

## Önjavító polimerek – elvek és megvalósítási lehetőségek

A sejtekből álló természetes anyagok rendelkeznek az öngyógyulás képességével. A kutatók ezt a képességet a műanyagoknál is szeretnék megvalósítani, hiszen ennek a gyakorlatban, elsősorban a hosszú élettartamra tervezett kompozitszerkezeteknél óriási lenne a jelentősége. Az eddig elért eredmények még nem alkalmazhatók a gyakorlatban, de a kísérletek biztatóak.

*Tárgyszavak: önjavító polimerek; kompozitok; mikrorepedezés; mechanikai tulajdonságok; mikrokapszulázás.*

### A kompozitok előnyei és hátrányai

A kompozitok egyre szélesebb körben terjednek el nyilvánvaló előnyeik (kis sűrűség, jó feldolgozhatóság, vegyszer- és időjárás-állóság stb.) miatt, ugyanakkor sok szerkezeti alkalmazásban még ma is problémát jelent a hosszú távú szilárdságuk. Különösen a mátrixpolimer kémiai és fizikai hatásokra beinduló mikrorepedezése okoz gondot, mivel az, idővel a kompozit szerkezeti integritásának teljes megszűnéséhez is elvezethet. Tekintettel arra, hogy a szerkezet belsejébe nehéz belelátni és még nehezebb az esetlegesen felfedezett hibát kijavítani, jó lenne, ha a kompozitok rendelkeznének az „öngyógyítás” (önjavítás) képességével. A kifejezést – éppúgy mint a jelenséget – a természettől lesték el, ahol egy bekövetkezett sérülést először nedvezés, megszilárdulás, majd a sérülés kijavítása követ új sejtek segítségével. A természetes mechanizmusokban sok közös vonás van, akár növényi, akár állati szövetekről van szó – sebekről vagy törött csontokról. A gyógyulás egyik kulcseleme az, hogy az „újjaépítéshez” szükséges anyag viszonylag gyorsan odajusson a szükséges helyre. Ettől a jelenségtől megihletve számos tudományos-technológiai csoport próbált meg többé-kevésbé hasonló mechanizmusokat kialakítani élettelen kompozitokban. Noha az egész technológia még gyermekcipőben jár, ahhoz már elég próbálkozás történt, hogy át lehessen tekinteni a főbb elveket. Az eddigi próbálkozások nagyjából két csoportba oszthatók: az egyik esetben maga a polimer szerkezete teszi lehetővé a mikrorepedések helyreállítását, a másik esetben viszont a polimermátrixba ágyaznak be olyan anyagokat, amelyek szükség esetén alkalmasak a folytonossági hiányok kitöltésére.

### Szerkezetileg önjavító polimerek

Az eddig kidolgozott rendszerekben a polimerek „öngyógyulása” valamilyen külső hatásra (többnyire melegítésre) következik be. A helyreállási folyamat vagy fizikai, vagy kémiai kölcsönhatásokra épül.

A hőre lágyuló polimerekben kialakuló mikrorepedezések helyreállási jelenségeivel korábban foglalkoztak, mint a hőre keményedő mátrixú polimerekben használt térhálós polimerekével. A repedés bezárulása több lépésen keresztül valósul meg, amelyek között szerepel a felületi átrendeződés, nedvesedés, diffúzió, homogenizálódás. Az említett folyamatok többé-kevésbé jól modellezhetők és leírhatók. Ezekkel a modellekkel pl. megjósolható és követhető a molekulatömeg vagy a kopolimerizáció hatása. *A fizikai helyreállítás rendszerint úgy valósul meg, hogy a repedezett próbatestet az üvegesedési hőmérséklet felett enyhe nyomás hatásának teszik ki.* Sok esetben el lehetett érni az eredeti fizikai jellemzők majdnem teljes helyreállítását. Több szerző is úgy találta, hogy – az öndiffúziós mechanizmussal összhangban – a mechanikai paraméterek (szilárdság, ütésállóság) helyreállása egy  $t^{1/4}$  alakú függvénnyel írható le. Azt is kimutatták, hogy a mikrorepedések (angolul: craze) helyreállása már megindul az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) alatt is, a valódi repedések (angolul: crack) behegedésére csak a  $T_g$  fölött lehet számítani.

A hőre lágyuló polimerek közül legtöbbet az akrilát homo- és kopolimereket vizsgálták. A helyreállási folyamat gyorsítására többen alkalmaztak szerves oldószereket [poli(metil-metakrilát)-nál elsősorban alkoholokat], mert ezzel jelentősen csökkenthető az üvegesedési hőmérséklet (lágyító hatás). A helyreállási folyamatnak két jellegzetesen eltérő szakasza különböztethető meg: az egyik a felületek nedvesedésével, a második az öndiffúziós „összehegedéssel” hozható kapcsolatba. A tisztán hőalapú hegedés mellett termomechanikus folyamatokkal is próbálkoztak, ahol a súrlódási folyamatok termelik meg a szükséges hőt.

*Hőre keményedő polimereknél* a helyreállításhoz addig el nem reagált funkciós csoportokat használnak. Ahhoz, hogy a reakció beinduljon, itt is az üvegesedési hőmérséklet fölé kell hevíteni az anyagot, mert itt is szükség van megfelelő mobilitásra ahhoz, hogy a funkciós csoportok egymással találkozzanak. Epoxigyantáknál és vinilésztereknél pl. az ütésállóság 50%-os helyreállítását sikerült elérni. Ahhoz, hogy a helyreállítás hatékony legyen, célszerű kevésbé sűrű térhálókat alkalmazni.

Hőre keményedő és hőre lágyuló polimerekből felépülő „háló a hálóban” (IPN) szerkezeteknél ismételt önjavítást is megfigyeltek. Epoxigyantákban hőre lágyuló polimerként pl. poli(biszfenol-A–epiklórhidrin)-t lehet „elhelyezni”, amely kompatibilis a mátrixszal. Melegítés során a hőre lágyuló komponens megömlik és diffúzió révén odajut a sérülés helyére, adott esetben bizonyos számú keresztkötést is kialakít a sérült mátrixmolekulákkal. Célszerű olyan hőre lágyuló komponenst választani, amely hidrogénhidkötéseket alakít ki a mátrix térhálójával, és amely nem csökkenti jelentős mértékben a mátrix hőállóságát, azaz nem gyakorol lágyító hatást.

A fizikai hatások mellett *kémiai reakciók is segíthetik vagy előidézhetik az önjavítást.* A repedészések láncszakadásokat okoz, az esetleges rekombináció pedig helyreállást. Ez csak bizonyos kémiai szerkezetekben lehetséges, pl. a polikarbonátban (PC) észter cserereakciók segítségével. Ha pl. a polikarbonátot 120 °C-os vízgőz hatásának teszik ki, a molekulatömeg 80–90%-kal is csökken, de ha utána kiszárítják és 130 °C-on kis nyomású  $N_2$  atmoszférában kezelik, a mechanikai tulajdonságok fokozatosan helyreállnak. A tönkremenetel során a karbonát-észter csoportok hidrolizálnak,

fenoxycsoportok (–Ph–OH) csoportok jönnek létre. Ha ezek hidrogénjét nátriumra cserélik, a keletkező –ONa végcsoportok képessé válnak arra, hogy a többi molekula végcsoportjával reagálva rekombinációhoz vezessenek. A reakció közben a PC-ből fenol szabadul fel. A „gyógyulási reakciót” gyenge lúgokkal, pl. nátrium-hidrogén-karbonáttal lehet felgyorsítani.

A *poli(fenilén-éter) (PPE)* esetében a rekombinációt oxigénnel sikerült előidézni. A degradáló tényező (fény, hő, mechanikai behatás) gyökképződéshez vezet a lánc végén, amely egy hidrogéndonor segítségével stabilizálódik. Ha a rendszerhez Cu(II) katalizátort adnak, az reagál a láncvéggel és komplex képződik, majd két láncvégi proton eliminációjával egyesül, és a Cu(II) vegyület Cu(I)-gyé redukálódik. Ezután két Cu(I) oxigénnel reagálva Cu(II)-vé oxidálódik, az oxigénion pedig protonokkal reagálva vizet alkot, ami elpárolog a rendszerből.

A fenti két példa azt mutatja, hogy bizonyos polimerek megfelelő *katalizátorok megválasztásával formulázhatók olyan módon, hogy reverzibilis reakciókkal önjavítóvá váljanak*. Ha a helyreállítás sebessége összemérhető a degradáció sebességével, a meghibásodás nem fog terjedni. Jelenleg azonban az említett rendszerek sem tekinthetők igazán önjavítóknak, mert a helyreállási reakció csak magasabb hőmérsékleten játszódik le, és egyéb speciális feltételekre (megváltozott nyomás, nedvességtartalom) stb. is szükség van. Az eddigi eredmények azonban reményt nyújtanak arra, hogy az eddigieknél is hatékonyabb katalizátorokat kutassanak fel.

Más, az eddigiektől független utat jelenthetne a reverzibilis térhálóképzési reakciók hasznosítása, elsősorban a *Diels-Alder (DA)* cikloaddációs reakcióké. Polifurán és polimaleinimid esetében 120 °C fölött a térhálópontok felbomolhatnak, majd újraképeződhetnek. Ez a teljesen reverzibilis reakció lehetőséget nyújt a térhálópontok meghibásodás utáni újraképzésére. Ezek a polimerek átlátszóak és fizikai tulajdonságaik összehasonlíthatók a telítetlen poliésztergyantákéval. Elvben végtelen számú javítási ciklusra is lehetőség van anélkül, hogy további katalizátorokat, monomereket kellene alkalmazni. Voltak olyan próbálkozások is, hogy a furán- és malenimidfunkciókat epoxivegyületekbe vitték be, hogy az alapgyanták jellemzőit közelítsék az ismert epoxigyantáéhoz. Ismét mások poliamidokkal kombinálták a DA reakciókhoz szükséges komponenseket (pl. furán oldalcsoportot tartalmazó poliamiddal maleinimidtartalmú poliamidokat).

A helyreállítás mértéke különböző módszerekkel mérve, különböző tulajdonságokra vonatkoztatva eltérő lehet – erre nézve nem alakult ki nemzetközileg elfogadott szabvány. A tendenciák azonban elég egységes képet mutatnak.

## **Külső tényezők hatására „gyógyuló” kompozitok**

Ezeknél a rendszereknél a mátrix maga nem önjavító. A javításra használt anyagot előre, kapszulázott formában kell bevinni a gyantába. A fő módszer ebben az esetben az, hogy a repedés hatására a törékeny falú kapszulák is megrepednek, és a kapilláris hatás következtében a bennük levő folyékony, többnyire térhálósítható gyanta (komponens) kifolyik a frissen képződő felületekre. A kapszula lehet lényegében

gömb alakú vagy üreges szál alakú. Szerencsés esetben az ilyen gyantáknál elkerülhető az önjavítást elindító melegítés.

Elég magától értetődőnek tűnik az üvegkapillárisok alkalmazása szálerősítésű kompozitoknál. Az egyik nehézséget az jelenti, hogy miként töltsék meg a kapillárisokat a (helyreállítás hőmérsékletén) folyékony gyantakomponenssel. A kapillárisok átmérője sokkal nagyobb az erősítőszálakénál (1 mm körüli a 10  $\mu\text{m}$ -vel szemben), ami nehézséget jelent a kompozitgyártás során is, és gyenge helyet jelent az elkészített kompozitban. A kapillárisok helyett lehet üreges szálakat is használni (pl. 15  $\mu\text{m}$  külső és 5  $\mu\text{m}$  belső átmérővel), de ezeket elég körülményes megtölteni (pl. vákuum segítségével).

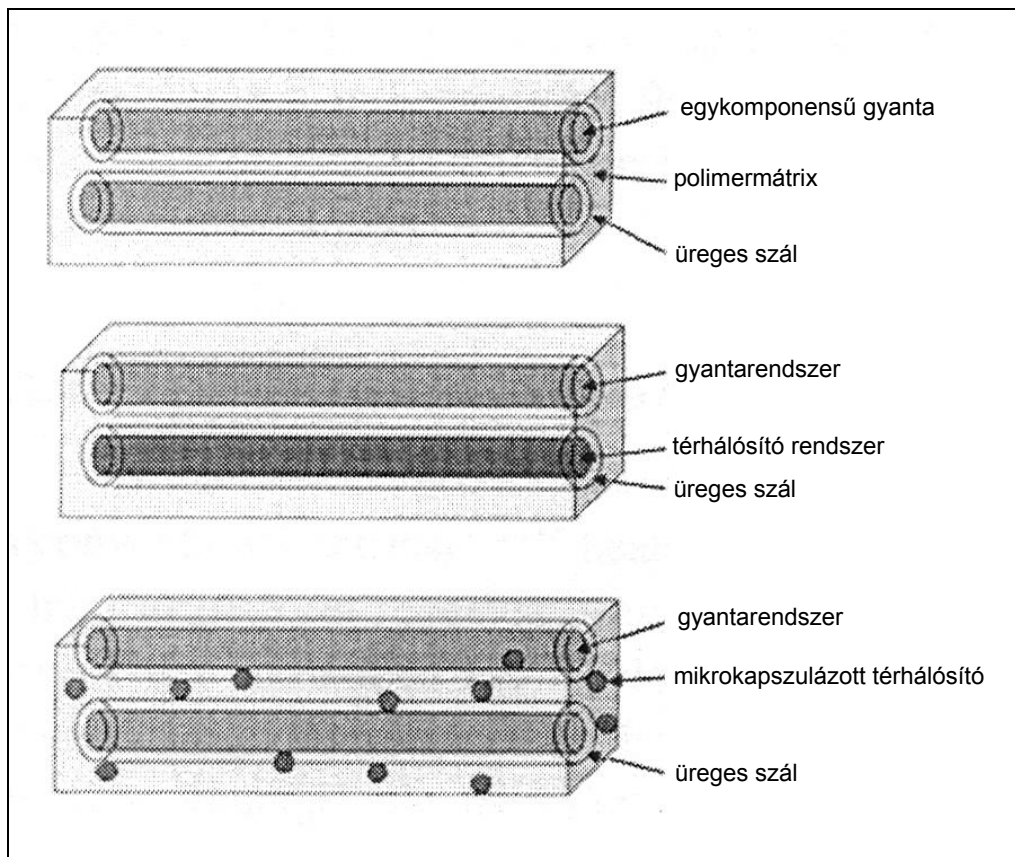
Lényegében az *1. ábrán* bemutatott három alaptípussal kísérleteztek, amelyek rövid leírása a következő:

1. Egykomponensű ragasztó alkalmazása üreges szálban. Az egykomponensű anyag lehet pl. epoxigyanta, amelyet a katalizátormaradék térhálósít, de lehet cianoakrilát ragasztó is, amely levegő hiányában nyomás hatására keményedik ki.
2. Kétkomponensű ragasztó alkalmazása üreges szálban. Ilyenkor rendszerint az epoxigyantát az egyik fajta, a térhálósítót a másik fajta szálban szívattják fel, és a két komponens a repedés után interdiffúzióval keveredik.
3. Kétkomponensű ragasztó alkalmazása, de úgy, hogy az egyik komponenst üreges szálban, a másikat mikrokapszulában helyezik el.

Poliésztergyantákkal folytatott előkísérletekből az derült ki, hogy az üreges szálak mennyisége, mérete, eloszlása lényegesen befolyásolja az önjavító képességet. Epoxigyantáknál sokszor célszerű a gyanta és/vagy a térhálósító viszkozitását oldószer hozzáadásával csökkenteni az üreges szálakban történő felitatás előtt. Rétegelt kompozitoknál elég nyilvánvaló megoldást jelent üreges szálból készült szálrétegek periodikus alkalmazása a normál erősítő szálrétegek között. 30–100  $\mu\text{m}$ , kb. 50%-ban üreges szálak alkalmazásával a hajlítószilárdság nagy része helyreállítható volt. Ha a javítógyantába kis mennyiségben fluoreszkáló festéket oldanak fel, a javítási folyamat lefolyása és térbeli eloszlása is jól követhető.

Azzal is próbálkoztak, hogy többmódusú (multi-mode) üreges optikai szálba helyezzenek el önjavításra alkalmas anyagokat, és az ún. intelligens szerkezetekben a szálszakadásokat az optikai jel gyengülésével is követni lehetett. Ennek segítségével be lehetett határolni a meghibásodás helyét is. Ezen a módon egyidejűleg sikerült megoldani a kompozitszerkezetek állapotának monitorozását, diagnózisát és javítását. *Cianoakrilát gyantajavító folyadékot alkalmazva a kiindulási nyomószilárdság 2/3-át, a szakítószilárdság 1/3-át lehetett elérni.* Arra ügyelni kell, hogy a „javítóanyagot” tartalmazó szál és a mátrix mechanikai tulajdonságai összhangban legyenek, vagyis hogy az üreges szál vagy kapszula akkor törjön/szakadjon, amikor a mátrix, különben a javítófunkció nem vagy nem megfelelően működik. Ezt néha azzal is el lehet érni, hogy a szálat valamilyen speciális bevonattal látják el. A másik, esetenként megvizsgálendő probléma a javítóanyag folyóképessége, amely nemcsak a molekulatömegtől és a hőmérséklettől, hanem a töltés során alkalmazott nyomástól is függ. Vizsgálatok

szerint a 0,2 MPa körüli túlnyomás jól tesz a helyreálláshoz szükséges folyadékterjedésnek.



1. ábra Beágyazott üreges szálakat tartalmazó önjavító rendszereknél alkalmazott megoldások

## „Érrendszer” a kompozitokban

Az eddig ismertetett megoldásokban a kompozit „gyógyulása” nem ismételtető, hiszen az első tönkremenetel után kiürülnek a tartalékok. Ha az üreges szál helyett *üreges szálak összefüggő hálózatát sikerülne létrehozni*, és lenne valahol egy javítóanyag-tartály, akkor a kompozit pl. az emberi bőrhöz hasonlóan többször is képes lenne önjavításra. Ilyen 3D hálózatot létre lehet hozni tintasugaras nyomtató segítségével, ha pl. vazelin és mikrokristályos viasz 60/40 %(m/m) arányú keverékét hordják fel, majd itatják át epoxigyantával. Ezt követően a gyantát kikeményítik, majd a viaszt kiolvasztják a rendszerből, végül a létrejövő kapillárisrendszert átítatják a térhálósodásra képes javítógyantával. Ebben a módszerben javítógyantaként diciklopentadién (DCPD) monomert és ún. *Grubbs katalizátort* [benzilidén-bisz(triciklohexil-foszfin)] alkalmaznak, amelyet mikrokapszulázott kompozitokban is sikerrel használtak. A re-

pedési zónában terjedő monomer érintkezésbe lép a mátrixban elosztatott katalizátorral, és beindul a javításhoz szükséges polimerizáció. Az anyagáramlás a kikeményedés után megszűnik, ezért a teljes javítógyanta-készlet nem fogy ki, a folyamat megismételhető. A módszer elvben még tovább fejleszthető, ha tartályokat, mikroszivattyúkat stb. építenek be a rendszerbe. Ezt a technológiát más célra, pl. kontrollált hűtésre is lehetne használni, ha javítógyanta helyett hűtőfolyadékot áramoltatnak a kapillárisokban.

Az már külön elméleti és kísérleti vizsgálatot igényel, hogy milyen jellemzők esetében optimális a javítóanyag eljutása a sérülés helyszínére. Elméleti megfontolások arra utalnak, hogy egy hálózatos kapillárisrendszer jobb folyadékellátást biztosít, mint egy elágazó „fastruktúra”. További javulást lehet elérni, ha a kapillárisok méreteloszlása bimodális (vagyis ha  $D_1$  és  $D_2$  méret is jelen van, és ha a  $D_1/D_2$  arány optimális). Ebben az esetben az átítási idő akár 50%-kal is csökkenhet a homogén méreteloszláshoz képest.

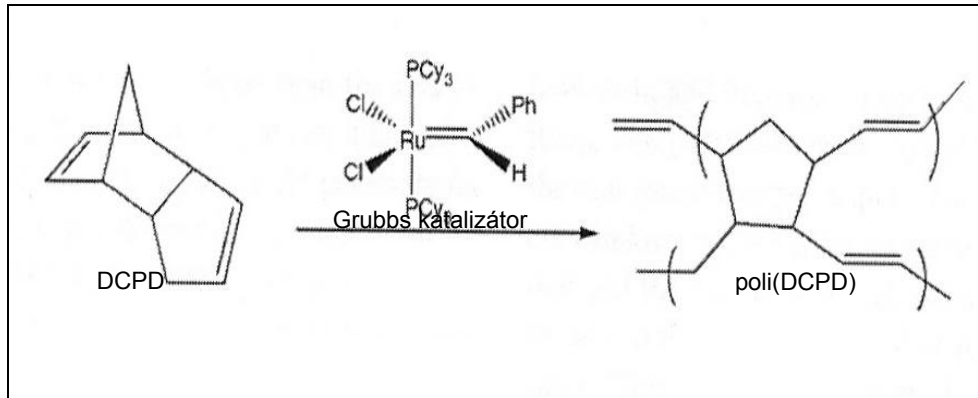
## **Mikrokapszulázott javítóanyagok**

Tekintettel arra, hogy a mikrokapszulázási technológiával már az 50-es évek óta foglalkoznak, magától értetődő a törekeny falú mikrokapszulák felhasználása a javítógyanták tárolására. Egyik lehetséges megoldás poli(oxi-metilén)-karbamid alapú kapszulák megtöltése sztírol és polisztirol keverékével. (A polimerkomponensre a megfelelő viszkozitás beállításához van szükség). Próbálkoztak epoxigyanta mikrokapszulázásával is, ilyenkor a térhálósodást vagy maradék csoportokkal vagy a mátrixban elosztatott aminokkal érik el. Ez utóbbival az a probléma, hogy az amincsoportok idővel elveszítik reakcióképességüket, és melegítésre is szükség van a reakció lezajlásához.

Egy másik lehetséges megoldás mindkét komponens (az epoxigyanta és a térhálósító) kapszulázása, majd a reakció kiváltása a mátrixban elosztatott ún. latens katalizátorokkal, pl. 2-metil-imidazol/ $\text{CuBr}_2$  komplex segítségével. Melegítésre ebben az esetben is szükség van, de egyrészt az alkalmazott javítóanyag teljesen azonos is lehet a mátrixgyantával, másrészt pedig a latens katalizátor hosszú távon stabil marad, nem „öregszik”, azaz nem veszélyezteti a javítási folyamat végbemenetelét. A latens térhálósító előre feloldható a mátrixgyantában, így biztosítható annak homogén eloszlása.

Próbálkoztak a *gyűrűfelfnyílásos metatézispolimerizáció* (ROMP) alkalmazásával is, mikrokapszulázott diciklopentadién monomert és speciális ruténium (Ru) tartalmú *Grubbs katalizátort* használva (2. ábra). A katalizátor hatékonyságát növelni lehet, ha viaszban kapszulázzák és átkristályosítják. Ez a megoldás üvegszállal erősített epoxigyanta-mátrixú kompozitokban is alkalmazható. Megvizsgálták, hogy milyen hatással van a mikrokapszula mérete a javítás hatékonyságára. Azt találták, hogy adott tömeg-tört esetén a repedésbe juttatott javítóanyag mennyisége lineárisan nő a mikrokapszulák átmérőjével. *Javulásra csak akkor lehet számítani, ha a javítóanyag teljesen kitölti a repedést.* Ennek tudatában a javítóanyagot tartalmazó kapszulák tö-

megettörtje és mérete előre megtervezhető, ha ismert a tipikus repedésméret. A kapszula méretét pl. intenzív ultrahangos kezeléssel lehet csökkenteni. Jelenleg a kapszula méretének alsó határa 100 és 1000 nm között van, amely már vékony filmekben, bevonatokban is lehetővé teszi az önjavítási elv alkalmazását.



2. ábra Gyűrűfelnylásos metatézispolimerizáció (ROMP) alkalmazása önjavító kompozitokban

A repedésjavítás hatásfokának mérésére a bemetszést tartalmazó trapezoid kettős konzolos (TDCB = tapered double cantilever beam) próbatestet javasolták, mert az ezzel mért ütésállósági érték majdnem független az eredeti bemetszés méretétől. Az eddig végzett vizsgálatok arra utalnak, hogy az egyik leglényegesebb probléma a kapszula héjának és a mátrixgyantának a relatív merevsége, ugyanis ettől függ, hogy miként terjed a repedés a kompozitban. Ha a zárvány modulusa nagyobb a mátrixénál, a repedés elkerüli a zárványt, ellenkező esetben viszont átmegy rajta. Szimulációval azt is megállapították, hogy a mátrix és a zárvány ütésállósága közötti különbségnek kisebbnek kell lennie  $0,11 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ -nél, különben a repedés nem hatol át a kapszulán. További befolyásoló tényezők:

- jó adhézió a mikrokapszulázott térhálósító szer és a mátrix között,
- a mikrokapszulázott javítóanyag mérete és koncentrációja,
- a kiszabaduló javítóanyag polimerizációs sebessége és polimerizációs foka,
- a mikrokapszulázott javítóanyag kapszulahéjának vastagsága a benne levő javítóanyag térfogatához képest.

Olyan próbálkozás is történt, hogy fázisszeparált poli(dietoxi-sziloxán)-t (PDES) és OH-végcsoportos poli(dimetil-sziloxán)-t (HOPDMS) oszlattak el vinil-észter mátrixban, amely poliuretán mikrokapszulákban dibutil-ón-dilaurát katalizátort is tartalmazott. Ha a katalizátor kiszabadul, a PDES és a HOPDMS kondenzációs reakcióba lép egymással. Ennek a megoldásnak előnye, hogy

- az alkalmazott kémiai reakció nedves környezetben is végbemegy,
- magas hőmérsékleten is lejátszódik és stabil kötéseket eredményez, tehát hőálló hőre keményedő kompozitokban is alkalmazható,

- a felhasznált komponensek olcsók és széles körben elérhetők,
- a javítóanyag fázisszeparációja leegyszerűsíti a feldolgozást, és a javítóanyag egyszerűen elkeverhető a polimermátrixszal.

Az önjavítás alapelve alkalmazható elasztomerekre is: poli(dimetil-sziloxán)-ba poli(karbamid-formaldehid) kapszulában olyan javítóanyagot helyeznek el, amely részben vinilfunkciós poli(dimetil-sziloxán)-t, részben platinakatalizátor-komplexet tartalmaz. Ha mindkét komponens kiszabadul, a kiszivárgó javítóanyag reakcióba lép. Ennek a rendszernek nagy előnye, hogy a repedésben képződő polimer anyagi összetétele megegyezik a mátrixanyagéval.

Olyan próbálkozás is történt, hogy pl. epoxigyanta-mátrixba nem polimerizálódó oldószert (klór-benzolt) kapszuláztak, amely feltehetőleg azzal hat, hogy lokálisan meglágyítja a mátrixot és lehetővé teszi a még el nem reagált funkciós csoportok reakcióját.

Az eddig elmondottakból az látszik, hogy noha az eredmények még nem kielégítőek, megkezdődött olyan rendszerek kifejlesztése, amelyek hosszú távon elvezethetnek a gyakorlatban is alkalmazható önjavító polimerkompozitok felé. Ez nemcsak hosszabb élettartamot, hanem jelentős anyagtakarékosságot is jelent. Az *1. táblázat* foglalja össze azokat a próbálkozásokat, amelyekről eddig szó esett.

## **Nanokapszulák előállítására önjavító anyagokhoz**

Az általános elvek átnézése után érdemes közelebbről megvizsgálni a kérdéskör egy szűkebb területét, nevezetesen a javítóanyag „bezárására” használt mikro- vagy nanokapszulák előállítását. Vizes emulzióban végzett polimerizációval elő lehet ugyan állítani kitűnő karbamid-formaldehid gyanta kapszulákat pl. diciklopentadién (DCPD) tárolására, de itt az elérhető kapszulaméret alsó határa 10 µm körüli. Az ún. „miniemulziós” polimerizáció technológiája ma már lehetővé teszi ennél finomabb szemcsék előállítását is, de ehhez adaptálni és tovább is kellett fejleszteni a meglévő technikát erre a problémára. Ha epoxigyantákhoz finom szemcséket (pl. szervesetlen töltőanyagot) adnak, általában javul a repedezésszállóságuk, mert a szemcsék önmagukban is „megfogják” a terjedő mikrorepedéseket.

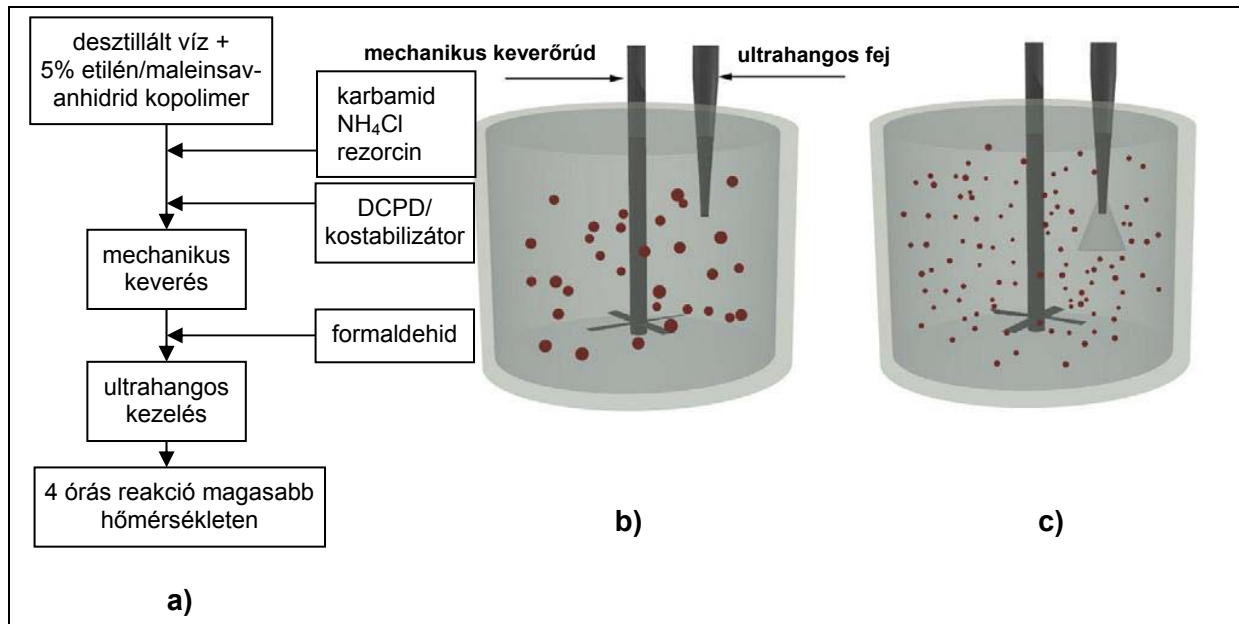
A korábbinál finomabb kapszulákat a *3. ábrán* bemutatott, ún. *kostabilizációs technikával* állították elő, amelynek során etilén/maleinsavanhidrid kopolimert és ún. ultrahidrofób kostabilizáló adalékanyagot (oktánt vagy hexadekánt) adnak a rendszerhez, és a 800 1/perc fordulátú mechanikus keverés mellett 750 W teljesítményű ultrahangfejet is alkalmaztak. Megfelelő tisztítás és centrifugálás után elválasztották a DCPD-vel töltött kapszulákat, majd ugyancsak mechanikus keverés és ultrahang segítségével eloszlatták a folyékony epoxigyanta-komponensben (*EPON 828*), amelyet dietilén-triaminnal (DETA) térhálósítottak. Az, hogy sikerült-e a kapszulákat megfelelő homogenitással eloszlatni a gyantában, nagyon sok tényezőtől függött. Az törési szívósságot húzóvizsgálattal és trapezoid kettős konzolos tartóvizsgálattal (TDCB) ellenőrizték.

## Önjavító rendszerek fontosabb jellemzői (irodalmi példák alapján)

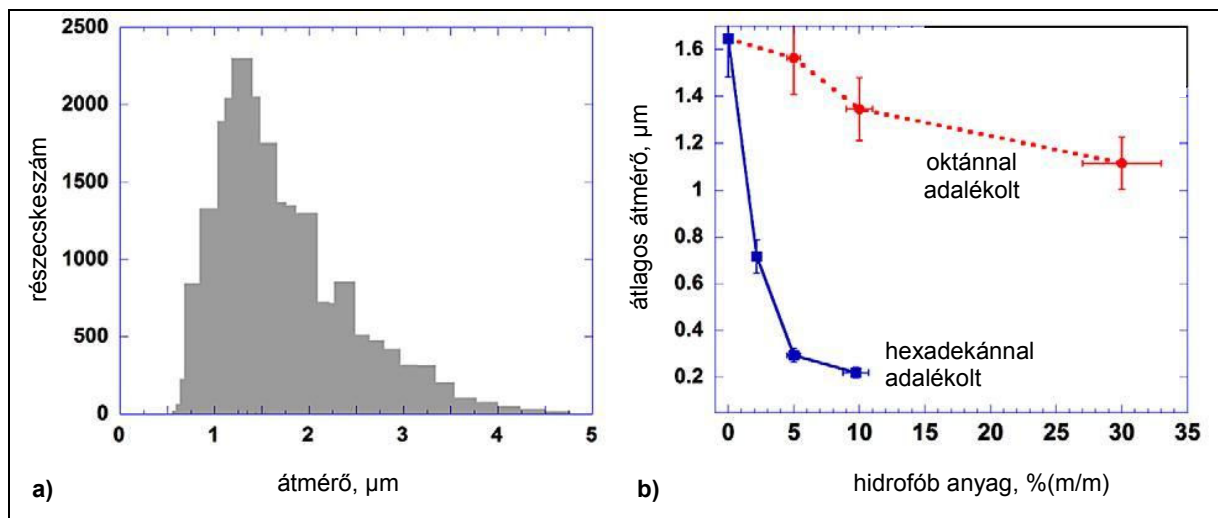
Javítandó polimer jellege	Polimer fajtája	Önjavító rendszer	Kiváltó mechanizmus	Javító mechanizmus	Az önjavítási folyamat értékelése
Hőre lágyuló	Poli(metilmetakrilát) stb.	Tömbanyag	Melegítés vagy oldószer	Láncok interdiffúziója és egymásba akadása	Nyomófeszültség vizsgálata vagy fényképezés
Hőre lágyuló	Etilén/metakrilsav kopolimer	Tömbanyag	Termomechanikailag kiváltott olvadás	Láncok interdiffúziója és egymásba akadása	Megtekintés fűrészelés, vágás és lyukasztás után
Hőre lágyuló	Polikarbonát	Tömbanyag (gyöngye alkáli/hidrolizált láncok)	Gőz	Gyenge alkál-katalizált polimerizáció	Molekulatömeg és mechanikai szilárdság vizsgálata
Hőre lágyuló	Poli(fenilénéter)	Tömbanyag (rézion/oxigén/elszakadt láncok)	Melegítés	Rézionnal katalizált polimerizáció	Molekulatömeg vizsgálata
Hőre keményedő	Epoxygyanta	Tömbanyag	Melegítés	Az el nem reagált csoportok utóterhálósítása	Ütésállóság vizsgálata
Hőre lágyuló/hőre keményedő IPN	Poli(biszfenol-A-koepiklórhidrin)/epoxygyanta	Tömbanyag	Melegítés	Láncok interdiffúziója és egymásba akadása	CT, ütésállóság, fotók
Termikusan reverzibilis térháló	Térhálós polifurán/polimaleinimid	Tömbanyag	Melegítés	Diels-Alder reakció	CT és két irányban repedő fűrt próbatest nyomás alatt (DCDC)
Hőre keményedő	Epoxygyanta, szál/telítetlen poliészter és szál/epoxygyanta	Cianoakrilát, epoxygyanta, telítetlen poliészter stb.	Javító anyagot tartalmazó üreges csövek repedése	Javítóanyag térhálósodása	Húzó, hajlító és ütésállósági vizsgálatok, fotográfia, ultrahang (C-scan)
Hőre keményedő	Epoxygyanta	Diciklopentadién/Grubbs katalizátor	3D mikro„érhálózat” repedése, amely szabadbá teszi a javítóanyagot	A javító anyag gyűrűfelnylásos metatézis polimerizációja	Négypontos hajlítás

Az 1. táblázat folytatása

Javítandó polimer jellege	Polimer fajtája	Önjavító rendszer	Kiváltó mechanizmus	Javító mechanizmus	Az önjavítási folyamat értékelése
Hőre keményedő	Telítetlen poliészter	Sztirol vagy epoxigyanta	Mikro-kapszulázott javítóanyag felszabadulása repedés hatására	A javítóanyag polimerizációja vagy térhálósodása	Mechanikai szilárdság és szemrevételezés
Hőre keményedő	Üveg-szál/epoxigyanta	Epoxigyanta granulátum	Melegítés	A javítóanyag térhálósodása	Hárompontos hajlítás és húzó fásztás
Hőre keményedő	Epoxigyanta és szőtt üveg-szál/epoxigyanta	Epoxigyanta / latens térhálósító	Mikro-kapszulázott epoxigyanta repedés hatására történő felszabadulása	A javítóanyag térhálósodása	Egyélű hornyolt hajlítás (SENB) és kettős konzolos tartóvizsgálat (DCB)
Hőre keményedő	Epoxigyanta, szál/telítetlen poliészter és szál/epoxigyanta	Diciklopentadién/ Grubbs katalizátor	Mikro-kapszulázott javítóanyag felszabadulása repedés hatására	A javítóanyag gyűrű-felnyílasos metatézis polimerizációja	Trapezoid kettős konzolos tartóvizsgálat (TDCB), DCB és fásztásos vizsgálat
Hőre keményedő	Telítetlen poliészter	Fázisszeparált polisziloxán cseppek/ön-katalizátor	Mikro-kapszulázott javítóanyag felszabadulása repedés hatására	Polisziloxánok kondenzációja	TDCB
Elasztomer	Szilikongumi	Polisziloxán/Pt katalizátor/ iniciátor	Mikro-kapszulázott javítóanyag felszabadulása repedés hatására	Polisziloxánok addíciós reakciója	Tépőszilárdság
Hőre keményedő	Epoxigyanta	Oldószer (klórbenzol)	Mikro-kapszulázott oldószer felszabadulása repedés hatására	A nem teljesen térhálósodott gyanta oldószer hatására bekövetkező térhálósodása	TDCB



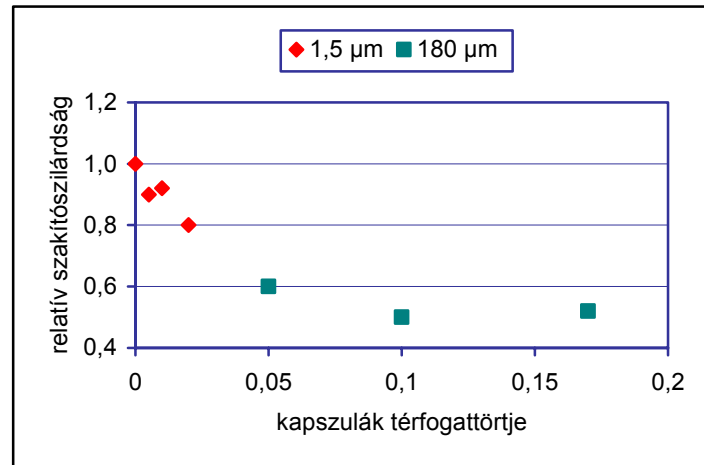
3. ábra Nanokapszulák előállítási technológiája karbamid-formaldehid gyantából diciklopentadién (DCPD) kapszulázására. a) folyamatábra, b) mechanikus keverés – emulzió, c) ultrahangos kezelés – miniemulzió



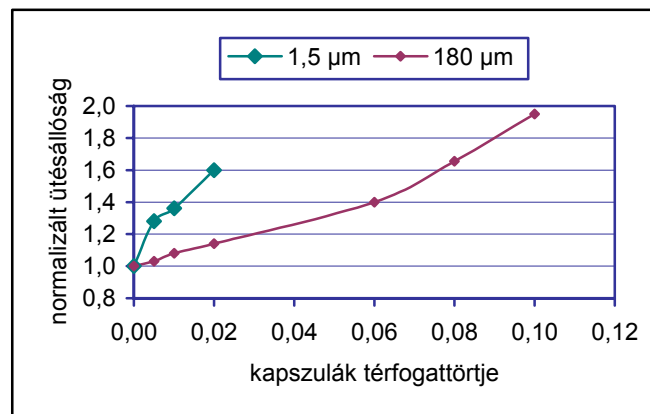
4. ábra A kostabilizátor nélkül előállított kapszulák méreteloszlása (a) és a hidrofób kostabilizátor hozzáadásának hatása a kapszulák átlagos méretére (b)

A kapszulákat még a gyantába történő bekeverés előtt pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatnak vetették alá, amiből kiderült, hogy gömb alakú, majdnem monodiszperz szemcséket sikerült előállítani tömör fallal. A SEM vizsgálatokkal azt is ki lehetett deríteni, hogy milyen mennyiségű felületaktív anyagra van szükség az aggregáció elkerülésére. Kostabilizátor nélkül a kapszulák mérete 1–2  $\mu\text{m}$ -re csök-

kenthető, kostabilizátorral azonban még majdnem egy nagyságrendnyi csökkenést lehetett elérni (4. ábra). A falvastagság a nagyobb méreteknél 200  $\mu\text{m}$  körüli volt, a legfinomabb részecskénél viszont csak 20  $\mu\text{m}$ . A kapszulák termikus stabilitását termogravimetriával (TGA), DCPD tartalmát pedig gázkromatográfiával határozták meg. A jó minőségű kapszuláknál a DCPD a monomer forráspontja környékén (150–200 °C-on) szabadult fel a kapszulákból. A monomertartalmat úgy mérték, hogy a monomert metilén-kloriddal extrahálták ki a kapszulából, majd mérték az oldószer DCPD tartalmát. Ez 78 % (m/m)-nek és közel 94 % (V/V)-nak adódott.



5. ábra Kétféle méretű kapszulával töltött epoxigyanta relatív szakítószilárdsága a kapszulák térfogattörtjének függvényében



6. ábra Különböző méretű önjavító kapszulákkal töltött epoxigyanta normalizált ütészilárdságának függése a kapszulák mennyiségétől

## A nanokapszulák hatása a mechanikai jellemzőkre

A kapszulákat tartalmazó epoxigyanta szakítószilárdságának változását az 5. ábra, ütészilárdságának változását a 6. ábra mutatja a kapszulák térfogattörtje függvényében.

ben. A szakítószilárdság mérési eredményeiből látható, hogy a különböző átmérőjű kapszulák egy görbére esnek, de az ütésállóságnál a két átmérőhöz tartozó görbék már a legalacsonyabb térfogattörttől szétválnak – a kisebb szemcsék jóval nagyobb javulást eredményeznek az ütésállóságban. Ez azt mutatja, hogy *a finoman elosztott, kapszulázott javítóanyag jelenléte nem csupán a helyreállítás képességét javítja, hanem az alapkompozit mechanikai jellemzőit is.*

Összeállította: Dr. Bánhegyi György  
www.polygon-consulting.ini.hu

Yuan, Y. C.; Tin, Y.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q.: Self healing in polymers and polymer composites. Concept, realization and outlook: a review. = eXPRESS Polymer Letters, 2. k. 4. sz. 2008. p. 238–250.

Sottos, N.; White, S.; Bond, I.: Introduction: self-healing polymers and composites. = Journal of the Royal Society, Interface, 4. k. 2007. p. 347–348.

Blaiszik, B. J.; Sottos, N. R.; White, S. R.: Nanocapsules for self-healing materials. = Composites Science and Technology, 68. k. 2008. p. 978–986.

## Röviden...

### Újfajta PET palackok

A PET felhasználásának egyik bővítési lehetősége a fogantyúval ellátott palackok gyártásának megoldása. Az **Eastman Chemical Eastar EB062** típusú kopoliészter anyagát kínálja erre a célra. A gyártó szerint ez az egyetlen anyag a piacon, amely az extrúziós fűvésznél megfelelő folyási és szilárdsági tulajdonságokkal rendelkezik és víztiszta minőségű terméket ad. Erre az anyagra a tervezők biztonsággal alapozhatnak integrált fogantyú tervezésekor.

Plastverarbeiter, 58. k. 10. sz. 2007. p. 80.

O. S.