια διεπιφάνεια. Πολλά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις, τη μήτρα η οποία είναι συνεχής, βρίσκεται ενίσχυση. Η κατηγοριοποίηση των σύνθετων υλικών μπορεί να γίνει με βάση το υλικό της μήτρας αλλά και με βάση το υλικό της ενίσχυσης.

4.1.1 Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών με βάση το υλικό της μήτραςΑνάλογα με τη χρήση του συνθέτου η μήτρα μπορεί να είναι:

- Κεραμική μήτρα: Μπορεί να είναι είτε κρυσταλλικές είτε υαλόμορφες και είναι ψαθυρές κατά την εφαρμογή φορτίου. Έχουν μεγάλη αντοχή σε διάβρωση και στην χημική προσβολή. Το μειονέκτημά τους είναι ότι η μικροδομή τους, η οποία επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες καθώς οι ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν (κενά, μικρο-ρωγμές, κλπ.) μπορεί να οδηγήσουν σε ταχεία διάδοση των ρωγμών. Η ενίσχυση στην περίπτωση αυτή, αποσκοπεί στην βελτίωση της δυσθραυστότητας.
- Πολυμερική μήτρα: Με τη σειρά τους χωρίζονται σε θερμοπλαστικές και θερμοσκληρυνόμενες.
 - Οι θερμοπλαστικές μήτρες, δεν έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες αλλά λόγω του χαμηλού κόστους τους, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ευρείας κατανάλωσης.
 Κλασσικά παραδείγματα είναι οι μήτρες πολυαιθυλενίου και πολυστυρενίου.

- Οι θερμοσκληρυνόμενες μήτρες, έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες και μπορούν να ανταγωνιστούν τα κεραμικά και τα μέταλλα. Κλασσικό παράδειγμα όπου χρησιμοποιείται και στην συγκεκριμένη εργασία, είναι η εποξική ρητίνη.
- Μεταλλική μήτρα: Είναι όλκιμες (γι' αυτό και επιλέγονται) και μπορούν να παραμορφωθούν πλαστικά εύκολα, ενώ μπορούν να αντικαταστήσουν τις πολυμερικές μήτρες σε εφαρμογές που απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες. Βασικά μειονεκτήματα είναι η υψηλή πυκνότητα και η δυσκολία κατασκευής που οδηγεί σε κατασκευές με μεγάλο βάρος (Μπέλτσιος, 2010).

4.1.2 Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών με βάση το υλικό της ενίσχυσης

Τα σύνθετα υλικά χωρίζονται επίσης με βάση το υλικό της ενίσχυσης. Οι κατηγορίες ενίσχυσης έχουν ως εξής:

- Κόκκοι: Τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση κόκκων χωρίζονται με τη σειρά τους σε ενισχυμένα σε μεγάλους κόκκους και σε ενισχυμένα με διασπορά, στα οποία ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το υλικό ή το μηχανισμό της ενίσχυσης.
- Τνες: Οι ίνες χωρίζονται σε συνεχείς (μακριές) και ασυνεχείς (κοντές). Οι κοντές ίνες μπορούν να είναι τυχαία διεσπαρμένες ή προσανατολισμένες. Οι μικρής διαμέτρου ίνες είναι ανθεκτικότερες από το αντίστοιχο υλικό από το οποίο αποτελούνται. Οι συνηθέστερες και ευρέως χρησιμοποιούμενες ίνες είναι οι ίνες γυαλιού, οι ίνες κέβλαρ και οι ίνες άνθρακα.
- Δομικά σύνθετα: Χωρίζονται σε πολύστρωτα σύνθετα υλικά, τα οποία αποτελούνται από τρισδιάστατες πλάκες ή φύλλα και σε σύνθετα τύπου «sandwich» με μια πιο πολύπλοκη γεωμετρία.

4.2 Μέθοδοι και τεχνικές χαρακτηρισμού μικρο-καψουλών.

Για τον χαρακτηρισμό των μικρο-καψουλών που παρήχθησαν έγινε ανάλυση τους με κάποιες τεχνικές για τον έλεγχο της ποιότητας τους, την απεικόνιση τους αλλά και την εύρεση του ποσοστού αυτο-ίασης κατά την ενσωμάτωση τους σε πολυμερική μήτρα και σε ινοπλισμένα σύνθετα υλικά μέσω της διερεύνησης των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν και θα αναλυθούν είναι οι εξής:

- 1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- 2. Φασματοσκοπία Raman

- 3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
- 4. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)
- 5. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)
- 6. Κατασκευή δοκιμίων Tapered Double Cantilever Beam (TDCB)
- 7. Κατασκευή σύνθετων υλικών με ίνες γυαλιού (GFRP's)
- 8. Πρότυπο D7905- Δοκιμή τύπου ΙΙ (Mode II)
- 9. Ακουστική εκπομπή

4.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών (εικόνα 8).

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλοεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες Χ. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.



Εικόνα 8. Τυπική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

4.2.1.1 Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

 Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού

 Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος

 Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

4.2.1.2 Σύστημα κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών.

4.2.1.3 Προπαρασκευή δοκιμίου

Υπάρχουν δύο βασικές συνθήκες κάτω από τις οποίες κάποιο αντικείμενο μπορεί να εξετασθεί μέσα στο μικροσκόπιο: Πρώτα, πρέπει το υλικό του να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού κι έπειτα η ύπαρξη κενού όπως προαναφέρθηκε. Αυτός ο περιορισμός οφείλεται στο ότι το ηλεκτρικό ρεύμα της δέσμης πρέπει να κλείνει το κύκλωμα, αλλιώς θα συσσωρεύεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, εάν το αντικείμενο δεν είναι γειωμένο ή είναι μονωτής ηλεκτρικού ρεύματος. Με τη διαρκή συσσώρευση φορτίου (charging) πολύ γρήγορα το αντικείμενο αποκτά αρνητικό δυναμικό που αντιτίθεται στην παραπέρα πρόσκρουση του αρνητικού φορτίου της δέσμης, την απωθεί και σταματάει η κανονική λειτουργία και ο σχηματισμός καθαρών εικόνων από το αντικείμενο.

4.2.1.4 Αγώγιμη επικάλυψη

Αντικείμενα-μονωτές εισάγονται σε ένα θάλαμο κενού στον οποίο γίνεται εξάχνωση χρυσού ή πλατίνας. Τα άτομα των μετάλλων αυτών διαχέονται προς όλες τις κατευθύνσεις από το σημείο εξάχνωσης και επικαλύπτουν οποιαδήποτε επιφάνεια βρίσκεται στη διαδρομή τους. Έτσι επιτυγχάνεται επιμετάλλωση της επιφανείας των δοκιμίων-μονωτών με ένα πολύ λεπτό αγώγιμο στρώμα. Μετά από αυτή την προετοιμασία, τοποθετούνται και γειώνονται σε μια μεταλλική βάση μέσα στο μικροσκόπιο. Υπάρχουν και εναλλακτικά ισοδύναμα μέσα (sputter coating) για επικάλυψη, όπως και άλλα αγώγιμα υλικά να εναποτεθούν, όπως ένα στρώμα άνθρακα για ειδικές μελέτες.

4.2.2 Φασματοσκοπία Raman

Η Φασματοσκοπία Ράμαν (spectroscopy Raman), είναι ειδική φασματοσκοπική τεχνική που εφαρμόζεται για την έρευνα και μελέτη στοιχείων και πληροφοριών που αφορούν τη δομή των μορίων, των ιόντων, καθώς και των κρυστάλλων. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στο γνωστό αποκαλούμενο οπτικό φαινόμενο Ράμαν, που οφείλεται στον Ινδό φυσικό Ράμαν ο οποίος και το ανακάλυψε το 1928. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μορίων των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων των οργανικών χημικών ουσιών. Επίσης η τεχνική αυτή εφαρμόζεται παράλληλα ή και εναλλακτικά με τη φασματοσκοπία υπερύθρου.

Η σκέδαση Raman είναι ένα από τα φαινόμενα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της σκέδασης Raman είναι η αλλαγή στην συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός, η συχνότητα δηλαδή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική από αυτήν της προσπίπτουσας. Οι μετατοπίσεις Raman είναι ισοδύναμες των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις μεταπτώσεις του σκεδάζοντος είδους, ανεξάρτητες της συγνότητας της διεγείρουσας ακτινοβολίας και χαρακτηριστικές του είδους που σκεδάζει. Κάθε χημικό είδος λοιπόν, δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Γενικά, το φάσμα ενός είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξη του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης (εικόνα 9). Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία IR, η μέθοδος Raman είναι πολύ εύκολα εφαρμόσιμη και σε υγρά μέσα. Σε συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών μπορεί να ανιχνευθεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος δε διαταράσσει καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δε θα μπορούσαν με κανένα τρόπο να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους. Έτσι είναι προφανώς το πιο ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα ή τήγματα. Καθώς η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ' όγκον συγκέντρωση του μελετώμενου είδους, μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman παρέχουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση.

4.2.2.1 Οργανολογία φασματοσκοπίας Raman

Μια τυπική φασματοσκοπική τεχνική Raman αποτελείται από τις εξής συνιστώσες (εικόνα 10):

- 1. Μονοχρωματική πηγή ακτινοβολίας (συνήθως LASER συνεχούς ακτινοβολίας).
- 2. Σύστημα κατεύθυνσης, προσανατολισμού και πόλωσης της ακτινοβολίας.
- 3. Υποδοχή τοποθέτησης του υπό μελέτη δείγματος (οπτικός φούρνος ή κρυοστάτης).
- 4. Ένας διπλός ή τριπλός μονοχρωμάτορας για την ανάλυση του σκεδαζόμενου φωτός.
- 5. Ηλεκτρονικό σύστημα ανίχνευσης, ενίσχυσης και καταγραφής του σήματος.

54



Εικόνα 9. Τυπικό διάγραμμα φάσματος Raman (3).



Εικόνα 10. Διάταξη φασματογράφου Raman.

4.2.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ένα ευρύ φάσμα υλικών όπως τα κεραμικά, τα πολυμερή κ.α. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μια ουσία-δείγμα και μια ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης.

4.2.3.1 Μηχανισμός λειτουργίας θερμιδόμετρου

Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης, αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικές θερμικές πηγές με σταθερό ρυθμό. Στη μια κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς ενώ στην άλλη το δείγμα. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παραμένει συνεχώς ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αυξάνει (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης προσφέρεται σε αυτό περισσότερη ή λιγότερη θερμότητα, προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές της ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και τη κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφόνται ή απελευθερώνονται κατά την μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας, για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. Τα διαγράμματα που λαμβάνονται παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης ή απόδοσης θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές αποτελούν τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι μετατροπές φάσης. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενθαλπίας των μετατροπών. Ένα παράδειγμα ενός διαγράμματος φαίνεται στην εικόνα 11.



Εικόνα 11. Τυπικό παράδειγμα διαγράμματος DSC.

4.2.4 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια μέθοδος με την οποία καταγράφεται συνεχώς η μεταβολή της μάζας μιας ουσίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης ή της ψύξης ή κατά την ισόθερμη θέρμανση σε μια σταθερή θερμοκρασία. Προσδιορίζεται η μεταβολή του βάρους, λόγω κάποιας μεταβολής στις ιδιότητες του υλικού, σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε ατμόσφαιρα αέρα ή αδρανούς αερίου, όπως είναι Άζωτο, Αργό ή Ήλιο και η μάζα καταγράφεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

4.2.4.1 Οργανολογία

Τα κύρια εξαρτήματα του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού, που αποκαλείται θερμοζυγός, είναι ένας καταγραφέας ισορροπίας, ένας φούρνος, ένας προγραμματιστής θερμοκρασίας, ένας δειγματοφορέας, ένας στεγανός χώρος για την εξασφάλιση της απαραίτητης ατμόσφαιρας και ένα μέσο για καταγραφή και επίδειξη των δεδομένων. Η ευαισθησία του ζυγού είναι συνήθως περίπου ένα μικρογραμμάριο, με μια συνολική ικανότητα ζύγισης μερικών εκατοντάδων χιλιοστογράμμων (mg). Μια χαρακτηριστική περιοχή λειτουργίας για το φούρνο είναι η 0-1000°C, με ρυθμούς θέρμανσης μέχρι τους 100°C/min.

Αξίζει να δώσουμε μεγάλη προσοχή στη ποιότητα της ατμόσφαιρας του φούρνου, ιδιαίτερα στη δυνατότητα εφαρμογής μιας αδρανούς ατμόσφαιρας (oxygen-free). Είναι χρήσιμο επίσης να είναι σε θέση, η φύση της ατμόσφαιρας να αλλάξει γρήγορα. Ακόμα, πρέπει να εξετάζεται η συμβατότητα μεταξύ των υλικών κατασκευής του οργάνου και του δείγματος, συμπεριλαμβανομένων και των προϊόντων αποσύνθεσης του τελευταίου, αλλά και της ατμόσφαιρας. Τα υλικά των δειγματοφορέων, που συνήθως είναι διαθέσιμα, περιλαμβάνουν το αλουμίνιο, τον λευκόχρυσο, το πυρίτιο και την αλουμίνα. Η ένδειξη της θερμοκρασίας του δείγματος γίνεται από ένα θερμοηλεκτρικό ζεύγος που βρίσκεται κοντά στο δείγμα.

4.2.4.2 Μορφή διαγραμμάτων

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τη μορφή της καμπύλης TGA (εικόνα 12), που σχετίζονται τόσο με το δείγμα όσο και με το όργανο, μερικοί από τους οποίους είναι αλληλεξαρτώμενοι. Οι βασικοί παράγοντες είναι ο ρυθμός θέρμανσης, η μάζα και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού του δείγματος, ο τρόπος με τον οποίο συσκευάζονται, η μορφή του δοχείου και η ταχύτητα ροής, αλλά και το είδος του αερίου της ατμόσφαιρας, μπορεί επίσης να έχουν επιπτώσεις στην εξέλιξη του φαινομένου.



Εικόνα 12. Τυπικό διάγραμμα TGA (2).

4.2.5 Κατασκευή δοκιμίων μηχανικής καταπόνησης (TDCB)

Τα δοκίμια μηχανικής καταπόνησης ή Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα δοκίμια για την μελέτη των αυτο-ιάσιμων θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Η γεωμετρία αυτή επιτρέπει τον χαρακτηρισμό της βλάβης και μεταγενέστερα της ίασης χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το μήκος της ρωγμής.

Η κατασκευή των δοκιμίων αυτών γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά, κατασκευάζεται το central groove δοκίμιο, το οποίο περιέχει και τις μικρο-κάψουλες, και στη συνέχεια κατασκευάζεται το host material όπου περιλαμβάνει το προηγούμενο (εικόνα 13).



Εικόνα 13. Αναλυτικός σχεδιασμός δοκιμίου TDCB (Jones et al., 2007).

4.2.6 Κατασκευή ινοπλισμένων σύνθετων υλικών

Για την κατασκευή σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας υπάρχουν τρείς τεχνικές, οι τεχνικές ανοιχτού καλουπιού, οι τεχνικές συνεχούς παραγωγής και οι τεχνικές κλειστού καλουπιού. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ανοιχτού καλουπιού, η οποία και θα αναφερθεί.

Με τη σειρά της, η τεχνική ανοιχτού καλουπιού χωρίζεται σε τέσσερεις τρόπους μορφοποίησης (επίστρωσης):

- 1. Επίστρωση με το χέρι
- 2. Επίστρωση με ψεκασμό
- 3. Μορφοποίηση με κενό
- 4. Έγχυση ρητίνης

Η επίστρωση με το χέρι περιλαμβάνει εν συντομία τα παρακάτω βήματα. Αρχικά οι ίνες τοποθετούνται στο καλούπι και έπειτα εμποτίζονται με ρητίνη, η οποία απλώνεται με το χέρι, με ειδική βούρτσα. Επίσης με τη βοήθεια του ρολού προσπαθείτε η αφαίρεση του παγιδευμένου αέρα. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία, το σύνθετο αφήνεται για σκλήρυνση, συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς άσκηση πίεσης.

Η μορφοποίηση με κενό αποτελεί κατά κύριο λόγο επέκταση της προηγούμενης τεχνικής. Τα βήματα είναι τα ίδια με τη διαφορά ότι στην μέθοδο αυτή το πολύστρωτο υλικό

τοποθετείται σε σακούλα κενού για την καλύτερη συγκόλληση των στρώσεων και την αφαίρεση του επιπλέον αέρα και ρητίνης. Τοποθετούνται επίσης ένα αποκολλητικό φιλμ (peel-ply), ένα ύφασμα για τον εγκλωβισμό της ρητίνης και την ανάπτυξη ενιαίας πίεσης στην πλάκα (breather/bleeder) και τέλος εισαγωγή στην σακούλα κενού και αεροστεγές κλείσιμο. Ο αέρας εξάγεται με τη βοήθεια αντλίας κενού, δηλαδή άσκηση πίεσης έως 1 atm. Τέλος, η διαδικασία μορφοποίησης μπορεί να γίνει και με τοποθέτηση σε πρέσσα για την καλύτερη συγκόλληση των στρώσεων και τον απεγκλωβισμό του αέρα.

4.2.7 Ακουστική Εκπομπή

Ως ακουστική εκπομπή ορίζονται τα μεταβατικά ελαστικά κύματα τα οποία διαδίδονται σε ένα συνεχές στερεό μέσο, λόγω της απότομης απελευθέρωσης ενέργειας από την έναρξη ή την διάδοση ρωγμής (βλάβης) στο υλικό. Το σύστημα ακουστικής εκπομπής δύναται να καταγράφει με εξαιρετική ευαισθησία την ενέργεια που απελευθερώνεται από βλάβες σε ένα υλικό, πολύ νωρίτερα από το κρίσιμο στάδιο της αστοχίας. Τα ελαστικά κύματα ανιχνεύονται από πιεζοηλεκτρικούς αισθητήρες, οι οποίοι μετατρέπουν την κίνηση των σωματιδίων του μέσου στην επιφάνεια, σε ηλεκτρικό σήμα. Η συσκευή ψηφιοποιεί το αναλογικό σήμα και μέσω κατάλληλης επεξεργασίας μας δίνει τελικά την απαιτούμενη πληροφορία.

Για τη βέλτιστη μετάδοση της πληροφορίας του τασικού κύματος μέσω των αισθητήρων ΑΕ καθοριστικό ρόλο παίζει η ακουστική σύζευξη μεταξύ του αισθητήρα και της επιφάνειας του μέσου. Τα τασικά κύματα ανακλώνται σε κάθε διεπιφάνεια μεταξύ δύο υλικών με μεγάλη διαφορά σε ακουστική εμπέδηση. Γι' αυτό το λόγο δεν πρέπει να υπάρχουν κενά αέρα μεταξύ του αισθητήρα και της επιφάνειας του υλικού. Χρησιμοποιώντας ειδικά συζευκτικά μέσα όπως σιλικόνη, γράσσο, μέλι κ.α., τα παραπάνω ανεπιθύμητα φαινόμενα αποφεύγονται.

Η ΑΕ μετράται παράλληλα με μηχανικές παραμέτρους ώστε να συσχετίζεται με την κατάσταση του υλικού. Όταν ένα δοκίμιο ή κατασκευή φορτίζεται μέχρι αστοχίας, η ΑΕ αλλάζει συναρτήσει του φορτίου. Σε χαμηλές τιμές τα γεγονότα ΑΕ έχουν χαμηλό εύρος ενώ με αύξηση του φορτίου το εύρος αυξάνεται. Ο ρυθμός παραγωγής ακουστικών γεγονότων δίνει σημαντική πληροφορία για τη δομική ακεραιότητα του υλικού (Θεόδωρος Ματίκας Κωνσταντίνος Δάσιος Αλκιβιάδης Παϊπέτης, 2014).

60

5 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- Σύνθεση μικρο-καψουλών με τη μέθοδο της ενθυλάκωσης μέσω πολυμερισμού γαλακτώματος σε 5 διαφορετικές κλίμακες διαστάσεων.
- Απεικόνιση μικρο-καψουλών μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και μέτρηση της μέσης διαμέτρου κάθε κατηγορίας.
- 3. Μελέτη δομής μέσω φασματοσκοπίας Raman
- 4. Θερμική ανάλυση δείγματος από κάθε κατηγορία με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA)
- 5. Κατασκευή δοκιμίων TDCB
- 6. Κατασκευή ινοπλισμένων σύνθετων υλικών (GFRP's)
- 7. Μηχανικός χαρακτηρισμός δοκιμίων και εύρεση του ποσοστού ικανότητας αυτο-ίασης

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Σύνθετων και Ευφυών Υλικών, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η απεικόνιση μέσω SEM, τα διαγράμματα των δύο τεχνικών θερμικής ανάλυσης, τα φάσματα NMR, τα φάσματα Raman και τα διαγράμματα των μηχανικών δοκιμών παρουσιάζονται στα αποτελέσματα.

5.1 Σύνθεση μικρο-καψουλών με τη μέθοδο της in situ ενθυλάκωσης μέσω πολυμερισμού γαλακτώματος

Αρχικά για την παρασκευή μικρο-καψουλών επιλέχθηκε η μέθοδος ενθυλάκωσης με απ' ευθείας (in situ) πολυμερισμό γαλακτώματος και τον εγκλωβισμό του παράγοντα ίασης. Βάσει της βιβλιογραφίας (Blaiszik et al., 2009) επιλέχθηκε το τοίχωμα να είναι ουρίαςφορμαλδεΰδης και ο παράγοντας ίασης μια εποξική ρητίνη διγλυκιδυλικού αιθέρα της δισφαινόλης A (DGEBA). Πραγματοποιήθηκαν 5 διαφορετικές αναμείξεις με διαφορετικές στροφές σε κάθε μια, για την δημιουργία 5 κατηγοριών με διαφορετικό μέγεθος. Η πορεία της σύνθεσης ήταν ίδια για κάθε κατηγορία, με τη μόνη διαφορά στον ρυθμό ανάδευσης. Οι 5 διαφορετικές αναμείξεις έγιναν στις 200, 300, 400, 600 και 800 στροφές το λεπτό (RPM).

5.1.1 Υλικά

Για την σύνθεση των μικρο-καψουλών χρειάστηκαν τα παρακάτω υλικά:

- Ουρία
- Φορμαλίνη (37% φορμαλδεΰδη σε νερό)
- Ρεσορκινόλη
- Χλωρίδιο του αμμωνίου
- Συμπολυμερές αιθυλενο-μαλεϊκού ανυδρίτη (EMA)
- Ρητίνη: Epikote 828 (DGEBA)
- Διαλύτης: Αιθυλ-φαινυλ-οξικό άλας (EPA)
- Απεσταγμένο νερό
- Υδροξείδιο του Νατρίου (NaOH)

5.1.2 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία παρασκευής των καψουλών χωρίζεται σε δύο φάσεις. Αρχικά σε πρώτη φάση τοποθετήθηκε σε δοχείο ζέσεως 600ml, το οποίο βρίσκεται εντός θερμού λουτρού, 100ml απεσταγμένου νερού και 2,5g EMA και αφέθηκε υπό συνεχή ανάδευση για ένα βράδυ, ώστε να προκύψει διάλυμα 2,5% w/v EMA (εικόνα 14).



Εικόνα 14. Θερμό λουτρό υπό συνεχή ανάδευση για τη δημιουργία διαλύματος ΕΜΑ.

Στη δεύτερη και τελική φάση του πειράματος τοποθετήθηκαν στο δοχείο λουτρού του αναδευτήρα υψηλών στροφών, τύπου Dispermat D-51580 της εταιρείας VMA-GETZMANN GMBH, 100ml απεσταγμένου νερού και 25ml διαλύματος EMA σε θερμοκρασία δωματίου και ξεκίνησε η ανάδευση (εικόνα 15). Στη συνέχεια προστέθηκαν 2,5g ουρίας, 0,25g χλωρίδιο του αμμωνίου και 0,25g ρεσορκινόλη και συνεχίστηκε η ανάδευση μέχρι το διάλυμα να είναι και πάλι διαυγές. Έπειτα, με τη βοήθεια ενός πεχάμετρου μετρήθηκε το pH και ρυθμίστηκε με τη βοήθεια υδροξειδίου του νατρίου από 2,7 σε 3,5 (εικόνα 16).

Για την μείωση του ιξώδους της ρητίνης, χρησιμοποιήθηκε ένας μη-τοξικός διαλύτης για την αραίωση, το EPA. Η αραίωση που πραγματοποιήθηκε ήταν της τάξης του 5%. Έτσι, στη συνέχεια προσθέσαμε στο διάλυμα 60ml από το σύστημα ρητίνης-διαλύτη που παρασκευάσαμε και αφήσαμε να αναδευτεί για 10 λεπτά στις επιθυμητές στροφές το λεπτό κάθε κατηγορίας.

Αξίζει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι το μέγεθος των καψουλών εξαρτάται από το ρυθμό ανάδευσης, όσο μεγαλύτερος ο ρυθμός ανάδευσης τόσο πιο μικρές κάψουλες (με μικρότερη διάμετρο) παρασκευάζονται. Η επιλογή λοιπόν των στροφών στις 5 αναμείξεις στο σημείο αυτό καθόρισε και το μέσο μέγεθος των καψουλών που θέλαμε να παρασκευαστούν.



Εικόνα 15. Πειραματική διάταξη για την παρασκευή των μικρο-καψουλών.



Εικόνα 16. Ρύθμιση του pH υπό συνεχή ανάδευση.

Τέλος, μετά το πέρας των 10 λεπτών, προστέθηκαν 6,33g φορμαλίνης και αυξήθηκε η θερμοκρασία με ρυθμό 10°C/min μέχρι τους 55°C, η οποία είναι και η τελική θερμοκρασία που αφέθηκε το μείγμα για την ανάδευση, για 4 ώρες (εικόνα 17). Σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης μετρούταν συνεχώς το pH. Παρατηρήθηκε μια απότομη μείωση από το 3,16 απ' όπου ήταν αρχικά, στο 2,3 όταν η θερμοκρασία έφτασε στους 55°C. Στη συνέχεια το pH παρέμεινε σχεδόν σταθερό με μια μικρή αύξηση όσο το πείραμα έφτανε στο τέλος του. Αυτό συνέβη σε κάθε ανάμειξη αντίστοιχα.



Εικόνα 17. Ρύθμιση του αναδευτήρα στην επιθυμητή θερμοκρασία και στροφές.

Όταν ολοκληρώθηκε η αντίδραση μετά από 4 ώρες, αφήσαμε το μείγμα να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου κι έπειτα, ανακτήθηκαν οι μικρο-κάψουλες με διήθηση, με τη βοήθεια ενός φίλτρου τύπου Buchner το οποίο περιείχε διηθητικό χαρτί και σύνδεση με σωλήνα για τη δημιουργία κενού. Στο φίλτρο τοποθετήθηκαν οι κάψουλες και έγινε έκπλυση πολλές φορές με απεσταγμένο νερό υπό πολύ αργή ανάδευση με το χέρι (εικόνα 18). Τέλος, οι κάψουλες τοποθετήθηκαν πολύ προσεκτικά, για την αποφυγή ρήξης τους, σε ένα δίσκο με απορροφητικό χαρτί και τοποθετήθηκαν στον φούρνο σε χαμηλή θερμοκρασία (30-40°C) για τουλάχιστον 48 ώρες ώστε να επέλθει ξήρανση (εικόνα 19).



Εικόνα 18. Διήθηση και έκπλυση καψουλών.



Εικόνα 19. Τοποθέτηση καψουλών σε δίσκο για στέγνωμα.

5.2 Κατασκευή δοκιμίων TDCB

Η κατασκευή των δοκιμίων διπλής γεωμετρίας, TDCB, έγινε σε δύο στάδια. Αρχικά παρασκευάστηκε το κεντρικό μέρος του δοκιμίου (central groove) στο οποίο δοκιμάζεται και η ικανότητα αυτο-ίασης. Μετά τον πολυμερισμό του κεντρικού πλαισίου γίνεται η κατασκευή του υπόλοιπου δοκιμίου που το περικλείει (host material). Η ρητίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν ίδια με αυτήν που περιείχαν οι μικρο-κάψουλες, δηλαδή η Epikote 828, ενώ ο σκληρυντής ήταν ο Epikure 541. Η διαδικασία και τα υλικά ήταν ίδια για κάθε κατηγορία καψουλών.

Για το κεντρικό πλαίσιο παρασκευάστηκε ένα σύστημα ρητίνης-σκληρυντή 10g με αναλογία 100:50 σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Στη συνέχεια προστέθηκαν οι μικρο-κάψουλες σε ποσοστό 20% και ο καταλύτης που ήταν τριφυλλικό αλουμίνιο (Al(Ot)₃) σε ποσοστό 3%. Αναλυτικά χρησιμοποιήθηκαν:

- 6,67g Ρητίνη (Epikote 828)
- 3,33g Σκληρυντής (Epikure 541)
- 2g Μικρο-κάψουλες
- 0,3g Καταλύτης (Al(Ot)₃)

Ύστερα από συνεχή αλλά ήπια ανάδευση των παραπάνω, το μείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού 2 φορές για 2 λεπτά, για την απομάκρυνση του παγιδευμένου αέρα μετά την ανάδευση και εγχύθηκε σε καλούπια σιλικόνης για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου για πολυμερισμό (εικόνα 20).



Εικόνα 20. Δοκίμιο κεντρικού πλαισίου στο οποίο εξετάζεται και η ικανότητα αυτο-ίασης.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε σύστημα ρητίνης-σκληρυντή 30g με την ίδια αναλογία και τα ίδια υλικά για την κατασκευή του υπόλοιπου δοκιμίου, ενώ και σε αυτή την περίπτωση έγινε απαέρωση του συστήματος. Το κεντρικό πλαίσιο τοποθετείται στο καλούπι σιλικόνης και έπειτα έγινε έγχυση του συστήματος. Αφέθηκε κι αυτό για σκλήρυνση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες αντίστοιχα. Παρασκευάστηκαν 7 δοκίμια συνολικά για κάθε κατηγορία καψουλών (εικόνα 21).



Εικόνα 21. Ενδεικτικά δοκίμια TDCB όπου φαίνεται και η διπλή γεωμετρία.

Τέλος για την ελεγχόμενη διάδοση της ρωγμής τα δοκίμια κόπηκαν στο πάνω μέρος και δημιουργήθηκε μια προ-ρωγμή με λεπίδα. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατασκευάστηκαν και τρία δοκίμια χωρίς καθόλου κάψουλες για την αποτίμηση του ποσοστού μείωσης αντοχής μετά την εισαγωγή του συστήματος αυτο-ίασης.

Τα δοκίμια ονομάστηκαν βάσει των στροφών στις οποίες έγινε η ανάδευση κάθε παρτίδας μικρο-καψουλών. Οπότε για τις κάψουλες που παρήχθησαν στις 200 RPM, 300 RPM, 400 RPM, 600 RPM και 800 RPM, τα δοκίμια του κατασκευάστηκαν ονομάστηκαν TDCB-200, TDCB-300, TDCB-400, TDCB-600 και TDCB-800 αντίστοιχα.

5.3 Κατασκευή ινοπλισμένων σύνθετων υλικών με ίνες γυαλιού

Για την αποτίμηση του ποσοστού αυτο-ίασης σε σύνθετο υλικό κατασκευάστηκαν πολύστρωτα σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού σε μια διεύθυνση (UD). Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν επίστρωση με το χέρι και μορφοποίηση με κενό αλλά και με πρέσσα για την εκτίμηση των διαφορών που υπάρχουν στις δύο μεθόδους. Κατασκευάστηκαν 5 πολύστρωτες πλάκες, μία από κάθε τύπο καψουλών για τη μορφοποίηση με κενό αλλά και 5 πολύστρωτες για την μορφοποίηση με πρέσσα. Όλα τα σύνθετα υλικά κατασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο και τα ίδια υλικά με τη διαφορά να υπάρχει μόνο στον τρόπο μορφοποίησης.

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν 16 στρώσεις μονοδιεύθυντου υαλονήματος με κατανάλωση ρητίνης 300g/m² και πάχος στρώσης 0,246mm. Χρησιμοποιήθηκε το ίδιο σύστημα ρητίνης/σκληρυντή (Epikote 828/Epikure 541) σε ίδια αναλογία 100:50. Μεταξύ των στρώσεων 8 και 9 τοποθετήθηκε το σύστημα αυτο-ίασης με μικρο-κάψουλες σε ποσοστό 20% και καταλύτη σε ποσοστό 3%. Επίσης τοποθετήθηκε νάιλον πολύ(τετραφθοροαιθυλενίου), PTFE, για τη δημιουργία προ-ρωγμής στα δοκίμια και αφέθηκαν για πολυμερισμό σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Στη πρώτη διαδικασία η πολύστρωτη πλάκα τοποθετήθηκε σε σακούλα κενού (εικόνα 22) για την καλύτερη διαβροχή και συγκόλληση των στρώσεων αλλά και τον απεγκλωβισμό του παγιδευμένου αέρα, ενώ στη δεύτερη η πολύστρωτη πλάκα τοποθετήθηκε στην πρέσα. Στη συνέχεια τα δοκίμια κόπηκαν σύμφωνα με το πρότυπο (Directorate, 2006) και δοκιμάστηκαν σε κάμψη 3 σημείων με τη χρήση ακουστική εκπομπής (εικόνα 23).



Εικόνα 22. Πολύστρωτη πλάκα με τεχνική μορφοποίησης με κενό.



Εικόνα 23. Σχηματική αναπαράσταση δοκιμίων (αριστερά) και δοκίμια κομμένα σύμφωνα με το πρότυπο (δεζιά).

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν στο κενό ονομάστηκαν ως C200, C300, C400, C600 και C800 ανάλογα με τις κάψουλες που περιείχαν και σε ποιες στροφές είχαν παραχθεί. Αντίστοιχα τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν μέσω πρέσας ονομάστηκαν ως CP200, CP300, CP400, CP600 και CP800. Τέλος, όπως και στα δοκίμια TDCB, κατασκευάστηκαν πλάκες αναφοράς, χωρίς κάψουλες, και με τις δύο τεχνικές, για την αποτίμηση της μείωσης της αντοχής μετά την εισαγωγή του συστήματος αυτο-ίασης. Τα δοκίμια ονομάστηκαν REF και REFP αντίστοιχα.
6 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν όπως προαναφέρθηκε τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων. Θα παρουσιαστούν εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, τα διαγράμματα κατανομής διαμέτρου, τα θερμογραφήματα των θερμικών αναλύσεων, τα φάσματα Raman που προέκυψαν αλλά και τα διαγράμματα των μηχανικών δοκιμών για την εύρεση της ικανότητας αυτο-ίασης.

6.1 Απεικόνιση SEM μικρο-καψουλών στις διάφορες διαμέτρους

Για την επιβεβαίωση του σχηματισμού σφαιρικών μικρο-καψουλών με τραχύ εξωτερικό τοίχωμα αλλά και την μέτρηση των διαμέτρων των διάφορων κατηγοριών, έγινε απεικόνιση τους μέσω SEM. Οι κάψουλες τοποθετήθηκαν στους δειγματοφορείς και αφού υπέστησαν επιχρύσωση (spattering) εξετάστηκαν μέσω SEM (εικόνα 24). Καταμετρήθηκαν συνολικά 200 μικρο-κάψουλες κάθε κατηγορίας. Οι μέσοι διάμετροι απεικονίζονται στον Πίνακα 2, όπως επίσης και το διάγραμμα κατανομής διαμέτρων σε σχέση με τις στροφές ανάδευσης στην εικόνα 25. Παρατηρείται μια στενή κατανομή διαμέτρου σε κάθε κατηγορία.

Στροφές Ανάδευσης	Μέση διάμετρος	Τυπική απόκλιση
200 rpm	410,9 μm	± 21,9 μm
300 rpm	306,7 µm	± 15,3 μm
400 rpm	205,8 µm	± 26,3 µm
600 rpm	133,5 μm	± 34,5 µm
800 rpm	64 µm	\pm 27,6 μm

Πίνακας 2. Μέση διάμετρος σε σχέση με τις στροφές ανάδευσης.



Εικόνα 24. Κάψουλες τοποθετημένες στους δειγματοφορείς του SEM μετά απο επιχρύσωση.



Εικόνα 25. Διάγραμμα αλλαγής διαμέτρου σε σχέση με τις στροφές ανάδευσης.

Στο διάγραμμα παρατηρείται η γραμμική αλλαγή της διαμέτρου σε σχέση με τις στροφές ανάδευσης. Στην εικόνα 26 απεικονίζονται εικόνες SEM από τις δύο «ακραίες» κατηγορίες μικρο-καψουλών στις 200 RPM (C200) και στις 800 RPM (C800) απ' όπου εύκολα μπορεί να γίνει σύγκριση του μεγέθους. Επίσης, στην εικόνα 27 παρουσιάζονται και οι εικόνες των άλλων τριών κατηγοριών (C300, C400, C600). Παρατηρούνται σφαιρικές μικρο-κάψουλες με τραχύ εξωτερικό τοίχωμα, το οποίο είναι και επιθυμητό για την καλύτερη ενσωμάτωση τους στην πολυμερική μήτρα. Επίσης, ένα αρνητικό που παρατηρείται είναι η δημιουργία αγγλομερών (συσσωματωμάτων) λόγω της περίσσειας επιφανειοδραστικού που υπήρχε. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί μειώνοντας την συγκέντρωση σε EMA ή επιλέγοντας κάποιο άλλο διαλύτη κατά την έκπλυση (Bolimowski, Bond, & Wass, 2016).



Εικόνα 27. Αριστερά απεικονίζονται οι μικρο-κάψουλες που παρήχθησαν στις 200 RPM με μέση διάμετρο 410,9μm και δεξιά στις 800 RPM με μέση διάμετρο 64μm.



Εικόνα 28. Απεικόνιση μικρο-καψουλών στις 300rpm με μέση διάμετρο 306,7μm, στις 400 rpm με μέση διάμετρο 205,8μm και στις 600rpm με μέση διάμετρο 133,5μm.

6.2 Διαγράμματα φασματοσκοπίας Raman

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας Raman, έγινε μια επιβεβαίωση της δομής τους. Αρχικά ελήφθησαν τα φάσματα όλων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν από τα 200 cm⁻¹ έως τα 1800 cm⁻¹. Αυτό έγινε για να ταυτοποιηθούν οι δονητικές υπογραφές των υλικών που συνιστούν την κάψουλα και το εσωτερικό της. Τα δείγματα των καψουλών τοποθετήθηκαν στο μικροσκόπιο του φασματογράφου Raman, έγινε απομόνωση μιας μικρο-κάψουλας και άρχισε η λήψη φασμάτων καθώς το laser εμβάθυνε στην κάψουλα από το εξωτερικό της κάψουλας (0μm) έως τα 5μm με βήμα 0,5μm. Χρησιμοποιήθηκε πράσινο laser, μήκους κύματος 514,5 nm και το εύρος συχνοτήτων ήταν από τα 200 cm⁻¹ έως τα 1800 cm⁻¹. Οι κλίμακες κυματαριθμών αυτές επιλέχθηκαν με βάση το φάσμα που δίνουν οι κάψουλες. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη αναφορά στο εύρος τιμών που έχουν βρεθεί χαρακτηριστικές κορυφές των υλικών ανάλογα με την δομή τους και απεικονίζονται τα φάσματα όλων των υλικών. Η απόδοση των κορυφών σε δονήσεις συγκεκριμένων δεσμών, έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Pavia, Lampman, Kriz, & Vyvyan, 2013).

Στην εικόνα 28 απεικονίζεται η δομή του μορίου της Epikote 828. Σύμφωνα με τα φάσματα που λήφθηκαν, η Epikote 828, εμφανίζει αυξομειώσεις στην ένταση χαρακτηριστικών κορυφών οι οποίες βρίσκονται στα 1115 cm⁻¹, 1187 cm⁻¹, 1229 cm⁻¹, 1253 cm⁻¹ και σε πολλές ακόμη κορυφές όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 29. Επίσης, υπάρχει ένα εύρος



Εικόνα 29. Χημική δομή του μορίου της ρητίνης Epikote 828.

τιμών στο οποίο μπορούμε να συναντήσουμε κορυφές όπου υπάρχουν διαφοροποιήσεις στην ένταση τους, λόγω των δονήσεων των δεσμών των χαρακτηριστικών ομάδων τους.

H₂C-

Χαρακτηριστικές ομάδες Epikote 828 και εύρος τιμών:

Εποξικό (1240-1280 cm⁻¹) (m-s)



ка
и $(1000-1070 \text{ cm}^{-1}) \text{ (m-s)}$



Εικόνα 30. Διάγραμμα φάσματος Raman της ρητίνης.

Το ΕΡΑ εκπέμπει φάσματα με χαρακτηριστικές κορυφές στα: 1001 cm⁻¹, 1029 cm⁻¹ και 1190 cm⁻¹. Οι κορυφές αυτές προκύπτουν από τις δονήσεις της χαρακτηριστικής ομάδας των βενζοϊκών φθαλικών εστέρων στην οποία ανήκει το ΕΡΑ. Η δομή του ΕΡΑ οποία απεικονίζεται στην εικόνα 30 ενώ το χαρακτηριστικό του φάσμα στην εικόνα 31.



Εικόνα 31. Δομή μορίου του ΕΡΑ.



Εικόνα 32. Διάγραμμα φάσματος Raman του διαλύτη ΕΡΑ.

Ακόμη, η ουρία εμφανίζει κορυφή στα 1011 cm⁻¹ στη φασματοσκοπία Raman, όπως φαίνεται στην εικόνα 33. Επίσης, λόγω της χαρακτηριστικής ομάδας των αμιδίων στην οποία ανήκει η ουρία μπορεί να υπάρχει κάποια ενδιαφέρουσα κορυφή στο εύρος: (1100-1200 cm⁻¹) (m), (1550-1650 cm⁻¹) (m) και (1650-1700 cm⁻¹) (s). Ο μοριακός τύπος της ουρίας απεικονίζεται στην εικόνα 32.



Εικόνα 33. Χημική δομή της ουρίας.

Η φορμαλίνη είναι αραιωμένη φορμαλδεΰδη κατά 37%. Οι κορυφές που λαμβάνονται από την φορμαλίνη είναι στα 909 cm⁻¹, 1059 cm⁻¹, 1314 cm⁻¹ και 1492 cm⁻¹. Η φορμαλδεΰδη ανήκει στις αλδεΰδες οι οποίες εμφανίζουν κορυφές σε τιμές (1000-1150 cm⁻¹) (m), (1300-



Εικόνα 34. Διάγραμμα φάσματος Raman της ουρίας.

1450 cm⁻¹) (m), (1650-1750 cm⁻¹) (s) και (2700-2900 cm⁻¹) (m). Ο χημικός της τύπος και το χαρακτηριστικό της φάσμα και απεικονίζονται στην εικόνα 34 και 35 αντίστοιχα.



Εικόνα 35. Χημική δομή φορμαλίνης.



Εικόνα 36. Διάγραμμα φάσματος Raman για τη φορμαλίνη.

Επίσης, εκτός από τα τέσσερα «κύρια» υλικά από τα οποία αποτελούνται οι μικροκάψουλες, λήφθηκαν φάσματα και από τα υπόλοιπα υλικά που «βοήθησαν» στον σχηματισμό του τοιχώματος. Παρουσιάζονται λοιπόν τα φάσματα της ρερσοκινόλης, του χλωριδίου του αμμωνίου και του αιθυλενο-μαλεϊκού ανυδρίτη (ΕΜΑ) στην εικόνα 36.



Εικόνα 38. Διαγράμματα φασμάτων Raman του χλωριδίου του αμμωνίου, της ρεσορκινόλης και του ΕΜΑ.



Εικόνα 37. Διάγραμμα φάσματος Raman μικρο-κάψουλας από το εξωτερικό τοίχωμα έως τα 5μm.

Στην εικόνα 37 απεικονίζονται τα φάσματα που λήφθηκαν από το εξωτερικό του τοιχώματος έως τα 5 μm. Για την καλύτερη ανάλυση και απόδοση των κορυφών στην εικόνα 38 απεικονίζεται ένα φάσμα από το τοίχωμα.



Εικόνα 39. Διάγραμμα φάσματος Raman μικρο-κάψουλας στο 1μm βάθος.

Στα 638 cm⁻¹ βλέπουμε την κορυφή που αντιστοιχεί στο EMA, όπως και στα 1392 cm⁻¹ 1410-1480 cm⁻¹ μια τετραπλή κορυφή. Επίσης στα 1114 cm⁻¹, στα 1065 cm⁻¹ και 1489 cm⁻¹ παρατηρούμε κορυφές που αντιστοιχούν στην φορμαλίνη. Τέλος, στα 1012 cm⁻¹ βλέπουμε χαρακτηριστική κορυφή της ουρίας.

6.3 Διαγράμματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA)

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της Θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα των καψουλών. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 μελέτες, μια θέρμανση ενός δείγματος από τους 25-600°C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου (N), μία θέρμανση δείγματος στους 180°C και δίωρη ισόθερμη παραμονή και θέρμανση ενός άλλου δείγματος στους 210°C με δίωρη ισόθερμη παραμονή επίσης. Οι θερμοκρασίες αυτές επιλέχθηκαν βάσει της βιβλιογραφίας (Blaiszik et al., 2009) καθώς εκεί είχαν παρατηρηθεί από προηγούμενες μελέτες σημαντικές απώλειες μάζας του υλικού. Οι μελέτες αυτές έγιναν και για τις 5 κατηγορίες καψουλών σε ίδιες συνθήκες. Στην εικόνα 39 απεικονίζονται τα διαγράμματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για όλες τις κατηγορίες.



Εικόνα 40. Διαγράμματα TGA για τις 5 κατηγορίες μικρο-καψουλών.

Παρατηρείται αρχικά μια μικρή κλίσης της ευθείας στους 120°C η οποία οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση του τοιχώματος ουρίας-φορμαλδεΰδης των μικρο-καψουλών. Στη συνέχεια αρχίζει η πλήρης καύση του τοιχώματος (170 °C) αλλά και η εξάτμιση του καταλύτη ΕΡΑ που περιέχεται στον πυρήνα στη θερμοκρασία των 220 °C. Για τις μεγαλύτερες κάψουλες παρατηρείται μια πιο απότομη κλίση της ευθείας καθώς έχουν μεγαλύτερο τοίχωμα αλλά και περισσότερο αραιωμένο παράγοντα ίασης ενθυλακωμένο, όπως είναι φυσικό, σε σχέση με τις μικρότερες κάψουλες. Έπειτα παρατηρείται και μειωμένη απώλεια στην περίπτωση αυτή για τις μικρότερες κάψουλες καθώς έχουν μικρότερο τοίχωμα και λιγότερο παράγοντα ίασης.

Στη συνέχεια, ξεκινάει ο ομοπολυμερισμός της ενθυλακωμένης ρητίνης στην περιοχή των 370 °C έως ότου ολοκληρωθεί στους 450 °C. Στο σημείο αυτό έχουμε και την ολική καταστροφή των καψουλών. Συνολικά παρατηρείται πολύ ικανοποιητική θερμική σταθερότητα σε όλα τα μεγέθη καψουλών όπως επίσης, ότι η θερμική σταθερότητα των καψουλών γενικά, δεν επηρεάζεται από το μέγεθός τους.

79

Στις εικόνες 40 και 41 απεικονίζονται οι ισόθερμες αναλύσεις που έγιναν σε όλα τα δείγματα στους 180 °C και 210 °C αντίστοιχα. Αρχικά, η πρώτη αλλαγή στην κλίση παρατηρείται περίπου στους 120 °C όπου είναι και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερικού τοιχώματος. Αυτή είναι και η μέγιστη θερμοκρασία όπου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και ένα τέτοιο σύστημα καθώς από κει κι έπειτα το τοίχωμα μαλακώνει και αρχίζει να αποσυντίθεται με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του παράγοντα ίασης. Στην θερμοκρασία των 180 °C παρατηρούμε μια δεύτερη αλλαγή στην κλίση, γεγονός που οφείλεται στην αποσύνθεση του τοιχώματος στις κάψουλες C200. Επιβεβαιώνεται έτσι ότι οι μεγαλύτερες κάψουλες έχουν μεγαλύτερο τοίχωμα και πιο ασταθές. Παρόμοια θερμική σταθερότητα



Εικόνα 41. Διαγράμματα ισόθερμης παραμονής στους 180 °C όλων των κατηγοριών μικροκαψουλών.



Εικόνα 42. Διαγράμματα ισόθερμης παραμονής στους 210 °C όλων των κατηγοριών μικροκαψουλών.

υπάρχει όμως στις μικρότερες κάψουλες. Το τοίχωμα τους είναι ανθεκτικότερο με αποτέλεσμα, όσο μικρότερες οι κάψουλες, τόσο και πιο σταθερές θερμικά είναι.

Στην θερμοκρασία των 210 °C παρατηρούμε ακριβώς την ίδια συμπεριφορά σε θερμική σταθερότητα. Οι κάψουλες C200 και C300 έχουν μεγαλύτερο τοίχωμα το οποίο φαίνεται να έχει ήδη αποσυντεθεί σε μεγάλο ποσοστό με αποτέλεσμα στη θερμοκρασία αυτή να αρχίσει



Εικόνα 43. Συνοπτικά αποτελέσματα θερμικής σταθερότητας σε σχέση με τη διάμετρο των καψουλών.

ήδη να εξατμίζεται και ο διαλύτης που περιέχουν (μεγαλύτερη απώλεια μάζας). Παρατηρούμε έτσι κι εδώ, ότι οι μικρότερες κάψουλες έχουν ανθεκτικότερο τοίχωμα θερμικά και μικρότερη απώλεια μάζας λόγω αυτού. Στην εικόνα 42 παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της θερμικής σταθερότητας σε σχέση με το μέγεθος των καψουλών.

6.4 Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

Για την επιβεβαίωση της παρουσίας της ρητίνης αλλά και του διαλύτη στο εσωτερικό των καψουλών πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση μέσω DSC. Επίσης, επιβεβαιώθηκε και αναλύθηκε η θερμική σταθερότητα που είχε βρεθεί με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης. Ακόμη, βρέθηκαν και οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης όλων των υλικών.

Ο κύκλος θέρμανσης που επιλέχθηκε ήταν από τους 25-600 °C και ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 10°C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου. Όπως και στο TGA, έγινε μελέτη και των 5 κατηγοριών σε ίδιες συνθήκες. Στην εικόνα 43 απεικονίζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC και για τις 5 κατηγορίες καψουλών. Παρατηρείται ότι όλες ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά.

Αναλυτικότερα, η πρώτη πολύ μικρή εξώθερμη αντίδραση οφείλεται στην αποσύνθεση του τοιχώματος ουρίας-φορμαλδεΰδης και συμβαίνει περίπου στην θερμοκρασία των 160-170 °C. Στην εικόνα 44 απεικονίζεται σε μεγέθυνση η περιοχή ενδιαφέροντος, ενώ παρατηρείται



Εικόνα 44. Συγκεντρωτικό διάγραμμα DSC για όλα τα μεγέθη καψουλών.

πως οι μεγαλύτερες κάψουλες λόγω του πιο μεγάλου τοιχώματος που διέθεταν, παρουσιάζουν μεγαλύτερη κλίση στην ευθεία και η αποσύνθεση ξεκίνησε από τους 120 °C όπου είναι και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του τοιχώματος, όπως έχει αναφερθεί. Επιβεβαιώνεται έτσι, ότι η συγκεκριμένη κατηγορία καψουλών είχαν ίσως κάποιο σφάλμα ή ελάττωμα στο τοίχωμα. Έπειτα ακολουθεί η πλήρης καύση του τοιχώματος στην περιοχή των 220-230 °C, η οποία χαρακτηρίζεται από την απότομη κλίση της καμπύλης και την εξώθερμη αντίδραση που τη συνοδεύει. Στη συνέχεια παρατηρείται ακόμη μια μεγάλη εξώθερμη αντίδραση από τους 260-300 °C, όπου στο σημείο αυτό είναι το σημείο βρασμού του διαλύτη με τον οποίο είχε αραιωθεί η ρητίνη, του ΕΡΑ. Τέλος από τη θερμοκρασία των 360 °C έως τους 420 °C περίπου, ξεκινάει και ολοκληρώνεται, αντίστοιχα, ο ομοπολυμερισμός της ενθυλακωμένης ρητίνης Ερikote 828. Στον πίνακα 3 συνοψίζονται όλα τα γεγονότα που συμβαίνουν κατά τον έλεγχο της θερμικής σταθερότητας.



Εικόνα 45. Μεγέθυνση της περιοχής θερμοκρασιών έως τους 220 °C των διαγραμμάτων DSC.

Θερμοκρασιακή Περιοχή	Γεγονός
Έως τους 90 °C	Εξάτμιση περίσσειας νερού
120 °C	Υαλώδες μετάβαση τοιχώματος
170 °C	Αποσύνθεση τοιχώματος
220 - 230 °C	Πλήρης καύση τοιχώματος- Αρχή εξάτμισης διαλύτη
260 - 290 °C	Σημείο βρασμού διαλύτη
360 - 420 °C	Ομοπολυμερισμός ρητίνης

Πίνακας 3. Σύνοψη γεγονότων που συμβαίνουν κατά τον έλεγχο της θερμικής σταθερότητας.

6.5 Εκτίμηση της ικανότητας αυτο-ίασης σε επίπεδο μήτρας (Δοκίμια TDCB)

Τα δοκίμια TDCB κατασκευάστηκαν για την εύρεση του βέλτιστου βαθμού ίασης ανάλογα με το μέγεθος των καψουλών αλλά και του ποσοστού υποβάθμισης λόγω της εισαγωγής του συστήματος αυτο-ίασης. Με τη βοήθεια της συσκευής μικρο-μηχανικών δοκιμών και με τη χρήση του προγράμματος M Test Quattro πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές (εικόνα 45). Οι συνθήκες υπό τις οποίες έγιναν όλες οι δοκιμές είναι:

- Δυναμοκελί: 1 Klb
- Ρυθμός επιμήκυνσης: 1 mm/min



Εικόνα 46. Δοκίμιο τοποθετημένο στη συσκευή μικρο-μηχανικών δοκιμών.

Επίσης για τη διαδικασία της ίασης, μετά τον εφελκυσμό των δοκιμίων τα δοκίμια δέθηκαν σφιχτά με ταινία και τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 80°C για 48 ώρες καθώς σύμφωνα

με τη βιβλιογραφία (Coope, Mayer, Wass, Trask, & Bond, 2011a) εκεί παρατηρήθηκε από προηγούμενες έρευνες το καλύτερο ποσοστό αυτο-ίασης. Τα τελικά αποτελέσματα των δοκιμίων περιγράφονται στον Πίνακα 4. Τα δοκίμια πριν την ίαση (κατά την πρώτη δοκιμή) αναφέρονται ως virgin ενώ αυτά που υπέστησαν ίαση και επανεξετάστηκαν (κατά τη δεύτερη δοκιμή) αναφέρονται ως healed και το δοκίμιο αναφοράς (αναφέρεται ως Reference), για την σύγκριση του ποσοστού υποβάθμισης. Το ποσοστό αυτο-ίασης υπολογίζεται βάσει της σχέσης (1):

$$\zeta = \frac{M \epsilon \gamma. \Phi o \rho \tau io}{M \epsilon \gamma. \Phi o \rho \tau io}_{\Pi \rho i \nu \tau \eta \nu i \alpha \sigma \eta} \%$$
(1)

Πίνακας 4. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και υποβάθμισης σε επίπεδο μήτρας (δοκίμια TDCB).

Στροφές Ανάδευσης	Μέση Διάμετρος	Μέγιστο Φορτίο Virgin	Μέγιστο Φορτίο Healed	Ποσοστό αυτο-ίασης	Ποσοστό υποβάθμισης
Rererence	-	110 N	-	-	-
200 rpm	410,9 µm	91 N	62 N	$68 \pm 3\%$	- 18 ± 2%
300 rpm	306,7 µm	96 N	63 N	$65 \pm 2\%$	- 14 ± 2%
400 rpm	205,8 µm	98 N	59 N	$60 \pm 2\%$	- 11 ± 2%
600 rpm	133,5 µm	100 N	52 N	$52 \pm 2\%$	- 9 ± 1%
800 rpm	64 µm	103 N	46 N	$45 \pm 3\%$	- 7 ± 0,9%

Τα δοκίμια με κάψουλες της τάξεως των 410,9 μm εμφανίζουν μέσο μέγιστο φορτίο στα 91 Ν πριν την ίαση και 62 Ν μετά την ίαση, με το ποσοστό ίασης να κυμαίνεται στο 68% και το ποσοστό υποβάθμισης στο -18% περίπου. Οι κάψουλες με 7 φορές μικρότερο μέγεθος (64 μm) παρουσιάζουν αύξηση στο ποσοστό μείωσης αντοχής σε σχέση με τις πολύ μεγαλύτερες, ενώ αντιθέτως παρουσιάζουν μείωση στο ποσοστό ικανότητας ίασης. Στην παρακάτω εικόνα 46 απεικονίζονται χαρακτηριστικά διαγράμματα φορτίου μετατόπισης των δοκιμίων TDCB από τις 5 κατηγορίες καψουλών. Παρουσιάζονται τα διαγράμματα των δοκιμίων πριν και μετά την ίαση αλλά επίσης και το δοκίμιο αναφοράς. Στην παρακάτω εικόνα 47, απεικονίζονται η συσχέτιση του μεγέθους των καψουλών με το ποσοστό ικανότητας αυτο-ίασης και αλλά και του ποσοστού μείωσης αντοχής μετά την εισαγωγή του συστήματος ίασης. Για την ικανότητα αυτο-ίασης παρατηρείται ότι όσο μικραίνει το μέγεθος των καψουλών, τόσο μειώνεται και η ικανότητα αυτο-ίασης του συστήματος. Αυτό συμβαίνει για λόγους όπως:



Εικόνα 47. Χαρακτηριστικά διαγράμματα δοκιμίων των 5 κατηγοριών μικρο-καψουλών πριν και μετά την ίαση αλλά και του δοκιμίου αναφοράς.

 Κατά τη διάδοση της ρωγμής σε ένα σύστημα με μικρές κάψουλες, της τάξεως των 60 μm, η ρωγμή μπορεί να διαπεράσει από σημείο που δεν υπάρχει συνδεδεμένη κάψουλα.
 Σε αντίθετη περίπτωση, οι μεγαλύτερες κάψουλες καλύπτουν περισσότερο χώρο με αποτέλεσμα να σπάσουν έστω και αν η ρωγμή «περνάει» δίπλα τους σε ελάχιστο βαθμό. Υπάρχει η πιθανότητα αποκόλλησης των καψουλών από τη μήτρα και όχι θραύσης τους καθώς όσο μικραίνει το μέγεθος, τόσο αυξάνεται και η αντοχή του τοιχώματος των καψουλών (M. W. Keller & Sottos, 2006), με αποτέλεσμα να προτιμάτε η αποκόλληση από τη θραύση.



Εικόνα 48. Διάγραμμα συσχέτισης ποσοστού αυτο-ίασης και ποσοστού υποβάθμισης σε σχέση με το μέγεθος των καψουλών.

Όσον αφορά το ποσοστό μείωσης αντοχής του συστήματος σε σχέση με το μέγεθος των καψουλών, υπάρχει αντίστροφο φαινόμενο. Με τη μείωση του μεγέθους των καψουλών το μέγιστο φορτίο αντοχής, αυξάνεται. Το γεγονός αυτό οφείλεται αρχικά στην αύξηση της διεπιφάνειας μεταξύ μήτρας και καψουλών. Όσο μικρότερες είναι οι κάψουλες, τόσο αυξάνεται η διεπιφάνεια με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η απορρόφηση ενέργειας πριν την δημιουργία ρωγμής. Στις εικόνες 48 και 49 απεικονίζονται φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου και SEM, αντίστοιχα, από δοκίμια TDCB πριν και μετά τη θραύση και ίαση. Από τις εικόνες επιβεβαιώνονται οι παραπάνω υποθέσεις καθώς σε ένα μόνο δοκίμιο παρατηρούμε και αποκόλληση μικρο-κάψουλας από τη μήτρα και κάψουλες που δεν έχουν σπάσει.



Εικόνα 50. Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο αριστερά μετά την ίαση, όπου απεικονίζονται οι θεραπευμένες περιοχές και δεξιά από δοκίμιο πριν την ίαση όπου απεικονίζεται ζεκάθαρα το σύστημα ίασης. Και οι δύο φωτογραφίες λήφθηκαν από δοκίμιο που περιείχε μικρο-κάψουλες της τάζεως των 400 μm.



Εικόνα 49. Εικόνες SEM δοκιμίου μετά την ίαση όπου φαίνονται οι θεραπευμένες περιοχές και μη από δοκίμιο που περιέχει κάψουλες της τάζεως των 200 μm.

6.6 Εκτίμηση της ικανότητας αυτο-ίασης σε επίπεδο σύνθετου (Δοκίμια GFRP)

Για την αποτίμηση της ικανότητας ίασης κατασκευάστηκαν ινοπλισμένα σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού, τα οποία δοκιμάστηκαν σε δοκιμή τύπου ΙΙ, βάσει προτύπου, με τη χρήση ακουστικής εκπομπής. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε εφελκυστηκή μηχανή (Jinan Universal Testing Machine 100kN WDW-100) με ρυθμό 1 mm/min (εικόνα 50)



Εικόνα 51. Δοκίμιο τοποθετημένο στην μηχανή εφελκυσμού με συνδεδεμένο τον αισθητήρα ακουστικής εκπομπής.

Για τη διαδικασία της ίασης, μετά την κάμψη, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στην θερμοπρέσσα στους 80°C για 48 ώρες. Τα δοκίμια πριν την ίαση (κατά την πρώτη δοκιμή) αναφέρονται ως virgin ενώ αυτά που υπέστησαν ίαση και επανεξετάστηκαν (κατά τη δεύτερη δοκιμή) αναφέρονται ως healed. Το ποσοστό της ίασης υπολογίστηκε με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι βάσει του μέγιστου φορτίου (σχέση 2) και ο δεύτερος μέσω G_{IIc}, δηλαδή του κρίσιμου συντελεστή απελευθέρωσης ενέργειας σε θραύση τύπου ΙΙ (σχέση 3).

$$\zeta = \frac{M \epsilon \gamma. \ \Phi \circ \rho \tau io}{M \epsilon \gamma. \ \Phi \circ \rho \tau io}_{\Pi \rho i \nu \tau \eta \nu i \alpha \sigma \eta} \ \%$$
(2)

$$G_{\rm IIC} = \frac{9 {\rm Fua}^2}{2 {\rm b}(\frac{1}{4} {\rm L}^3 + 3 {\rm a}^2)}$$
(3)

Όπου F=Μέγιστο φορτίο, u=Μετατόπιση κεφαλών κατά την αποκόλληση, a=Απόσταση προ-ρωγμής από την κεφαλή, b=Πλάτος δοκιμίου, L=Ενεργό μήκος δοκιμίου.

6.6.1 Αποτελέσματα δοκιμίων με μορφοποίηση υπό κενό

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμίων που μορφοποιήθηκαν υπό κενό. Τα τελικά αποτελέσματα των δοκιμίων περιγράφονται στον Πίνακα 5 και 6 ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού του ποσοστού αυτο-ίασης. Για τα δοκίμια αναφοράς, το φορτίο που σημειώθηκε ήταν κατά μέσο όρο της τάξεως 1224 Ν. Το μέσο μέγιστο φορτίο που

σημειώθηκε στα δοκίμια CP200, όπου περιείχαν τις μεγαλύτερες μικρο-κάψουλες, ήταν της τάξεως των 734 N, ενώ μετά την ίαση στα 513 N με ποσοστό ίασης της τάξεως του 70%. Στα δοκίμια C800 το μέσο μέγιστο φορτίο ήταν στα 599 N ενώ μετά την ίαση στα 519 N με ποσοστό ίασης 86% περίπου. Παρατηρείται μια αντίστροφη κλιμάκωση του ποσοστού έναντι των δοκιμών σε επίπεδο μήτρας. Παρ' όλα αυτά, τα αποτελέσματα των δοκιμίων στις ενδιάμεσες κατηγορίες δεν εμφανίζουν κάποια συνοχή καθώς τα ποσοστά αυξομειώνονται αυθαίρετα. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στα ποσοστά βάσει του G_{IIc}.

Πίνακας 5. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (δοκίμια GFRP) με την τεχνική του κενού, βάσει του μέγιστου φορτίου.

Στροφές Ανάδευσης	Μέση Διάμετρος	Μέγιστο Φορτίο Virgin	Μέγιστο Φορτίο Healed	Ποσοστό αυτο-ίασης	Ποσοστό υποβάθμισης
Reference	-	1224 N	-	-	-
200 rpm	410,9 µm	734 N	513 N	$69,9 \pm 8,5 \%$	- 40,0 ± 15,2 %
300 rpm	306,7 µm	559 N	362 N	64,8 ± 18,9 %	- 54,3 ± 13,8 %
400 rpm	205,8 µm	649 N	519 N	80,0 ± 23,5 %	- 47,0 ± 4,5 %
600 rpm	133,5 µm	742 N	485 N	65,4 ± 13,9 %	- 39,3 ± 9,4 %
800 rpm	64 µm	599 N	519 N	86,6 ± 10,7 %	- 51,0 ± 1,5 %

Πίνακας 6. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (δοκίμια GFRP) με την τεχνική του κενού, βάσει του G_{IIc}.

Στροφές Ανάδευσης	Μέση Διάμετρος	G _{IIc} Virgin (kJ/m ²)	G _{IIc} Healed (kJ/m ²)	Ποσοστό αυτο- ίασης	Ποσοστό υποβάθμισης
Reference	-	5,75	-	-	-
200 rpm	410,9 µm	2,05	1,12	54,6 ± 38,0 %	- 65,2 ± 24,2 %
300 rpm	306,7 µm	1,50	1,08	72,0 ± 23,1 %	- 73,5 ± 28,3 %
400 rpm	205,8 µm	1,75	1,61	92,0 ± 23,4 %	- 69,5 ± 22,6 %
600 rpm	133,5 µm	2,07	1,25	60,3 ± 34,9 %	- 64,0 ± 18,9 %
800 rpm	64 µm	1,63	2,34	143,5 ± 10,9 %	- 71,6 ± 14,3 %

Στην εικόνα 51 παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης των 5 κατηγοριών. Από τα αποτελέσματα του ποσοστού ίασης και της υποβάθμισης βάσει του μέγιστου φορτίου του δοκιμίου, παρατηρείται αρχικά μεγάλη ανομοιογένεια, όπως ειπώθηκε, αλλά και μη ικανοποιητικά αποτελέσματα. Για την ικανότητα αυτο-ίασης, παρατηρείται ότι τα ποσοστά δεν έχουν κάποια συνοχή καθώς αρχικά στις μεγάλες κάψουλες υπάρχει η πιθανότητα θραύσης τους κατά την εισαγωγή τους στο σύνθετο και μετά την πίεση που δέχονται από την εισαγωγή τους σε σακούλα κενού. Ακόμη, οι κάψουλες ίσως διαπέρασαν την ενδιάμεση στρώση (interlayer) με την εφαρμογή της πίεσης κι έτσι να μειώθηκε αρκετά το ποσοστό τους στην επιθυμητή επιφάνεια. Επίσης πολύ μεγάλο είναι και το σφάλμα, λόγω της ανομοιογένειας πάχους της πολύστρωτης (δηλαδή από δοκίμιο σε



Εικόνα 52. Ενδεικτικά διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης δοκιμίων GFRP με μορφοποίηση υπό κενό.

δοκίμιο όπως κόπηκε η πλάκα) αλλά και στο πάχος του δοκιμίου πάνω και κάτω από τη στρώση με τις μικρο-κάψουλες, καθώς η πίεση που ασκείται λόγω του κενού δεν είναι και τόσο μεγάλη με αποτέλεσμα να δημιουργουνται μικρο-κενά. Στα γεγονότα αυτά οφείλεται και η μεγάλη μείωση της αντοχής σε σχέση με τον κρίσιμο παράγοντα απελευθέρωσης ενέργειας αλλά και του μέγιστου φορτίου.

Στα δοκίμια σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκε ακουστική εκπομπή (AE) για να μελετήσουμε αλλαγές στο ακουστικό προφίλ των υλικών μετά από τον κύκλο επούλωσης. Η ΑΕ είναι από τις τεχνικές μη καταστροφικού ελέγχου που μπορούν να δώσουν λεπτομερείς πληροφορίες για τα φαινόμενα θραύσης που εμφανίζονται στα ινοπλισμένα σύνθετα υλικά. Στις εικόνες 52, 53, 54, 55, 56 και 57 απεικονίζονται τα διαγράμματα ακουστικής εκπομπής των δοκιμίων αναφοράς και όλων των δοκιμίων από κάθε κατηγορία καψουλών για τις δοκιμές πριν και μετά την ίαση. Παρουσιάζονται 2 διαφορετικά διαγράμματα για την ακουστική εκπομπή, το πρώτο παρουσιάζει το πλήθος των σημάτων και το δεύτερο την κατανομή των σημάτων ανάλογα με την ένταση τους.



Εικόνα 53. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια αναφοράς με μορφοποίηση υπό κενό.

Στα διαγράμματα του δοκιμίου αναφοράς, το οποίο δεν περιέχει μικρο-κάψουλες, παρατηρούνται ελάχιστα σημεία ή αλλιώς χτυπήματα (hits) που έλαβε ο αισθητήρας της ΑΕ. Αυτο συμβαίνει καθώς το υλικό δεν περιείχε πολλές ατέλειες (διάκενα, μικρο-ρωγμές, κλπ.) με αποτέλεσμα κατά την δοκιμή το υλικό να αρχίσει να αποκτά ολοένα και περισσότερα μικρο-κενά τα οποία τελικώς «ενώνονται» μέχρι την τελική αστοχία.



Εικόνα 54. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C200 με μικρο-κάψουλες της τάζεως των 400μm.

Παρατηρείται επίσης ότι όλα τα χτυπήματα ήταν εντάσεως 40-60 dB και αποδίδονται σε αποκολλήσεις της μήτρας.

Διαφορετική ακουστική συμπεριφορά, σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς, παρουσιάζουν τα δοκίμια στα οποία τοποθετήθηκε το σύστημα ίασης. Στα δοκίμια C200 (κάψουλες της τάξεως των 400μm), παρατηρείται αυξημένο πλήθος χτυπημάτων στα δοκίμια πριν την ίαση σε σχέση με αυτά μετά την ίαση, όπως και από τα δοκίμια αναφοράς. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται, πρωτίστως στη δημιουργία κενών στην διεπιφάνεια κάψουλας-μήτρας που μπορεί να είχαν δημιουργηθεί, όπως επίσης και στη θραύση των μικρο-καψουλών, γεγονός



Εικόνα 55. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C300 με μικρο-κάψουλες της τάζεως των 300μm.

που είναι επιθυμητό για την ίαση. Στα δοκίμια μετά την ίαση παρατηρείται μειωμένος συνολικός αριθμός χτυπημάτων καθώς οι κάψουλες έχουν ήδη σπάσει. Παρ' όλα αυτά υπάρχει σημαντικός αριθμός hits τα οποία οφείλονται στο νέο υλικό που έχει δημιουργηθεί στην προηγούμενη περιοχή θραύσης. Αυτός είναι ακόμη ένας παράγοντας που τα χτυπήματα μετά την ίαση μειώθηκαν αλλά παρέμειναν αρκετά. Όσον αφορά την ένταση των χτυπημάτων παρατηρείται ότι τα περισσότερα σημεία βρίσκονται εντός της περιοχής 40-60 dB τα οποία οφείλονται σε θραύσεις της μήτρας. Αρκετά σημεία, όμως, βρίσκονται μεταξύ των περιοχών 60-80 dB και 80-100 dB. Στην πρώτη περίπτωση τα hits οφείλονται σε διαστρωματικές αποκολλήσεις, αποκόλληση ινών από τη μήτρα και ολίσθηση των επιπέδων λόγω τριβής κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Στην δεύτερη περίπτωση περιέχονται τα χτυπήματα που προκύπτουν από θραύση ινών καθώς κάτι τέτοιο λόγω του τύπου της δοκιμής είναι φυσιολογικό να συμβαίνει, σε μικρό βέβαια ποσοστό.



Εικόνα 56. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C400 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 200μm.

Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασαν και τα δοκίμια με τις υπόλοιπες κατηγορίες μικροκάψουλών. Εξαίρεση αποτελούν μόνο τα δοκίμια της κατηγορίας C800 με μέση διάμετρο καψουλών 64 μm όπου τα δοκίμια μετά την ίαση παρουσιάζουν περισσότερα χτυπήματα από αυτά πριν. Το γεγονός αυτό οφείλεται ίσως στο ότι στα συγκεκριμένα δοκίμια έχουν σπάσει πιθανώς πάρα πολλές κάψουλες σε σχέση με υπόλοιπα, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από το μεγάλο ποσοστό ίασης. Στον παρακάτω πίνακα 7 παρουσιάζονται τα συνολικά χτυπήματα πριν και μετά την ίαση των δοκιμίων που περιείχαν το σύστημα ίασης αλλά και του δοκιμίου αναφοράς για την εύκολη σύγκρισή τους.



Εικόνα 57. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C600 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 150μm.



Εικόνα 58. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια C800 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 60μm.

Δοκίμιο	Μέση	Χτυπήματα	Χτυπήματα	Χτυπήματα	Σύνολο
	Διάμετρος	στα 40-60	στα 61-80 dB	στα 81-100	χτυπημάτω ν
		dB		dB	
Reference	-	411	9	2	422
C200 Virgin	410,95 μm	8872	1110	88	10070
C200 Healed	410,95 μm	1971	387	6	2364
C300 Virgin	306,7 µm	7381	642	14	8044
C300 Healed	306,7 µm	3399	1130	21	8044
C400 Virgin	205,8 µm	7278	658	5	7941
C400 Healed	205,8 µm	2817	627	5	3449
C600 Virgin	133,5 µm	7051	200	-	7251
C600 Healed	133,5 µm	1708	3	1	1712
C800 Virgin	64 µm	6056	89	-	2934
C800 Healed	64 µm	2845	1482	7	7545

Πίνακας 7. Πίνακας καταγραφής σημάτων ΑΕ για όλα τα δοκίμια με την τεχνική του κενού.

6.6.2 Αποτελέσματα δοκιμίων με μορφοποίηση στην πρέσα

Καθώς τα αποτελέσματα των δοκιμίων με μορφοποίηση υπό κενό δεν ήταν ικανοποιητικά ως προς την συνοχή τους αλλά και ως προς το ποσοστό υποβάθμισης, δοκιμάστηκε η τεχνική μορφοποίησης σε πρέσα. Τα αποτελέσματα ήταν σαφώς πολύ καλύτερα ως προς την υποβάθμιση της αντοχής μετά την εισαγωγή του συστήματος, καθώς όχι μόνο μηδενίστηκε αλλά οδήγησε και σε βελτίωση της βάσει του μέγιστου φορτίου. Επίσης τα αποτελέσματα της αναβάθμισης, πλέον, της μέγιστης αντοχής και του ποσοστού ίασης απέκτησαν συνοχή αλλά και μικρότερο περιθώριο σφάλματος. Στις εικόνες 58 και 59 απεικονίζονται ενδεικτικά διαγράμματα δοκιμής τύπου ΙΙ για το δοκίμιο αναφοράς αλλά και κάθε κατηγορίας δοκιμίων με μικρο-κάψουλες. Αρχικά παρατηρείται η αύξηση του μέγιστου φορτίου που υπάρχει στα δοκίμια με κάψουλες σε σχέση με το αναφοράς με αποτέλεσμα να μην υπάρχει πλέον υποβάθμιση των ιδιοτήτων αλλά αναβάθμιση. Αναλυτικότερα, στα δοκίμια νίται του φορτίο σφοτίο στα 639 Ν έναντι του δοκιμίου αναφοράς το οποίο ήταν στα 636 Ν. Για τα δοκίμια CP300, CP400, CP600 και CP800 τα μέσα μέγιστα φορτία ήταν στα 705 Ν, 745Ν,



Εικόνα 59. Διάγραμμα δοκιμίου αναφοράς με μορφοποίηση σε πρέσα

766N και 801 N αντίστοιχα. Τα ποσοστά ίασης κυμάνθηκαν στα 79%, 76%, 72%, 70% και 58% αντίστοιχα για τις κατηγορίες CP200, CP300, CP400, CP600 και CP800 αντίστοιχα. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται όλα αναλυτικά στον Πίνακα 8. Παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα δοκίμια σε επίπεδο μήτρας και σε ποσοστό ίασης αλλά και στο ποσοστό υποβάθμισης με βάση το μέγιστο φορτίο. Το ποσοστό αυτοίασης μειώνεται καθώς οι κάψουλες μικραίνουν αλλά το ποσοστό αναβάθμισης, πλέον, αυξάνεται. Στην πρώτη περίπτωση, όπως και στα δοκίμια TDCB, το ποσοστό ίασης μειώνεται καθώς οι μικρότερε κάψουλες είναι ανθεκτικότερες γι' αυτό κάποιες φορές



Εικόνα 60. Διαγράμματα δοκιμίων με μικρο-κάψουλες κάθε κατηγορίας πριν και μετά την ίαση αλλά και σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

προτιμάται η αποκόλληση τους παρά η θραύση τους. Σχετικά με την υποβάθμιση της μέγιστης αντοχής βλέπουμε πως εδώ υπάρχει καλυτέρευση καθώς οι κάψουλες αυξάνουν την διεπιφάνεια, απορροφούν ενέργεια, είτε για να θραυτούν είτε για να αποκολληθούν, εμποδίζοντας ή «καθυστερώντας» την διάδοση της ρωγμής.

Πίνακας 8. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (δοκίμια GFRP) με την τεχνική της πρέσας, βάσει του μέγιστου φορτίου.

Στροφές Ανάδευσης	Μέση Διάμετρος	Μέγιστο Φορτίο Virgin	Μέγιστο Φορτίο Healed	Ποσοστό αυτο-ίασης	Ποσοστό υποβάθμισης
Reference	-	636 N	-	-	-
200 rpm	410,9 µm	639 N	506 N	79,1 ± 3,1 %	$+0,1 \pm 8,7 \%$
300 rpm	306,7 µm	705 N	540 N	76,6 ± 19,3 %	$+10,8 \pm 11,9$ %
400 rpm	205,8 µm	745 N	536 N	71,9 ± 20,6 %	+17,1 ± 19,2 %
600 rpm	133,5 µm	766 N	535 N	69,8 ± 26,3 %	$+20,4 \pm 19,4$ %
800 rpm	64 µm	801 N	472 N	58,9 ± 19,1 %	$+25,9 \pm 10,7$ %

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των δοκιμίων βάσει του κρίσιμου συντελεστή απελευθέρωσης ενέργειας GIIc. Ενώ τα αποτελέσματα βάσει του μέγιστου φορτίου παρουσιάζουν μια συνοχή, τα αποτελέσματα βάσει του συντελεστή GIIc, φαίνονται να μην παρουσιάζουν κάποια τακτικότητα. Για το ποσοστό ίασης, τα φαινόμενα που μπορεί να έχουν συμβεί είναι ότι σε κάποια δοκίμια και σε ορισμένα σημεία ανάλογα την πίεση, οι κάψουλες μπορεί να έχουν θραυτεί ή να έχουν περάσει την ενδιάμεση στρώση. Σχετικά με το ποσοστό υποβάθμισης βάσει GIIc παρατηρούμε μια μεγάλη μείωση από τα



Εικόνα 61. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια αναφοράς με μορφοποίηση υπό κενό.

δοκίμια αναφοράς στα δοκίμια με κάψουλες. Αυτό, οφείλεται πιθανώς στο ότι οι κάψουλες δρούν ως ατέλεια στο υλικό με αποτέλεσμα να δημιουργούν πολλά μικρο-κενά τα οποία ενώνονται εύκολα και γρήγορα εμποδίζοντας το υλικό να δεχτεί μεάλη παραμόρφωση. Στη συνέχεια στις εικόνες 60, 61, 62, 63, 64 και 65 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με πρέσα.

Πίνακας 9. Συγκεντρωτικός πίνακας μεγέθους καψουλών και ποσοστού αυτο-ίασης και υποβάθμισης σε επίπεδο σύνθετου υλικού (με την τεχνική της πρέσας, βάσει του G_{IIc}.

Στροφές Ανάδευσης	Μέση Διάμετρος	GIIc Virgin (kJ/m ²)	GIIc Healed (kJ/m ²)	Ποσοστό αυτο- ίασης	Ποσοστό υποβάθμισης
Reference	-	3,15	-	-	-
200 rpm	410,9 µm	1,79	1,68	93,2 ± 9,0 %	- 56,8 ± 7,6 %
300 rpm	306,7 µm	1,83	1,21	65,6 ± 44,6 %	- 58,0 ± 9,1 %
400 rpm	205,8 µm	2,03	2,21	$103,0 \pm 60,0$ %	- 64,6 ± 13,8 %
600 rpm	133,5 µm	1,76	1,12	63,3 ± 37,7 %	- 56,0 ± 2,9 %
800 rpm	64 µm	1,96	0,64	33,5 ± 23,3 %	- 62,3 ± 8,7 %



Εικόνα 62. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP200 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 400μm.

Στα διαγράμματα ακουστικής εκπομπής του δοκιμίου αναφοράς παρατηρείται αυξημένη δραστηριότητα σε χτυπήματα από όλα τα υπόλοιπα δοκίμια που περιέχουν μικρο-κάψουλες. Το γεγονός αυτό οφείλεται ότι στην τεχνική της πρέσας δεν υπάρχουν καθόλου μικρο-κενά,



Εικόνα 63. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP300 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 300μm.

λόγω της αυξημένης πίεσης που δέχεται το υλικό, με αποτέλεσμα τα δοκίμια να γίνονται πιο εύθραυστα αλλά να αυξάνεται η παραμόρφωσή που μπορούν να υποστούν ως τη θραύση. Το φαινόμενο αυτό εξηγεί και τον αρκετά αυξημένο κρίσιμο συντελεστή απελευθέρωσης ενέργειας στα δοκίμια αναφοράς.

Όσον αφορά τα δοκίμια με μικρο-κάψουλες παρατηρούνται τα ίδια φαινόμενα με τα δοκίμια με μορφοποίηση υπό κενό. Η διαφορά τους είναι ότι το πλήθος των χτυπημάτων είναι γενικά μικρότερο και στα δοκίμια πριν την ίαση αλλά και μετά για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Στον πίνακα 10 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά το πλήθος των hits όλων των δοκιμίων.



Εικόνα 64. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP400 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 200μm



Εικόνα 65. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP600 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 150μm.



Εικόνα 66. Διαγράμματα ακουστικής εκπομπής για τα δοκίμια CP800 με μικρο-κάψουλες της τάξεως των 60μm.

Δοκίμιο	Μέση	Χτυπήματα	Χτυπήματα	Χτυπήματα	Σύνολο
	Διάμετρος	στα 40-60	στα 61-80 dB	στα 81-100	χτυπημάτω ν
		dB		dB	
Reference	-	11770	406	5	12181
CP200 Virgin	410,95 μm	845	2	-	847
CP200 Healed	410,95 μm	1484	3	-	1487
CP300 Virgin	306,7 µm	2742	1041	117	3900
CP300 Healed	306,7 µm	732	72	6	810
CP400 Virgin	205,8 µm	494	5	-	495
CP400 Healed	205,8 µm	1272	26	-	1298
C600 Virgin	133,5 µm	1851	910	88	2849
C600 Healed	133,5 µm	1315	118	2	1435
C800 Virgin	64 µm	2109	876	279	3264
C800 Healed	64 µm	64	4	-	68

7 ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

7.1 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια μικρή σύνοψη των αποτελεσμάτων και αναφέρονται τα συμπεράσματα που απορρέουν από αυτά.

Αρχικά, έγινε η σύνθεση των μικρο-καψουλών με τη μέθοδο του in situ πολυμερισμού γαλακτώματος. Για την επιβεβαίωση ότι σχηματίστηκαν πράγματι σφαιρικές μικροκάψουλες αλλά και τον υπολογισμό της μέσης διαμέτρου κάθε κατηγορίας έγινε ανάλυση ενός μικρού δείγματος με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Παρατηρήθηκε στενή κατανομή διαμέτρου σε κάθε κατηγορία.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση με τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) για την επιβεβαίωση της παρουσίας της ρητίνης και του διαλύτη στο εσωτερικό των καψουλών αλλά και την εύρεση της θερμοκρασίας αποσύνθεσης και καυσης κάθε υλικού. Στη συνέχεια, έγινε θερμική ανάλυση και με τη μέθοδο της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA). Σε ένα κύκλο θέρμανσης που πραγματοποιήθηκε εξετάστηκε η θερμική σταθερότητα καθώς και κατά τη δίωρη παραμονή σε 2 επιλεγμένες θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκαν ικανοποιητική θερμική σταθερότητα.

Ακόμη, για την επιβεβαίωση του σχηματισμού του τοιχώματος ουρίας-φορμαλδεΰδης το οποίο περικλείει τον πυρήνα που αποτελείται από την εποξειδική ρητίνη (DGEBA) και τον διαλύτη (EPA), έγινε ανάλυση μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Μετά από την ανάλυση των φασμάτων που προέκυψαν, μετρήθηκε το πάχος του τοιχώματος προσεγγιστικά.

Για την εύρεση της ικανότητας αυτο-ίασης, κατασκευάστηκαν δοκίμια μηχανικής καταπόνησης με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες με διαφορετικές διαμέτρους. Σε επίπεδο μήτρας παρατηρήθηκε ότι όσο μειώνεται η διάμετρος τόσο μειώνεται το ποσοστό αυτοίασης σε αντίθεση με το ποσοστό υποβάθμισης το οποίο αυξάνεται. Σε επίπεδο σύνθετου τα ποσοστά ίασης και υποβάθμισης κυμάνθηκαν σε διάφορα επίπεδα καθώς το σύστημα χρήζει βελτίωσης.

7.2 Μελλοντικοί Στόχοι

Όπως και κάθε τομέας της επιστήμης, έτσι και τα αυτο-ιάσιμα υλικά έχουν περιθώρια για περαιτέρω έρευνα. Μια ενδιαφέρουσα μελέτη θα ήταν η ενθυλάκωση νανοενισχυμένης ρητίνης, είτε με νανοσωλήνες άνθρακα, είτε με άμορφο άνθρακα ή και με συνδυασμό των δύο. Η ενισχυμένη ρητίνη έχει γενικά αποδώσει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, έτσι θα μπορούσε να βελτιώσει την ικανότητα αυτο-ίασης σημαντικά.

Ακόμη μία έρευνα που θα μπορούσε να γίνει είναι η ενσωμάτωση αγώγιμων σωματιδίων στο τοίχωμα των καψουλών για την διερεύνηση ηλεκτρικών ή διηλεκτρικών ιδιοτήτων, μετά την ενσωμάτωση τους σε απλά μήτρα ή σε σύνθετο υλικό.

Τέλος, ιδιαίτερα ελκυστικό, θα ήταν η κατασκευή επαναφορτίσιμων μικρο-καψουλών με την τεχνική του πολυμερισμού γαλακτώματος. Κάτι τέτοιο θα ήταν πολύ σημαντικό, καθώς θα μπορούσε αυτομάτως η κατηγορία αυτή να έχει περισσότερους από έναν κύκλο ίασης, γεγονός που συμβαίνει στις άλλες δύο κατηγορίες αυτο-ιάσιμων πολυμερών.

Βιβλιογραφία

- Θεόδωρος Ματίκας Κωνσταντίνος Δάσιος Αλκιβιάδης Παϊπέτης. (2014). Άσκηση 2: Ακουστική Εκπομπή. Ιn *Εργαστήριο Υλικών VI*. Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Μπέλτσιος, Κ. Γ. (2010). Επιστήμη και Τεχνολογία Σύνθετων Υλικών. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα.
- Angelatos, A. S., Radt, B., & Caruso, F. (2005). Light-Responsive Polyelectrolyte / Gold Nanoparticle Microcapsules. *Society*, 3071–3076. https://doi.org/10.1021/jp045070x
- Aragon, A. M., Wayer, J. K., Geubelle, P. H., Goldberg, D. E., & White, S. R. (2008).
 Design of microvascular flow networks using multi-objective genetic algorithms. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 197(49–50), 4399–4410.
 https://doi.org/10.1016/j.cma.2008.05.025
- Atkin, R., Davies, P., Hardy, J., & Vincent, B. (2004). Preparation of Aqueous Core / Polymer Shell Microcapsules by Internal Phase Separation. *Span*, 7979–7985. https://doi.org/10.1021/ma048902y
- Beiermann, B. a, Keller, M. W., & Sottos, N. R. (2009). Self-healing flexible laminates for resealing of puncture damage. *Smart Materials and Structures*, 18(8), 85001. https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/8/085001
- Bekas, D. G., Baltzis, D., & Paipetis, A. S. (2017). Nano-reinforced polymeric healing agents for vascular self-repairing composites. *Materials and Design*, 116, 538–544. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.049
- Bekas, D. G., Tsirka, K., Baltzis, D., & Paipetis, A. S. (2016). Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques. *Composites Part B: Engineering*, 87, 92–119. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.057
- Blaiszik, B. J., Caruso, M. M., McIlroy, D. A., Moore, J. S., White, S. R., & Sottos, N. R. (2009). Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. *Polymer*, 50(4), 990–997. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.040
- Blaiszik, B. J., Kramer, S. L. B., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R. (2010). Self-Healing Polymers and Composites. *Annual Reviews*, 40, 179–211. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532
- Blaiszik, B. J., Sottos, N. R., & White, S. R. (2008). Nanocapsules for self-healing materials. *Composites Science and Technology*, 68(3–4), 978–986.
https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.021

- Bleay, S. M., Loader, C. B., Hawyes, V. J., Humberstone, L., & Curtis, P. T. (2001). A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites- Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(12), 1767–1776. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00020-3
- Bolimowski, P. A., Bond, I. P., & Wass, D. F. (2016). Robust synthesis of epoxy resinfilled microcapsules for application to self-healing materials Subject Areas : Author for correspondence : *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 374. https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0083
- Bon, S. A. F., & Chen, T. (2007). Pickering stabilization as a tool in the fabrication of complex nanopatterned silica microcapsules. *Langmuir*, 23(19), 9527–9530. https://doi.org/10.1021/la7016769
- Brown, E. N., Sottos, N. ., & White, S. R. (2002). Fracture Testing of a Self-Healing Polymer Composite. *Experimental Mechanics*, 42(4), 372–379. https://doi.org/10.1177/001448502321548193
- Brown, E. N., White, S. R., & Sottos, N. R. (2004). Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite. *Journal of Materials Science*, 39(5), 1703–1710. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000016173.73733.dc
- Brown, E. N., White, S. R., & Sottos, N. R. (2005). Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite - Part II: In situ self-healing. *Composites Science and Technology*, 65(15–16 SPEC. ISS.), 2474–2480. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.053
- Caruso, F. (1998). Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. *Science*, 282(5391), 1111–1114. https://doi.org/10.1126/science.282.5391.1111
- Caruso, M. M., Blaiszik, B. J., White, S. R., Sottos, N. R., & Moore, J. S. (2008). Full recovery of fracture toughness using a nontoxic solvent-based self-healing system. *Advanced Functional Materials*, 18(13), 1898–1904. https://doi.org/10.1002/adfm.200800300
- Caruso, Delafuente, Ho, Sottos, Moore, & White. (2007). Solvent-promoted self-healing epoxy materials. *Macromolecules*, 40(25), 8830–32. https://doi.org/10.1021/ma701992z
- Chen, X., Dam, M. A., Ono, K., Mal, A., Shen, H., Nut, S. R., ... Wudl, F. (2002). A

Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science*, 295(5560), 1698–1702. https://doi.org/10.1126/science.1065879

- Chen, X., Wudl, F., Mal, A. K., Shen, H., Nutt, S. R., Chen, X., ... Nutt, S. R. (2003). New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials. *Macromolecules*, *36*, 1802– 1807. https://doi.org/10.1021/ma0210675
- Chipara, M. D., Chipara, M., Shansky, E., & Zaleski, J. M. (2009). Self-healing of high elasticity block copolymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 20(4), 427–431. https://doi.org/10.1002/pat.1296
- Cho, S. H., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R., & Braun, P. V. (2006). Polydiniethylsiloxane-based self-healing materials. *Advanced Materials*, 18(8), 997– 1000. https://doi.org/10.1002/adma.200501814
- Cho, S. H., White, S. R., & Braun, P. V. (2009). Self-healing polymer coatings. *Advanced Materials*, *21*(6), 645–649. https://doi.org/10.1002/adma.200802008
- Coope, T. S., Mayer, U. F. J., Wass, D. F., Trask, R. S., & Bond, I. P. (2011a). Self-healing of an epoxy resin using scandium(III) triflate as a catalytic curing agent. *Advanced Functional Materials*, 21(24), 4624–4631. https://doi.org/10.1002/adfm.201101660
- Coope, T. S., Mayer, U. F. J., Wass, D. F., Trask, R. S., & Bond, I. P. (2011b). Self-Healing of an Epoxy Resin Using Scandium (III) Trifl ate as a Catalytic Curing Agent. Advanced Functional Materials, 21(Iii), 4624–4631. https://doi.org/10.1002/adfm.201101660
- Coope, T. S., Wass, D. F., Trask, R. S., & Bond, I. P. (2014). Metal triflates as catalytic curing agents in self-healing fibre reinforced polymer composite materials. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(2), 208–218. https://doi.org/10.1002/mame.201300026
- Cordier, P., Tournilhac, F., Soulié-Ziakovic, C., & Leibler, L. (2008). Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, 451(7181), 977–80. https://doi.org/10.1038/nature06669
- Coyle, E. A., Maguire, L. P., & McGinnity, T. M. (2004). Self-repair of embedded systems. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 17(1), 1–9. https://doi.org/10.1016/j.engappai.2003.11.009
- De Geest, B. G., Van Camp, W., Du Prez, F. E., De Smedt, S. C., Demeester, J., & Hennink, W. E. (2008). Degradable multilayer films and hollow capsules via a "click"

strategy. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(12–13), 1111–1118. https://doi.org/10.1002/marc.200800093

Directorate, E. (2006). Airbus Industrie Test Method, (15997), 1-8.

- Donath, E., Sukhorukov, G. B., Caruso, F., Davis, S. a, & Möhwald, H. (1998). Novel Hollow Polymer Shells by Colloid Templated Assembly of Polyelectrolytes. *Angew Chem Int Ed Engl*, 37(16), 2201–2205. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980904)37:16<2201::AID-ANIE2201>3.0.CO;2-E
- Dowding, P. J., Atkin, R., Vincent, B., & Bouillot, P. (2004). Oil core-polymer shell microcapsules prepared by internal phase separation from emulsion droplets. I. Characterization and release rates for microcapsules with polystyrene shells. *Langmuir*, 20(26), 11374–11379. https://doi.org/10.1021/la048561h
- Dry, C. (1994). Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart timed release of chemicals from fibers into cement matrices. *Smart Materials and Structures*, 3, 118–123. https://doi.org/10.1088/0964-1726/3/2/006
- Dry, C. (1996). Procedures Developed for Self-Repair of Polymeric Matrix Composite Materials. *Composite Structures*, *35*, 263–269.
- Dry, C. M., & Sottos, N. R. (1993). Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials. 1993 North American Conference on Smart Structures and Materials, 1916, 438–444. https://doi.org/10.1117/12.148501
- Esser-Kahn, A. P., Odom, S. A., Sottos, N. R., White, S. R., & Moore, J. S. (2011). Triggered release from polymer capsules. *Macromolecules*, 44(14), 5539–5553. https://doi.org/10.1021/ma201014n
- Farrar, C. R., & Worden, K. (2007). An introduction to structural health monitoring.
 Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 365(1851), 303–315. https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1928
- Fischer, H. (2010). Self-repairing material systems—a dream or a reality? *Natural Science*, 2(8), 873–901. https://doi.org/10.4236/ns.2010.28110
- Ghazali, H., Ye, L., & Zhang, M. Q. (2016). Interlaminar fracture of CF/EP composite containing a dual-component microencapsulated self-healant. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 82, 226–234. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.12.012
- Ghazali, H., Ye, L., & Zhang, M. Q. (2017). Mode II interlaminar fracture toughness of CF/EP composite containing microencapsulated healing resins. *Composites Science*

and Technology, 142, 275-285. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.02.018

- Haase, M. F., Grigoriev, D. O., Möhwald, H., & Shchukin, D. G. (2012). Development of nanoparticle stabilized polymer nanocontainers with high content of the encapsulated active agent and their application in water-borne anticorrosive coatings. *Advanced Materials*, 24(18), 2429–2435. https://doi.org/10.1002/adma.201104687
- Hayes, S. A., Jones, F. R., Marshiya, K., & Zhang, W. (2007). A self-healing thermosetting composite material. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(4), 1116–1120. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.06.008
- Hayes, S. A., Zhang, W., Branthwaite, M., & Jones, F. R. (2007). Self-healing of damage in fibre-reinforced polymer-matrix composites. *Journal of The Royal Society Interface*, 4(13), 381–387. https://doi.org/10.1098/rsif.2006.0209
- Higuchi, T. (1963). Mechanism of sustained???action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 52(12), 1145–1149. https://doi.org/10.1002/jps.2600521210
- Hondred, P. R., Salat, L., Mangler, J., & Kessler, M. R. (2014). Tung oil-based thermosetting polymers for self-healing applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(12), 1–9. https://doi.org/10.1002/app.40406
- Huang, J.-H., Kim, J., Ding, Y., Jayaraman, A., & Ugaz, V. M. (2013). Embedding synthetic microvascular networks in poly(lactic acid) substrates with rounded crosssections for cell culture applications. *PloS One*, 8(9), e73188. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0073188
- Jin, H., Miller, G. M., Sottos, N. R., & White, S. R. (2011). Fracture and fatigue response of a self-healing epoxy adhesive. *Polymer*, 52(7), 1628–1634. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.011
- Jones, a S., Rule, J. D., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R. (2007). Life extension of self-healing polymers with rapidly growing fatigue cracks. *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, 4(13), 395–403. https://doi.org/10.1098/rsif.2006.0199
- Kalista, S. J., & Ward, T. C. (2007). Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. *Journal of the Royal Society*, *Interface*, 4(13), 405–11. https://doi.org/10.1098/rsif.2006.0169
- Kalista, S. J., Ward, T. C., & Oyetunji, Z. (2007). Self-Healing of Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture. *Mechanics of*

Advanced Materials and Structures, *14*(5), 391–397. https://doi.org/10.1080/15376490701298819

- Katagiri, K., Matsuda, A., & Caruso, F. (2006). Effect of UV-irradiation on polyelectrolyte multilayered films and hollow capsules prepared by layer-by-layer assembly. *Macromolecules*, 39(23), 8067–8074. https://doi.org/10.1021/ma0615598
- Keller, M. W., & Sottos, N. R. (2006). Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer. *Experimental Mechanics*, 46(6), 725–733. https://doi.org/10.1007/s11340-006-9659-3
- Keller, M. W., White, S. R., & Sottos, N. R. (2007). A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer. Advanced Functional Materials, 17(14), 2399–2404. https://doi.org/10.1002/adfm.200700086
- Keller, M. W., White, S. R., & Sottos, N. R. (2008). Torsion fatigue response of selfhealing poly(dimethylsiloxane) elastomers. *Polymer*, 49(13–14), 3136–3145. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.041
- Kessler, M. R., & White, S. R. (2001a). Self-activated healing of delamination damage in woven composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(5), 683–699. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00149-4
- Kessler, M. R., & White, S. R. (2001b). Self Activated Healing of Delamination Damage in Woven Composites. *Composites Part A*, *32*, 683–699.
- Kinnane, C. R., Such, G. K., & Caruso, F. (2011). Tuning the properties of layer-by-layer assembled poly(acrylic acid) click films and capsules. *Macromolecules*, 44(5), 1194– 1202. https://doi.org/10.1021/ma102593k
- Leclercq, S., Harlander, K. R., & Reineccius, G. A. (2009). Formation and characterization of microcapsules by complex coacervation with liquid or solid aroma cores. *Flavour* and Fragrance Journal, 24(1), 17–24. https://doi.org/10.1002/ffj.1911
- Li, J., Hitchcock, A. P., & Stöver, H. D. H. (2010). Pickering emulsion templated interfacial atom transfer radical polymerization for microencapsulation. *Langmuir*, 26(23), 17926–17935. https://doi.org/10.1021/la102867v
- Li, Q., Siddaramaiah, Kim, N. H., Hui, D., & Lee, J. H. (2013). Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy. *Composites Part B: Engineering*, 55, 79–85. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.06.006
- Liu, X., Sheng, X., Lee, J. K., & Kessler, M. R. (2009). Synthesis and characterization of

melamine- urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(6–7), 389–395. https://doi.org/10.1002/mame.200900015

- Loxley, A., & Vincent, B. (1998). Preparation of Poly(methylmethacrylate) Microcapsules with Liquid Cores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1), 49–62. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1998.5698
- Luo, X., Ou, R., Eberly, D. E., Singhal, A., Viratyaporn, W., & Mather, P. T. (2009). A thermoplastic/thermoset blend exhibiting thermal mending and reversible adhesion. ACS Applied Materials and Interfaces, 1(3), 612–620. https://doi.org/10.1021/am8001605
- McGarel, O. J., & Wool, R. P. (1987). Craze growth and healing in polystyrene. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 25(12), 2541–2560. https://doi.org/10.1002/polb.1987.090251209
- McIlroy, D. A., Blaiszik, B. J., Caruso, M. M., White, S. R., Moore, J. S., & Sottos, N. R. (2010). Microencapsulation of a reactive liquid-phase amine for self-healing Epoxy composites. *Macromolecules*, 43(4), 1855–1859. https://doi.org/10.1021/ma902251n
- Mechanics, A., & Engineering, A. (2003). In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *Journal of Microencapsulation*, 20(6), 719– 730. https://doi.org/10.1080/0265204031000154160
- Mercy, J. L., & Prakash, S. (2016). Self healing composite materials: A review. *International Journal of ChemTech Research*, 9(3), 316–324.
- Montarnal, D., Tournilhac, F., Hidalgo, M., Couturier, J. L., & Leibler, L. (2009). Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers. *Journal of the American Chemical Society*, 131(23), 7966–7967. https://doi.org/10.1021/ja903080c
- Motuku, M., Vaidya, U. K., & Janowski, G. M. (1999). Parametric studies on selfrepairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact. *Smart Materials and Structures*, 8(5), 623–638. https://doi.org/10.1088/0964-1726/8/5/313
- Norris, C. J., Bond, I. P., & Trask, R. S. (2011). Interactions between propagating cracks and bioinspired self-healing vascules embedded in glass fibre reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 71(6), 847–853. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.027

O'Connor, K. M., & Wool, R. P. (1980). Optical studies of void formation and healing in

styrene-isoprene-styrene block copolymers. *Journal of Applied Physics*, *51*(10), 5075–5079. https://doi.org/10.1063/1.327423

- O'Sullivan, M., Zhang, Z., & Vincent, B. (2009). Silica-shell/oil-core microcapsules with controlled shell thickness and their breakage stress. *Langmuir*, 25(14), 7962–7966. https://doi.org/10.1021/la9006229
- Pang, J. W. C., & Bond, I. P. (2005). A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. *Composites Science and Technology*, 65(11–12), 1791–1799. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.03.008
- Pang, J. W. C., & Bond, I. P. (2005). "Bleeding composites" Damage detection and selfrepair using a biomimetic approach. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(2 SPEC. ISS.), 183–188. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.06.016
- Park, J. S., Takahashi, K., Guo, Z., Wang, Y., Bolanos, E., Hamann-Schaffner, C., ...
 Hahn, H. T. (2008). Towards Development of a Self-Healing Composite using a
 Mendable Polymer and Resistive Heating. *Journal of Composite Materials*, 42(26), 2869–2881. https://doi.org/10.1177/0021998308097280
- Pastoriza-Santos, I., Schöler, B., & Caruso, F. (2001). Core-shell colloids and hollow polyelectrolyte capsules based on diazoresins. *Advanced Funtional Materials*, *11*(2), 122–128. https://doi.org/10.1002/1616-3028(200104)11:2<122::AID-ADFM122>3.0.CO;2-N
- Patel, A. J., Sottos, N. R., Wetzel, E. D., & White, S. R. (2010a). Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(3), 360–368. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.11.002
- Patel, A. J., Sottos, N. R., Wetzel, E. D., & White, S. R. (2010b). Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(3), 360–368. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.11.002
- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G., & Vyvyan, J. (2013). *Introduction to spectroscopy* (Fifth). United Stetes of America: Cengage Learning.
- Plaisted, T. A., & Nemat-Nasser, S. (2007). Quantitative evaluation of fracture, healing and re-healing of a reversibly cross-linked polymer. *Acta Materialia*, *55*(17), 5684–

5696. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.06.019

- Rule, J. D., Sottos, N. R., & White, S. R. (2007). Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. *Polymer*, 48(12), 3520–3529. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.008
- Sanada, K., Yasuda, I., & Shindo, Y. (2006). Transverse tensile strength of unidirectional fibre-reinforced polymers and self-healing of interfacial debonding. *Plastics, Rubber* and Composites, 35(2), 67–72. https://doi.org/10.1179/174328906X79914
- Sánchez-Silva, L., Rodríguez, J. F., Romero, A., Borreguero, A. M., Carmona, M., & Sánchez, P. (2010). Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 216–222. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.013
- Sauvant-Moynot, V., Gonzalez, S., & Kittel, J. (2008). Self-healing coatings: An alternative route for anticorrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 63(3), 307–315. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.03.004
- Shchukln, D. G., Ustinovich, E. A., Sukhorukov, G. B., Möhwald, H., & Sviridov, D. V. (2005). Metallized polyelectrolyte microcapsules. *Advanced Materials*, 17(4), 468– 472. https://doi.org/10.1002/adma.200401031

Spencer, B. (2001). 72, 156), 2001–2021.

- Toohey, K. S., Sottos, N. R., Lewis, J. A., Moore, J. S., & White, S. R. (2007). Selfhealing materials with microvascular networks. *Nature Materials*, 6(8), 581–585. https://doi.org/10.1038/nmat1934
- Trask, R. S., Williams, H. R., & Bond, I. P. (2007). Self-healing polymer composites: mimicking nature to enhance performance. *Bioinspiration & Biomimetics*, 2(1), P1-9. https://doi.org/10.1088/1748-3182/2/1/P01
- Varley, R. J., & van der Zwaag, S. (2008). Towards an understanding of thermally activated self-healing of an ionomer system during ballistic penetration. *Acta Materialia*, 56(19), 5737–5750. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.08.008
- Varley, R. J., & Van der Zwaag, S. (2008). Development of a quasi-static test method to investigate the origin of self-healing in ionomers under ballistic conditions. *Polymer Testing*, 27(1), 11–19. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.013
- Wang, H. P., Yuan, Y. C., Rong, M. Z., & Zhang, M. Q. (2008). Melamine Resin-Walled Microcapsules Containing Styrene: Preparation and Characterization. *Advanced Materials Research*, 47–50, 286–289.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.47-50.286

- Wang, K.-M., Lorente, S., & Bejan, A. (2006). Vascularized networks with two optimized channel sizes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(14), 3086–3096. https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/14/031
- White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., ... Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409(6822), 794–797. https://doi.org/10.1038/35057232
- Whitesides, G. M. (2002). Self-Assembly at All Scales. *Science*, 295(5564), 2418–2421. https://doi.org/10.1126/science.1070821
- William, D. C. (2007). Materials Science. Computing in Science & Engineering. Chapter 14., 3(6), 960. https://doi.org/10.1109/MCISE.2001.963423
- Williams, H. R., Trask, R. S., & Bond, I. P. (2007). Self-healing composite sandwich structures. Vascular, 16, 1198–1207. https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/4/031
- Williams, H. R., Trask, R. S., & Bond, I. P. (2008). Self-healing sandwich panels: Restoration of compressive strength after impact. *Composites Science and Technology*, 68(15–16), 3171–3177.

https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.07.016

- Williams, H. R., Trask, R. S., Knights, A. C., Williams, E. R., & Bond, I. P. (2008).
 Biomimetic reliability strategies for self-healing vascular networks in engineering materials. *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, 5(24), 735–47. https://doi.org/10.1098/rsif.2007.1251
- Williams, K. A., Dreyer, D. R., & Bielawski, C. W. (2008). The Underlying Chemistry of Self-Healing Materials. *MRS Bulletin*, 33(8), 759–765. https://doi.org/10.1557/mrs2008.162
- Wilson, G. O., Moore, J. S., White, S. R., Sottos, N. R., & Andersson, H. M. (2008).
 Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization.
 Advanced Functional Materials, 18(1), 44–52.
 https://doi.org/10.1002/adfm.200700419
- Wool, R. P., & O'Connor, K. M. (1981). A theory of crack healing in polymers. *Journal of Applied Physics*, 52(10), 5953–5963. https://doi.org/10.1063/1.328526
- Wu, D. Y., Meure, S., & Solomon, D. (2008). Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Progress in Polymer Science*, 33(5), 479–522. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001

- Xiao, D. S., Yuan, Y. C., Rong, M. Z., & Zhang, M. Q. (2009). Hollow polymeric microcapsules: Preparation, characterization and application in holding boron trifluoride diethyl etherate. *Polymer*, 50(2), 560–568. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.11.022
- Yabuki, A., & Kaneda, R. (2009). Barrier and self-healing coating with fluoro-organic compound for zinc. *Materials and Corrosion*, 60(6), 444–449. https://doi.org/10.1002/maco.200805100
- Yabuki, A., Yamagami, H., & Noishiki, K. (2007). Barrier and self-healing abilities of corrosion protective polymer coatings and metal powders for aluminum alloys. *Materials and Corrosion*, 58(7), 497–501. https://doi.org/10.1002/maco.200604041
- Yeo, Y., Bella, E., Firestone, W., Langer, R., & Kohane, D. S. (2005). Complex coacervates for thermally sensitivity controlled release of flavor compounds. *J Agric Food Chem*, 53, 7518–7525. https://doi.org/10.1021/jf0507947
- You, M., Wang, X., Zhang, X., Zhang, L., & Wang, J. (2011). Microencapsulated n-Octadecane with styrene-divinybenzene co-polymer shells. *Journal of Polymer Research*, 18(1), 49–58. https://doi.org/10.1007/s10965-010-9390-8
- Yuan, L., Huang, S., Gu, A., Liang, G., Chen, F., Hu, Y., & Nutt, S. (2013). A cyanate ester/microcapsule system with low cure temperature and self-healing capacity. *Composites Science and Technology*, 87, 111–117. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.08.005
- Yuan, Y. C., Rong, M. Z., & Zhang, M. Q. (2008). Preparation and characterization of microencapsulated polythiol. *Polymer*, 49(10), 2531–2541. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.044
- Yuan, Y. C., Yin, T., Rong, M. Z., & Zhang, M. Q. (2008). Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. *Express Polymer Letters*, 2(4), 238–250. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.29
- Zako, M., & Takano, N. (1999). Intelligent material systems using epoxy particles to repair microcracks and delamination damage in GFRP. *Journal of Intelligent Material Systems and Structure*, 10(10), 836–841. https://doi.org/10.1106/YE1H-QUDH-FC7W-4QFM
- Zhu, D. Y., Rong, M. Z., & Zhang, M. Q. (2013). Preparation and characterization of multilayered microcapsule-like microreactor for self-healing polymers. *Polymer* (*United Kingdom*), 54(16), 4227–4236. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.06.014

Zubarev, E. R., Prable, M. U., & Samuel, Q. S. (1999). Clusters t ~ Macrom ~ % ecuLar Objects, 283(January), 7–10.

Ιστογραφία

- 1. (http://www.futurelabs.co.in)
- 2. (http://www.ebatco.com/tga.html)
- 3. (https://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/mineralogy/mineral_physics/raman_ir.html)
- 4. (http://www.wikipedia.com)