

## Önjavító polimerek fejlesztése

**Czeller Anna** Phd-hallgató (e-mail: [czeller@pt.bme.hu](mailto:czeller@pt.bme.hu))  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar,  
Polimertechnika Tanszék

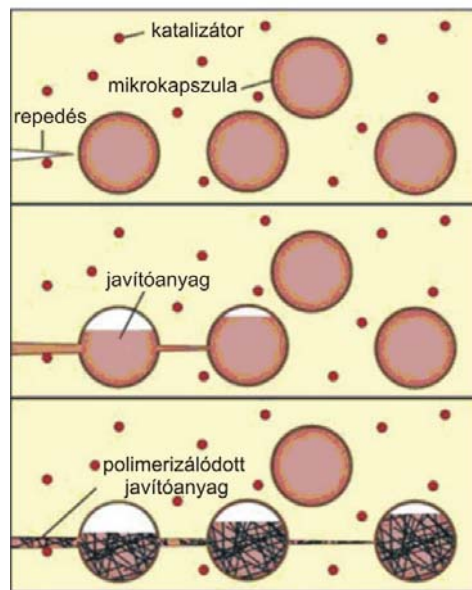
Az önjavító polimerek egyik lehetséges megvalósítási módja folyékony monomerrel töltött mikrokapszulák elosztatása a mátrixanyagban. Ezek a mikrokapszulák az anyagban terjedő repedés hatására felhasadnak, és a javítóanyag kitölti a repedést. A polimerizáció akkor indul be, ha a monomer érintkezik a térhálósító vagy katalizátor anyaggal, amelyet szintén a mátrixban oszlatnak el. Munkám során előállítottam ilyen önjavító polimerben alkalmazható mikrokapszulákat, amelyek fala karbamid-formaldehid (PUF), magja pedig diciklopentadién (DCPD) volt. A kapszulákat epoxigyantába töltöttem, és kimutattam, hogy alkalmazásukkal romlik az epoxigyanta törési szívóssága, ám nem változik a termomechanikai viselkedése. Optikai mikroszkóppal megfigyeltem, hogy a mikrokapszulák valóban folyadékot tartalmaznak, és elektronmikroszkópos felvételekkel rámutattam, hogy a mátrixanyag repedésekor a beágyazott kapszulák a vártan megfelelően eltörnek, így a javítóanyag ki tud jutni a repedési felületre.

*Tárgyszavak: önjavítás; repedésterjedés; mikrokapszula; epoxigyanta; karbamid-formaldehid.*

### Bevezetés

A polimerkompozitok hosszú távú teljesítőképességét és megbízhatóságát csökkenti, hogy ismétlődő mechanikai, kémiai, termikus, ill. környezeti hatásoknak (pl. UV sugárzás) kitéve degradálódnak, a mátrixanyagban mikrorepedések jelenhetnek meg. Ezek a mikrorepedések egyesülve már makroméretű tönkremeneteli formákat okozhatnak, pl. rétegdelaminációt vagy szál-mátrix elválást. A mikrorepedések üzem közbeni megjelenését nehéz észrevenni, és még nehezebb kijavítani, mert legtöbbször mélyen az anyag belsejében keletkeznek. A lehetséges megoldást erre a problémára a természet inspirálta: a polimerek öngyógyításának kell megvalósulnia. Egy kompozit alkatrész élettartama és a felhasználás biztonsága jelentősen megnőne, ha a repedések maguktól „begyógyulnának” akárhol és akármikor keletkeznek. Az élőlényekben sérülés esetén automatikus folyamatok indulnak be, amelyek begyógyítják a sebet. Ezen az elven működnek az öngyógyító polimerek is: maga a tönkremenetel indítja be az önjavító folyamatot. Az öngyógyító polimerek koncepciója már a nyolcvanas években megjelent, és azóta folyamatosan kutatják a lehetséges megoldásokat [1-6]. A legígére-

tesebb, legtöbbet kutatott módszer White és munkatársai szabadalmán alapul [1]. Lényege, hogy a mátrixba helyezett mikrokapszulák az anyag repedése esetén eltörnek, és a bennük lévő folyékony monomer a repedésbe kerül. A repedés felszínén a monomer érintkezik a szintén a mátrixba kevert katalizátorral, kitérhálósodik, ezzel megszüntetve az anyag folytonossági hiányát. Az 1. ábra ezt a koncepciót mutatja be. A kapszulák mérete a néhány száz nanométertől a néhány száz mikronig terjed. A kapszulákkal szembeni legfontosabb elvárás, hogy a bennük lévő folyadékot a repedés megjelenéséig minél változatlanabb állapotban megőrizzék, és a repedés megjelenésekor a javítóanyagot eljuttassák a rendeltetési helyére. Az ideális javítóanyagot egyszerűen kapszulákba lehet tölteni, változatos környezeti hatásoknak kitéve is stabil marad, megőrzi reakcióképességét a kompozit alkatrész élettartama alatt, és az anyag károsodása esetén gyorsan és automatikusan képes begyógyítani a repedést [3, 7-9]. A falanyaggal szembeni legfontosabb követelmény annak ideális törékenysége. A belőle készülő kapszuláknak elegendően szilárdnak kell lenniük ahhoz, hogy a feldolgozás során az őket érő hatásoknak ellent tudjanak állni, de a mátrixanyagban terjedő repedésnek fel kell tudnia szakítani a kapszulák falát. Egy túl szilárd kapszulát a repedés egyszerűen megkerül, a mátrix elválk a kapszulától, és nem indulhat be a gyógyítás folyamata.



1. ábra White és munkatársai szabadalmának elve az önjavító polimerekre [10]

A másik fontos követelmény, hogy megfelelő adhéziós kapcsolat alakulhasson ki a mátrix és kapszula fala között, mivel csak így kerülhető el, hogy a beágyazott kapszulák hibahelyként viselkedve túlzottan rontsák a szerkezet mechanikai tulajdonságait [10, 11]. A mátrix-kapszula közötti határfelületi adhézió szükség esetén a kapszulák felületi kezelésével javítható [12]. A katalizátornak biztosítania kell, hogy a sérülés és a javítóanyag törésfelületre való kifolyása után a polimerizáció automatikusan a lehető

leggyorsabban beinduljon és rövid idő alatt befejeződjön. Ha nem indul be elég gyorsan a reakció, a javítóanyag eldiffundálhat a törésfelületről mielőtt kitérhálósodna. A katalizátor nem vesztetheti el reakcióképességét a mátrixba helyezve, azaz nem reagálhat annak összetevőivel. Jól kell oldódnia a javítóanyagban, hogy minél hatékonyabban kifejthesse hatását [7, 9].

Az eddigi legígéretesebb és legtöbbet kutatott javítóanyag a diciklopentadién (DCPD), amely a Grubbs katalizátorral érintkezve polimerizálódik. A reakció típusa gyűrűfelnnyílásos áttétes polimerizáció (ROMP). A DCPD számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik, amelyek alkalmassá teszik a javítóanyagként való alkalmazásra. Hosszú ideig tárolható, kicsi a viszkozitása (amely a repedések kitöltése szempontjából kritikus fontosságú), környezeti körülmények között néhány perc alatt polimerizálódik, térhálósodása során kicsi a zsugorodása és szívós, erősen térhálós anyagot képez a repedésekben [8, 13]. A Grubbs katalizátor, azaz a bisz(triciklohexil-foszfin)benzildién-ruténium(IV)-diklorid nagy aktivitású, és sokféle funkció csoporttal szemben toleráns. A DCPD-vel úgy reagál, hogy a poli(DCPD) láncvégek folyamatosan növekedni képesek, ha újabb monomer érkezik. A Grubbs katalizátor egy finom lilás por, amely agglomerációra hajlamos [11]. Ezt érdemes kiküszöbölni, mivel az delaminációhoz vezethet, illetve megakadályozza a katalizátorszemcsék egyenletes eloszlását.

Mikrokapszulák előállításának általánosan használt módszere az olajos-vizes emulzió létrehozása a fal- és a maganyagból. A maganyag – akárcsak az olaj a vízben – apró cseppeket képezve eloszlik a falanyag vizes oldatában. Gyors keveréssel biztosítható, hogy a maganyag minél egyenletesebben, minél kisebb gömbökre osztódva keveredjen el a vizes fázisban. A falanyag polimerizációjának beindításával a maganyag cseppjeinek felszínén fokozatosan kialakul egy vékony burok. Amikor a reakció befejeződik, a kész kapszulák leszűrhetők. A folyamat közben pontos értékekre kell beállítani az emulzió pH-ját és hőmérsékletét. A konkrét arányok, a komponensek sorrendje, a reakció ideje és hőmérséklete a felhasznált anyagok minőségétől és arányától függően változhat [3, 5, 10, 14, 15].

Mivel az önjavítás szempontjából hasznos kapszulák és a katalizátor a mátrixanyagba töltve a termék teljes élettartama alatt az anyagban vannak, fontos, hogy tisztában legyünk azzal, hogy a kompozit eredeti tulajdonságai közül melyiket milyen mértékben változtatják meg. Többet foglalkoztak a mikrokapszulák mátrixra gyakorolt hatásával [3, 11, 16, 17], de a feldolgozott források ellentmondásosak a tekintetben, hogy a gyantába ágyazott mikrokapszulák miként hatnak a törési szívósságra. Ezért a mechanikai tulajdonságok közül ezt tartottam a legfontosabbnak megvizsgálni. Célom, hogy munkámban a mikrokapszulák előállítását és alapvető jellemzőinek meghatározását követően mikrokapszulával különböző mértékben töltött epoxigyantát hozzak létre, és ezen mechanikai vizsgálatokat végezzek. Az önjavítás megvalósítása és vizsgálata egy következő munkám témája lesz. A hosszú távú cél természetesen egy olyan, szálerősített kompozitokban alkalmazható önjavító polimer létrehozása, amely maximálisan kihasználja az öngyógyuló funkció adta lehetőségeket, de eredeti jellem-

zói sem károsodnak olyan mértékben, amely már korlátozná a potenciális alkalmazási területeket.

## Felhasznált anyagok és alkalmazott vizsgálati módszerek

Az irodalomkutatás alapján úgy döntöttem, hogy saját kísérleteimhez karbamid-formaldehid (PUF) falú DCPD-vel töltött mikrokapszulákat állítok elő, mivel a legígéretesebb eredményeket publikáló kutatócsoportok ilyen kapszulát alkalmaztak munkájukban. Munkámban Brown és munkatársai [14] módszerét követtem. A kapszulakészítéshez beszerzett anyagok jellemzőit a 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat

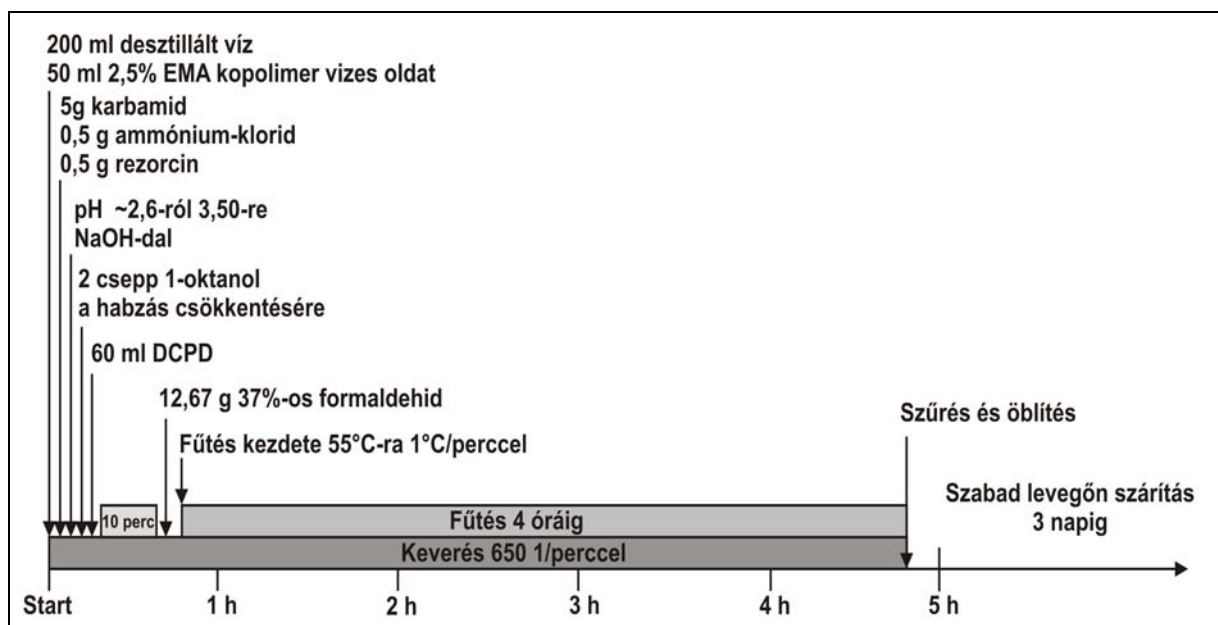
A mikrokapszulák előállításához használt anyagok adatai

Anyag	Szükséges mennyiség	Beszerzési forrás	Jellemzők	Kiszerezés
DCDP	60 ml	Acros Organics, Belgium	szúrós szagú víztiszta folyadék	1l
karbamid	5 g	Merck Hungary	fehér por	500 g
ammónium-klorid	0,5g	Merck Hungary	fehér por	500 g
formaldehid	12,67g 37%-os oldat	Merck Hungary	szúrós szagú víztiszta folyadék	1l
rezorcin	0,5g	Merck Hungary	fehér por	100 g
etilén-maleinsavanhidrid	50 ml 2,5%-os oldat	Vertellus, USA	fehér, szálló por	100 g
1-oktanol	1-2 csepp	Merck Hungary	víztiszta folyadék	100 ml
desztillált víz	200 ml	BME, Szerves Kémia Tanszék	víztiszta folyadék	-
NaOH	néhány csepp	Merck Hungary	víztiszta folyadék	2,5l
HCl	néhány csepp	Merck Hungary	víztiszta folyadék	1l

A kapszulázás első lépéseként a keverőedénybe 200 ml szobahőmérsékletű desztillált vizet töltöttem, és az edényt az egyelőre kikapcsolt fűtőlapra helyeztem. Az edény fölé egy állványra erősítettem a keverőmotort. A desztillált vízhez öntöttem 50 ml 2,5%-os etilén-maleinsavanhidrid (EMA) vizes oldatot. Ezután a keverőszárat (70 mm átmérőjű, 3 lapátos) az edénybe helyeztem, és a keverőmotort 650 1/perces fordulatszámra állítva bekapcsoltam. Azért választottam ezt a fordulatszámot, mivel ennél az értéknél a motor még stabilan működik, és ez a sebesség Brown és munkatársai szerint [14] kb. 100 mikronos kapszulák készítésére alkalmas.

A keverés beindítása után sorban 5 g karbamidot, 0,5 g ammónium-kloridot és 0,5 g rezorcint adtam a keverékhez. Ezután híg NaOH-t adagoltam cseppenként, miközben folyamatosan mértem az oldat pH-ját, amíg el nem érte a 3,50-et. Mivel nem léptem túl a kívánt pH értéket, a HCl oldatra végül nem volt szükség. A folyamatos keverés hatására erősen habzó elegybe 2 csepp 1-oktanol tettem, amely valamelyest visszafogta a buborékképződést. A kimért 60 ml DCPD-t vékony sugárban az elegyhez öntöttem, és vártam 10 percet, hogy a keverék stabilizálódjon. Így már átlátszatlan fehér emulziót kaptam eredményül. A 10 perc leteltével az utolsó összetevőt, a falanyag

másik komponensét, formaldehidet adtam az oldathoz, 37%-os vizes oldat formájában. Ebből 12,67 g volt szükséges, hogy a formaldehid-karbamid moláris arány 1:1,9 legyen. Ezután az edényt lefedtem, és bekapcsoltam a fűtőlapot. A keverés mindeközben folyamatos volt. A felfűtés 30 percet vett igénybe, tehát sikerült tartani az 1°C/perces előírt sebességet. A hőmérsékletet a felfűtés alatt 5 percenként, utána 20 percenként a digitális pH mérő hőmérsékletszenzorával ellenőriztem. Az 55 °C elérésétől számítva 4 órán keresztül zajlott a reakció, amelynek során a vizes oldatban lévő karbamid és formaldehid fokozatosan a DCPD cseppek felszínére polimerizálódott, ezzel létrehozva a szilárd héjjal burkolt mikrokapszulákat. Az elegyet 20 percenként szemrevételeztem, és az láthatóan sűrűsödött, valamint a hőmérsékletszenzor felszínén egyre több fehér csapadék maradt egy-egy hőfokmérés után. A keletkező szilárd szemcsék hajlamosak voltak a keverés hatására feltapadni az edény falára, ezért a reakcióelegyet 20 percenként kézzel átkevertem, hogy letisztítsam az edény falát. A 4 órás reakcióidő leteltével a keverőmotort és a fűtőlapot kikapcsoltam, a keletkezett szuszpenziót több lépésben desztillált vízzel leöblítettem és szűrőpapírral leszűrtem. Az eredmény egy sűrű, összetapadó fehér pép lett, magas nedvességtartalommal. Ezt egy tálcán vékonyan szétterítve hagytam 3 napig száradni. Száradás után a kapszulák továbbra is összetapadtak, de morzsolással és szitálással finom por állag lett elérhető. A kapszulakészítés folyamatának vázlatát a 2. ábra mutatja be.



1. ábra A PUF falú DCPD magú kapszulakészítés folyamata

Az előállított mikrokapszulákat először optikai mikroszkóp alatt néztem meg, hogy ellenőrizzem, valóban sikerült-e kapszulákat létrehoznom, és lemérjem az átmérelőeloszlást. A mikroszkóp típusa Olympus BX 51M, amelyhez C-5060 CAMEDIA



típusú digitális fényképezőgép és számítógép csatlakozik. Az ép kapszulákat egy tárgylemezre helyezve vizsgáltam, de az összetört kapszulákat két tárgylemez közé kellett helyezni, mivel a kifolyó DCPD maganyag a mikroszkóp erős fényű lámpája alatt rövid idő alatt elpárolog. Ezért egy adag mikrokapszulát óvatosan két tárgylemez közé helyeztem, majd egy kemény, gömbölyű végű üvegpálcával egy ponton összenyomtam őket, és ezután helyeztem a mikroszkóp alá.

JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam az elszakított SEN-T próbatestek töretfelületét, hogy megállapítsam, valóban megfelelően viselkednek-e a beágyazott mikrokapszulák az epoxigyantában, azaz a terjedő repedés valóban felszakítja-e a falukat. Ez alapvető fontosságú, hiszen enélkül nem működik az önjavítási mechanizmus.

A mikrokapszulák anyagtulajdonság-módosító hatásának vizsgálatához epoxigyanta SEN-T (Single Edge Notched Tensile, azaz egy oldalon bemetszett szakító) próbatesteket készítettem. A szabványos próbatestek befoglaló mérete 110x30x2 mm, amelyből hosszirányban 15–15 mm a befogás. A próbatestek egyik hosszú élén 1 mm széles, 100 mm mély bemetszést ejtettem, amelyet éles pengével +1 mm hosszán tovább élesítettem.

Előállítottam kapszulát nem tartalmazó, azaz referencia próbatesteket, illetve 2,5 és 5 %(m/m) mikrokapszulát tartalmazó próbatesteket is, 5–5 darabot. A kapszulákat kézi keveréssel oszlattam el a gyantában. Mivel a kapszulák sűrűsége kisebb a gyantánál (a kapszulák térfogatának nagyobb részét kitevő DCPD sűrűsége kb. 0,98 g/cm<sup>3</sup>, az epoxié kb. 1,1 g/cm<sup>3</sup>), nyugalmi állapotban felúsznak a gyanta felszínére, így a kitérhálósodott próbatestben nem egyenletes a kapszulák eloszlása, ezért hatásuk nem vizsgálható megfelelően. Ennek kiküszöbölésére a szilikonszerszámot üveglappal lezártam, és a fazékidő leteltéig, azaz kb. egy óráig percnként átfordítottam. Ezzel a módszerrel sikerült a vastagság menti kapszulaeloszlást lényegesen egyenletesebbé tenni. 24 óra kötési idő elteltével a próbatesteket eltávolítottam a szerszámból, és Mutronic Diadisc 4200 típusú körfűrészsel 10 mm-es vágási mélységet beállítva elkészítettem a bemetszéseket, amelyeket pengével élessé tettem.

A szakítóvizsgálatot 80 mm befogási távolsággal, 1 mm/min deformációsebességgel végeztem, Zwick-Z020 típusú univerzális szakítógépen. Minden próbatesten tolómérővel lemértem a pontos szélességet és vastagságot, valamint optikai mikroszkóppal a bemetszés hosszát. A mért geometriai adatokból és a kapott maximális erőből pedig kiszámítottam a törési szívósságot (1):

$$K_c = \frac{F_{\max}}{B \cdot W} \cdot a^{1/2} \cdot f(a/W), \quad (1)$$

ahol  $F_{\max}$  az  $F-\Delta L$  görbéhez tartozó maximális erőérték,  $B$  a próbatest vastagsága,  $W$  a próbatest szélessége,  $a$  a repedéshossz fűrészsel és pengével hornyolt együttese,  $f(a/W)$  (2) pedig a geometriai korrekciós tényező:

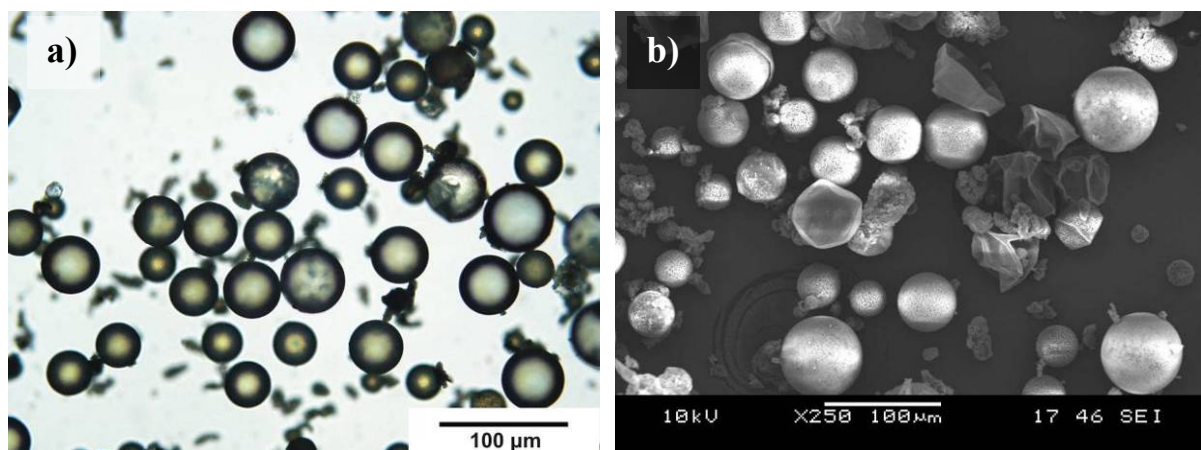
$$f(a/W) = 1,99 - 0,41(a/W) + 18,7(a/W)^2 - 38,48(a/W)^3 + 53,85(a/W)^4 \quad (2)$$

A mikrokapszulával töltött és tiszta epoxi mintákon DMA vizsgálatot is végeztem, hogy megállapítsam, hogy miként hatnak a kapszulák a termomechanikai viselkedésre. A tiszta szinuszos állandó amplitúdójú erőjel gerjesztés mellett mértem a deformáció válasz amplitúdóját és a  $\delta$  fáziseltolást. Az igénybevétel jellege hárompontos hajlítás volt. A mintákat 20–140 °C között vizsgáltam, a próbatestek mérete 15x4x2 mm volt. A statikus terhelést 500 mN-ra, a dinamikus 350 mN-ra, a frekvenciát 1 Hz-re állítottam. A használt berendezés típusa DMA 7e, a gyártó a Perkin Elmer.

### Eredmények és kiértékelésük

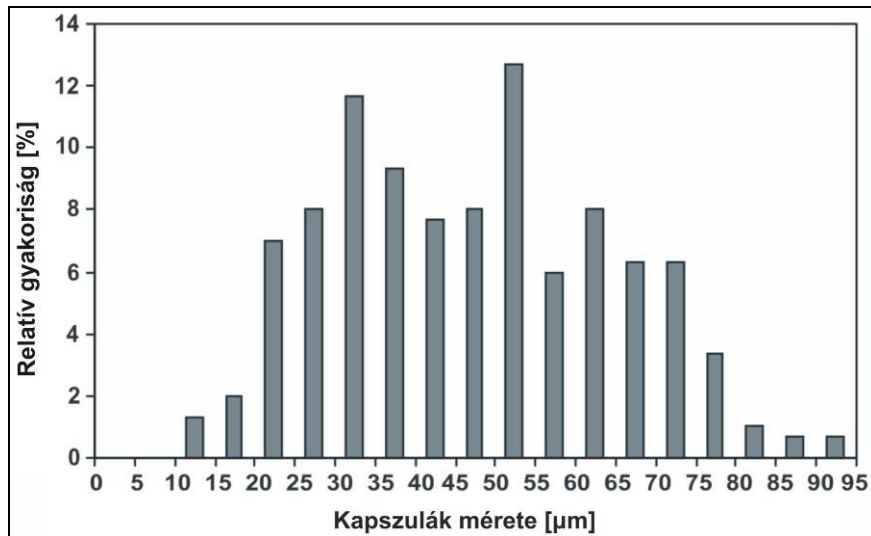
Elsőként az elkészült mikrokapszulákat optikai mikroszkóp alatt vizsgáltam meg, hogy megállapítsam, valóban létrejöttek-e a várt gömbök, és lemérjem a méreteloszlást. A 3. ábrán látható, hogy a kapott por nagy részben szabályos gömbökből áll, amelyek között azoknál kisebb, szabálytalan alakú részecskék is találhatók. Ezek valószínűsíthetően olyan karbamid-formaldehid (PUF) szemcsék, amelyek nem rakódtak le a DCPD cseppek felszínére a kapszulázás folyamán. A 3. ábrán szintén látható SEM felvételen nagyobb mélységélességben megfigyelhetők a szabályos gömb alakú mikrokapszulák, a közöttük lévő összetapadt PUF szemcsék, valamint összetört kapszulák kiürült héjai. Látható, hogy a kapszulák felszíne nem sima, hanem szemcsés, porózus. Háromszáz véletlenszerűen választott kapszula méretét lemérve az átlagos átmérő 47,17  $\mu\text{m}$ -re adódott, a legkisebb mért átmérő 10,71  $\mu\text{m}$ , a legnagyobb 94,78  $\mu\text{m}$ , a relatív szórás 37%-os lett. Tehát a kapszulák mérete viszonylag széles sávban mozgott, és a keverési sebesség alapján várt kb. 100  $\mu\text{m}$ -os átmérőnél lényegesen kisebb lett.

A 4. ábrán a kapszulák méreteloszlása látható. Megfigyelhető, hogy a várt normális eloszlás helyett két jól elkülöníthető csúcs jelenik meg, egy a 30–35  $\mu\text{m}$ -es tartományban, egy pedig az 50–55  $\mu\text{m}$ -es tartományban. Ennek oka a technológiában keresendő, de feltárásához további vizsgálatok szükségesek. A két csúcs megközelítőleg azonos méretű, a kapszulák 11,67%, illetve 12,67%-a tartozik a mérettartományokba.

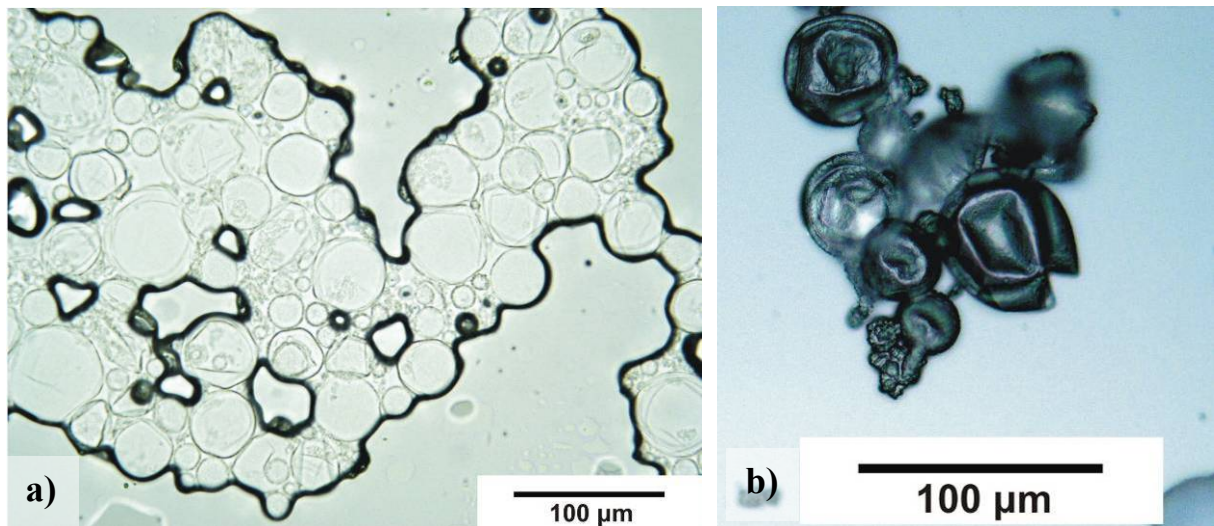


3. ábra A mikrokapszulák optikai mikroszkópos (a) és elektronmikroszkópos (b) felvétele

A kapszulákat két tárgylemez között összenyomva újra megvizsgáltam, és megfigyeltem a nyomás hatására felnyílt kapszulák körül megjelenő, a kapszulák közötti teret kitöltő folyadékot, tehát a kapszulák a vártnak megfelelően valóban folyadékot tartalmaznak. A tárgylemezeket összenyomva az addig száraz por nedvesedése szabad szemmel is megfigyelhető. A DCPD jellegzetes, erős szaga az ép kapszulákon is érezhető, azonban összetörés után a szag sokkal erősebbé válik. Ez arra utal, hogy valóban DCPD szabadul fel a szétört kapszulákból, azaz valóban ez a maganyag. A szétört kapszulákat megfigyelve látható, hogy a nyomás hatására a héj burokszerűen felreped, és meggyűrődik, de nem esik darabjaira (5. ábra).



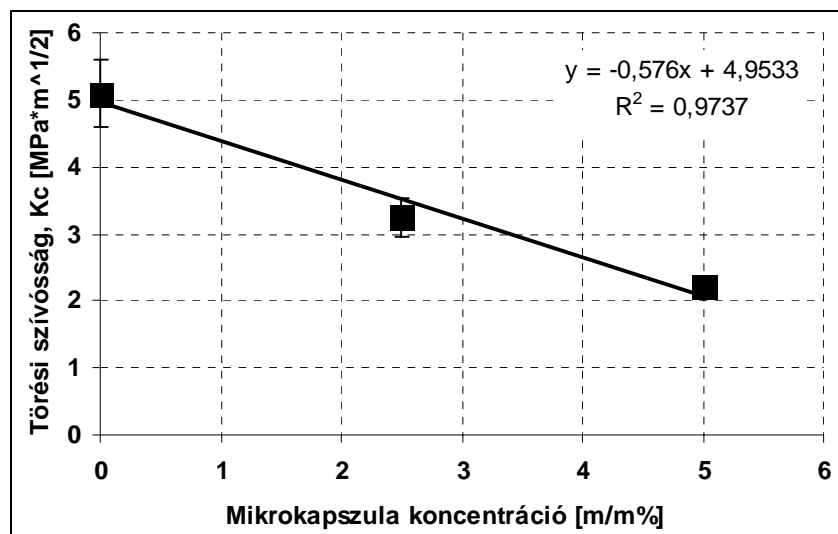
4. ábra A mikrokapszulák méreteloszlása



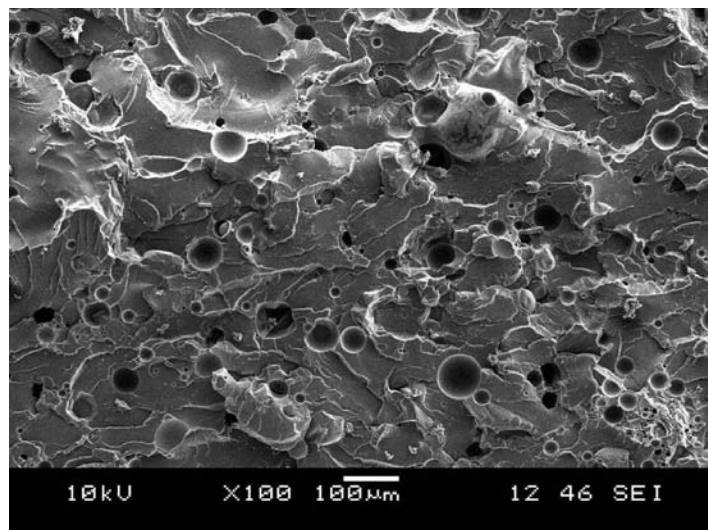
5. ábra A kapszulák összetörése után a kapszulák között megjelenő folyadék (a) és néhány szétört kapszula (b)



A SEN-T vizsgálatok eredményét a 6. ábrán látható diagramban foglaltam össze. Megállapítottam, hogy a mikrokapszula-koncentrációt növelve a törési szívósság jó közelítéssel lineárisan csökkent, tehát a kapszulák nem fékeztek a repedés terjedését, hanem hibahelyként működtek, és ezzel lecsökkentették a repedés végigterjedéséhez szükséges erőt. A terhelés hatására a tiszta epoxigyanta próbatesteknél a repedés fokozatosan haladt végig, a kapszulával töltötteknél hirtelen tönkremenetel következett be. A törés következtében az eredetileg szinte szagtalan próbatestek törésfelülete erősen DCPD szagú lett, ami arra enged következtetni, hogy a vártak megfelelően a repedés nem megkerülte a kapszulákat, hanem felszakította azok falát, így a folyékony DCPD mag a felszínre került. Ez nagyon fontos, hiszen a DCPD felszínre kerülése elengedhetetlen feltétele az öngyógyulás bekövetkeztének.



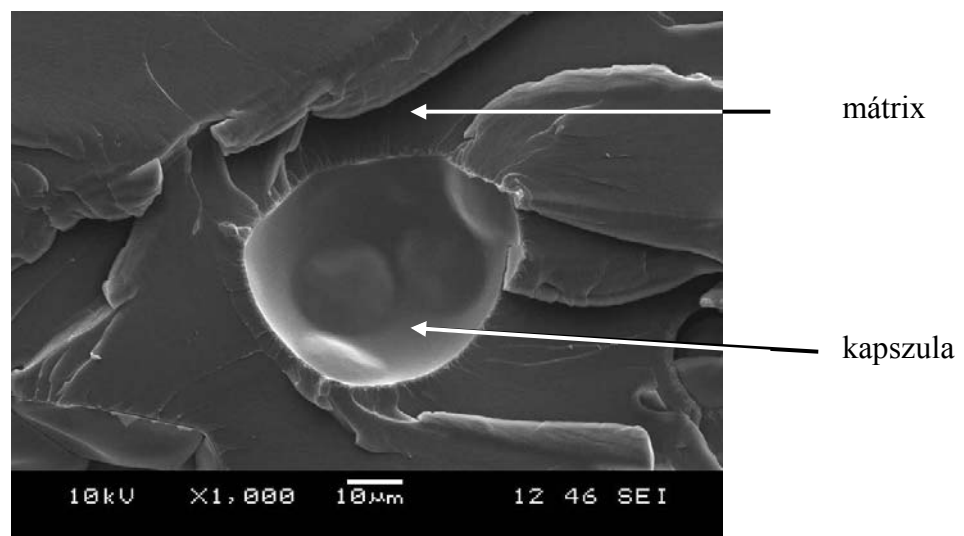
6. ábra Mikrokapszulák hatása a törési szívósságra



7. ábra 5% mikrokapszulát tartalmazó epoxigyanta töretfelülete

A mikrokapszulával töltött minták törési felületét elektronmikroszkóppal megvizsgálva beigazolódott, hogy a kapszulák nagy része valóban felszakadt (7. ábra), de megfigyelhetőek voltak a gyantában épen maradt kapszulák is (8. ábra). Az is megállapítható volt, hogy a mikrokapszulák az epoxigyantában viszonylag egyenletesen eloszlottak, csak kevés helyen képeztek sok kapszulából álló nagyobb aggregátumokat. A felvételeken első ránézésre a kapszulák igen kis falvastagsága miatt nehéz megkülönböztetni a kapszulák falát a mátrixanyagtól, de az üregekre ráközelítve megfigyelhető egy világosabb, életlen körvonalú sáv a körvonal mentén, amely a kapszulák fala, és amely kb. néhány száz nanométer-1  $\mu\text{m}$  vastagságú (9. ábra).

Annak megállapítására, hogy a törési szívósság csökkenése együtt jár-e a rugalmassági modulus megváltozásával, DMA vizsgálatot végeztem, és összehasonlítotam a tiszta epoxigyanta és a mikrokapszulával töltött minták eredményeit (10. ábra). Megállapítottam, hogy a mikrokapszulák nem befolyásolták se a dinamikus modult, se a tanδ veszteségi tényezőt, csupán a 2,5 %-os minta veszteségi tényező görbe csúcsa lett a többinél laposabb. Mivel azonban tendencia nem figyelhető meg, hiszen az 5% kapszulatartalmú minta görbéje gyakorlatilag egybeesik a tiszta epoxiéval, ennek a laposabb csúcsnak nem tulajdonítottam jelentőséget. A tanδ veszteségi tényező görbe csúcsa az anyagok T<sub>g</sub> üvegesedési hőmérsékletét adja meg, tehát mindhárom minta T<sub>g</sub>-je 60°C-ra adódott.

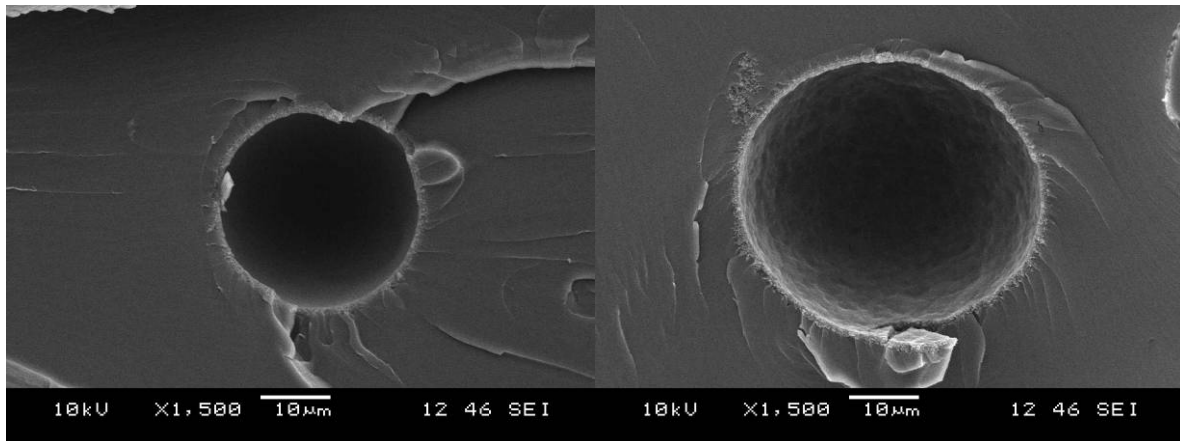


8. ábra Egy épen maradt kapszula a mátrixban

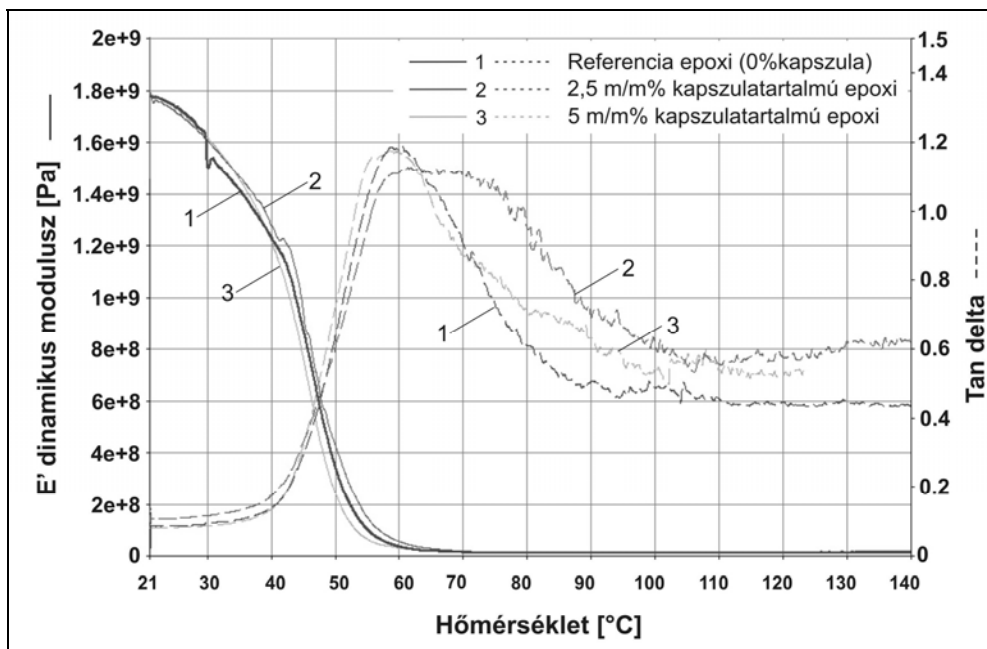
## Összefoglalás

Munkám során előállítottam olyan szilárd héjú, folyadékkal telt mikrokapszulákat, amelyekkel önjavító polimerek hozhatók létre. Az általam előállított mikrokapszulák falát karbamid-formaldehid (PUF), magját pedig folyékony diciklopentadién (DCPD) alkotja. Optikai mikroszkóp segítségével megállapítottam,

hogy a kapszulák szabályos gömb alakúak. A kapszulák mérete kb. 10–95  $\mu\text{m}$  között mozog, az átlagos átmérő 47,17  $\mu\text{m}$ , a relatív szórás 37%-os lett. Az egyes mérettartományok relatív gyakoriságát megnézve azt tapasztaltam, hogy a várt normális eloszlás helyett két jól elkülöníthető csúcs jelenik meg, egy a 30–35  $\mu\text{m}$ -es tartományban, egy pedig az 50–55  $\mu\text{m}$ -es tartományban. Ennek oka a technológiában keresendő, de feltáráshoz további vizsgálatok szükségesek. A kapszulákat két tárgylemez között összenyomva megfigyeltem a nyomás hatására felnyílt kapszulák körül megjelenő, a kapszulák közötti teret kitöltő folyadékot, amely a kapszulák magja.



9. ábra Félbetört kapszulák a mátrixban



10. ábra Kapszulával töltött és tiszta epoximinták termomechanikaigörbéi

A mikrokapszulákat 2,5 és 5 %(m/m) koncentrációjú epoxigyantába kevertem, és a keverékekből szabványos SEN-T próbatesteket készítettem. A kapszulával töltött epoxigyanták törési szívósságát a tiszta epoxigyantáéval összevetve megállapítottam, hogy a mikrokapszula-koncentrációt növelve a törési szívósság jó közelítéssel lineárisan csökkent, tehát a kapszulák nem fékeztek a repedés terjedését, hanem hibahelyként működtek. A terhelés hatására a tiszta epoxigyanta próbatesteknél a repedés fokozatosan haladt végig, a kapszulával töltötteknél hirtelen tönkremenetel következett be. A törés következtében az eredetileg szinte szagtalan próbatestek törésfelülete erősen DCPD szagú lett, amelyből arra következtettem, hogy a vártnak megfelelően a repedés nem megkerülte a kapszulákat, hanem felszakította azok falát, így a folyékony DCPD mag a felszínre került. Ez nagyon fontos, hiszen a DCPD felszínre kerülése elengedhetetlen feltétele az öngyógyulás bekövetkeztének. A mikrokapszulával töltött minták törési felületét elektronmikroszkóppal megvizsgálva beigazolódott, hogy a kapszulák nagy része valóban felszakadt, de megfigyelhetőek voltak a gyantában épen maradt kapszulák is. A mikrokapszulával töltött és töltetlen epoxigyantán végzett DMA vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a kapszulák hozzáadása nem befolyásolja az epoxigyanta termomechanikai viselkedését.

További megoldásra váró feladatok a mikrokapszulák mellett katalizátort is tartalmazó, azaz ténylegesen önjavító polimerek előállítására és a mikrokapszulák, valamint a katalizátor mennyiségének és méretének függvényében az anyagjellemzők és a gyógyulási képesség felmérése. A hosszútávú cél egy olyan, szálerősített kompozitokban alkalmazható önjavító polimer létrehozása, amely maximálisan kihasználja az öngyógyuló funkció adta lehetőségeket, de eredeti jellemzői sem károsodnak olyan mértékben, amely már korlátozná a potenciális alkalmazási területeket.

## **Köszönetnyilvánítás**

Az eredmények megjelenését a magyar-kínai együttműködési projekt (TÉT CH-1/07), valamint az ÚMFT TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához.

## **Irodalomjegyzék**

1. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Sriram S.R., Kessler M.R., Brown E.N.: Multifunctional autonomically healing composite material, US: 6518330-B2, USA (2003).
2. Skipor A.F., Scheifer S.M., Olson B.: Self healing polymer compositions, US:2004/0007784 –A1, USA (2004).

3. Zhang M.Q., Rong M.Z., Yin T.: Self-healing polymers and polymer composites. in "Self-healing materials" (szerk.: Gosh S.K.) Wiley-VCH, Weinheim, 29-72 (2009).
4. Xiao D.S., Rong M.Z., Zhang M.Q.: A novel method for preparing epoxy-containing microcapsules via UV irradiation-induced interfacial copolymerization in emulsions, *Polymer*, 48, 4765-4776 (2007).
5. Yuan L., Liang G., Xie J., Li L., Guo J.: Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins, *Polymer*, 47, 5338-5349 (2006).
6. Cho S.H., Andersson H.M., White S.R., Sottos N.R., Braun P.V.: Polydimethylsiloxane-based self-healing materials, *Advanced Materials*, 18, 997-1000 (2006).
7. Wu D. Y., Meure S., Solomon D.: Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Progress in Polymer Science*, 33, 479-522 (2008).
8. Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q., Yang G.C.: Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent, *Composites Science and Technology*, 67, 201-212 (2007).
9. Murphy E.B., Wudl F.: The world of smart healable materials, *Progress in Polymer Science*, 35, 223-251 (2010).
10. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S.: Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, 794-797 (2001).
11. Brown E.N., Sottos N.R., White S.R.: Fracture testing of a self-healing polymer composite, *Experimental Mechanics*, 42, 372-379 (2002).
12. Li H., Wang R., Hu H., Liu W.: Surface modification of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent, *Applied Surface Science*, 255, 1894-1900 (2008).
13. Brown E.N., White S.R., Sottos N.R.: Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—Part II: In situ self-healing, *Composites Science and Technology*, 65, 2474-2480 (2005).
14. Brown E.N., Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R.: In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene, *Journal of Microencapsulation*, 20, 719-730 (2003).
15. Yuan L., Liang G.-Z., Lie J.-Q.: Synthesis and characterization of microencapsulated dicyclopentadiene with melamine-formaldehyde resins, *Colloid Polymer Science*, 285, 781-791 (2007).
16. Brown E.N., White S.R., Sottos N.R.: Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite, *Journal of Materials Science*, 39, 1703-1710 (2004).
17. Brown E.N., White S.R., Sottos N.R.: Fatigue crack propagation in microcapsule-toughened epoxy, *Journal of Material Science*, 41, 6266-6273 (2006).