

# SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ LAKIERY

## SELF-HEALING VARNISHES

**Paulina Bednarczyk, Adrian Krzysztof Antosik,  
Zbigniew Czech**

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
dział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin  
e-mail do korespondencji: bednarczyk.pb@gmail.com*

---

Abstract

Wstęp

1. Materiały samonaprawiające się
2. Mechanizm samonaprawy powłok lakierowych
  - 2.1. Mikrokapsułki lub mikrokanaliki
  - 2.2. Materiały naprawiające się katalitycznie
  - 2.3. Samonaprawa w reakcji Dielsa-Aldera
3. Zastosowanie samonaprawiających się lakierów

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr. inż. Paulina Bednarczyk** w 2013 ukończyła studia magisterskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Jest doktorantką w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Do jej zainteresowań naukowych należą głównie fotoutwardzalne powłoki lakierowe.

**Mgr. inż. Adrian Krzysztof Antosik** w roku 2012 ukończył studia inżynierskie na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, specjalność polimery, w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie, w 2013 ukończył studia magisterskie na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki, specjalność Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie. Jest doktorantem w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

**Prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech** jest kierownikiem Międzynarodowego Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest absolwentem Politechniki Szczecińskiej, doktorat w 1981 r., habilitacja w 2004 r. Od 1981 do 2002r. zatrudniony w Firmach: Lohmann (Niemcy), UCB (Belgia) oraz Chemitec (Niemcy). Jest autorem ponad 500 publikacji naukowych oraz 100 patentów.

## ABSTRACT

The recent decade brought about new dimensions to materials developments; stimuliresponse materials capable of responding to internal or external stimuli. The ability of materials to autonomously self-heal is the most promising property [1]. The number of publications that appeared in the past decade concerning the self-repair of polymeric materials is quite extensive. They cover different fields of research, including thermoplastic and thermoset polymers, polymer composites, and coatings. The first ideas already started to develop in the 1990s, when scientists started to look at nature to solve the recurring problem of damage to materials [2].

The process of implementing a strategy of autorepair of a damage is a subject of increasing interest. One of the challenges for many of the already developed self-repairing systems is to enhance the structural stability and mechanical properties of the materials. The first developed self-healing materials relied on microencapsulated healing agents within the bulk polymer [3]. Upon mechanical stress, the microcapsules were ruptured releasing agents that reacted with the catalyst in the polymer matrix to repair the damage [4–5]. Among many other crosslinking methods relying mainly on epoxy chemistry, ‘click’-based chemistry, the use of thiolene-based systems, as well as catalytic crosslinking reactions based on ring opening metathesis polymerization have found wide application in materials science. In the latter methodology, the catalyst present inside the matrix then promotes an autorepair reaction via ROMP. Thermosetting autorepair polymers which have been proposed so far include Grubbs’ first-generation catalyst; currently, the possibility of applying other ruthenium catalysts such as second-generation Grubbs’ catalyst and Hoveyda–Grubbs’ second-generation catalyst are under evaluation [3]. In addition to the aforementioned methods, you can also find self-healing coatings in the reaction of Diels-Alder.

The self-healing concept envisages a similar recovery of material properties, such as fracture toughness, corrosion resistance, or conductivity, to improve the durability and reliability of the polymer materials. Damage due to impact, wear or fatigue initiates a healing mechanism that preferentially without external stimulus can recover any functionality. Researchers working in the field of self-healing polymeric materials mainly focus on high-end applications where the added value outweighs the cost of production. Such applications can, for example, be found in the transport sector, electronics, and structural materials. Car coatings, structural composites in airplanes, conductive polymers in sensors are only some examples of many targeted applications. Repair of damage in these materials is often laborious, not cost-efficient and only detected on the macroscopic level when it is too late. On the other hand, self-healing materials try to avoid macroscopic failure by responding immediately or at least fast enough to damage [1].

Keywords: varnish, self-healing materials, coatings

Słowa kluczowe: lakier, samonaprawiające się materiały, powłoki

---

---

## WSTĘP

Koniec XX wieku charakteryzował się wzrostem popularności polimerów z pamięcią kształtu, natomiast początek nowego, trzeciego tysiąclecia przyniósł ze sobą materiał polimerowy o niespotykanych do tej pory właściwościach, pozwalający na jego samoczynne naprawianie się. W tej chwili technologia ta jest projektowana i rozwijana wyłącznie poza granicami naszego kraju. Badania nad materiałami polimerowymi umożliwiającymi samoczynną naprawę mikrouszkodzeń zostały zapoczątkowane przez firmy związane z branżą motoryzacyjną, a ich celem było otrzymanie powłok lakierniczych, które byłyby w stanie samodzielnie regenerować powstałe w nich drobne rysy i niewielkie zadrapania [1–7]. Naruszenie struktury materiału, z którego wykonano powłokę lakierniczą powoduje propagację dalszych uszkodzeń i pogarszanie właściwości użytkowych – wzrost kruchości, spadek połysku i pogorszenie barierowości [6–9]. W związku z czym, tematem szczególnego zainteresowania naukowców jak i przemysłu stało się wydłużenie czasu eksploatacji i żywotności powłok polimerowych.

### 1. MATERIAŁY SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ

Materiały samonaprawiające się należą do grupy materiałów inteligentnych, które zmieniają swoje właściwości w kontrolowany sposób w odpowiedzi na działanie bodźca zewnętrznego. Tworzywa takie łączą w ramach jednej struktury cechy czujnika i aktywatora.

### 2. MECHANIZM SAMONAPRAWY POWŁOK LAKIEROWYCH

Powłoki samonaprawiające się reagują na uszkodzenia strukturalne, takie jak pęknięcia, ubytki, czy wygięcia. Wizja mechanizmu samonaprawiania się materiałów jest analogiczna do tego jaki istnieje w przyrodzie (np. gojenie się skóry, zrastanie się złamanych kości) i opiera się na natychmiastowej reakcji na uszkodzenie bez (lub przy minimalnej) ingerencji człowieka [10]. Dzięki przełomowym badaniom z ostatniego dziesięciolecia wiadomo, że samonaprawianie się polimerów jest możliwe. Aktualnie można wyróżnić kilka mechanizmów samonaprawy polimerów: mikrokapsułki i mikrokanaliki, materiały naprawiające się katalitycznie i samonaprawa w reakcji Dielsa-Aldera.

Obecnie na rynku można spotkać już pierwsze inteligentne powłoki, głównie w przemyśle samochodowym i telefonów komórkowych. Rysy na powierzchniach tych są problemem, z którym każdy z nas styka się na co dzień. Potrafią skutecznie pogorszyć wygląd nowego samochodu, telefonu czy komputera. Nie dotyczy to elastycznych tworzyw, które po zarysowaniu mają zdolność powrotu do poprzedniego stanu, jednak powłoki z takich materiałów są miękkie i często nie zapewniają

odpowiedniej ochrony mechanicznej. Z kolei twarde, kruche pokrycia zarysowują się nieodwracalnie, w związku z czym nauka i przemysł dążą do uzyskania samonaprawiających się powłok.

## 2.1. MIKROKAPSUŁKI I MIKROKANALIKI

Jest to najczęściej stosowana i najlepiej znana metoda samonaprawy polimerów i opiera się na rozproszeniu w materiale mikrokapsulek lub mikrokanalików z katalizatorem, który w momencie uszkodzenia przedmiotu jest uwalniany do sieci polimerowej. Naprężenia powodujące ubytek w strukturze materiału powodują także zniszczenie powłoki kapsulek, a zawartość występująca w formie cieczy odtwarza zerwane wiązania. Metoda posiada jednak zasadniczą wadę: pęknięcie pojawiające się w tym samym miejscu po raz drugi nie ulega samoregeneracji, ponieważ kapsułki zostały już wcześniej opróżnione. Metoda wymaga dopracowania w postaci stałego zaopatrzenia kapsulek w katalizator. Naukowcy z Uniwersytetu od Illinois w Urbana Champaign (UIUC) pracują nad samonaprawiającym się polimerem składającym się z zewnętrznej warstwy z żywicy epoksydowej i wewnętrznej, która wyposażona jest w sieć mikrokanalików. Warstwa zewnętrzna zawiera niewielkie cząstki katalizatora, a wewnątrz kanalików warstwy wewnętrznej znajduje się płynna substancja „łatająca” uszkodzenia. Podczas zgięcia materiału tworzy się szczelina sięgająca do mikrokanalików, co powoduje wypłynięcie substancji z kanalików. W ciągu 10 godzin pod wpływem katalizatora, szczelina wypełnia się żywicą epoksydową, łatając pęknięcie. Katalizator powoduje bowiem reakcję polimeryzacji czynnika leczniczego, czyli jego utwardzenie i wiązanie z powierzchniami mikrouszkodzenia. Co ważne, materiał nie wymaga żadnego zewnętrznego sprężania, które wypychałoby substancję z kanalików. Samoistnie przesuwana się ona w górę, podobnie jak woda w wąskim naczyniu. Rozwiązanie to pozwala na siedmiokrotne doprowadzenie do samonaprawy materiału. Później katalizator przestaje działać. Zdolności materiału do samonaprawy można poprawić, podłączając zewnętrzny zbiornik z płynem, który uzupełniałby niedobory w mikrokanalikach. Najtrudniejszym zadaniem amerykańskich naukowców było oszacowanie właściwej grubości ścianek mikroskopijnych banieczek (o średnicy 50–200 mikrometrów). Zbyt solidne pękałyby niechętnie, upośledzając proces zasklepienia uszkodzeń tworzywa. Zbyt delikatne byłyby trudne w obróbce. Czasochłonne było również określenie optymalnego rozproszenia mikrokapsulek w ośrodku. Ich przesadnie wysoka koncentracja mogła osłabiać wytrzymałość tworzywa. Mała – nie powodowała samoregeneracji. Odpowiednia posiada podwójną korzyść: sama obecność mikrokapsulek w dotąd niewyjaśniony sposób wzmacnia mechaniczną wytrzymałość tworzywa oraz (przede wszystkim) zapewnia oczekiwany przebieg autonaprawy. Doświadczenia dowodzą, że uszkodzone elementy wykonane z „tworzywa” zawierającego mikrokapsułki odzyskują niemal 75% swojej pierwotnej twardości. Ponadto metoda posiada następujące wady: po pierwsze zdawała ona egzamin w wypadku tworzyw jednolitych,

jednoskładnikowych. W wypadku kompozytów wyniki badań nie były zadowalające, ponieważ ulegały tzw. delaminacji, czyli rozwarstwieniu, wybitnie osłabiającej ich wytrzymałość. Po drugie – pęknięcie pojawiające się w tym samym miejscu po raz drugi nie ulegało samoregeneracji, ponieważ kapsułki zostały już wcześniej opróżnione [1–5].

## 2.2. MATERIAŁY NAPRAWIAJĄCE SIĘ KATALITYCZNIE

Metoda ta bazuje na procesach metatezy, która polega na skoordynowanej „zamianie miejsc” cząsteczek, wpływającej na odbudowę pęknięć. Do zapoczątkowania procesu potrzebny jest katalizator, jednym z nich jest tzw. katalizator Grubbs’a. Mechanizm samonaprawy, niezależnie od typu metatezy, polega w pierwszym etapie na tworzeniu się *in situ* metaloorganicznych kompleksów. W drugim etapie kompleks ten reaguje z wolnym alkenem tworząc nietrwały, choć możliwy do spektroskopowego zaobserwowania, układ metalocyklobutanowy, który rozpada się z utworzeniem dwóch nowych wiązań podwójnych węgiel–węgiel [10]. Istotny jest fakt, że do chwili zapoczątkowania procesu, materiał samonaprawiający się i katalizator muszą być przechowywane oddzielnie. Sam proces naprawy polega na typowej polimeryzacji.

## 2.3. SAMONAPRAWA W REAKCJI DIELSA-ALDERA

Mechanizm naprawy polega na odwracalnej reakcji Dielsa-Aldera, która w 1950 roku przyniosła odkrywcom Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. Wtórna polimeryzacja na drodze takiej reakcji polega na ponownym połączeniu miejsc z mechanicznie powstałymi defektami za pomocą silnych wiązań kowalencyjnych. Kluczowym elementem jest użycie odpowiedniej pary adduktów, umożliwiających wystąpienie skoordynowanej cykloaddycji podstawionego alkenu do sprzężonego dienu. Naukowcy z niemieckiego Karlsruhe Institute of Technology (KIT) zaprezentowali takie rozwiązanie kilka lat temu stosując związki cyjanoditioestru oraz cyklopentadienu do utworzenia materiału polimerowego zdolnego do samonaprawy. Cyklopentadien łatwo ulega dimeryzacji już w temperaturze pokojowej, szybciej natomiast po ogrzaniu. W tym przypadku rozerwana sieć polimerowa regenerowała się w stosunkowo niskich temperaturach od 50°C do 120°C, w ciągu zaledwie pięciu minut. Badania mechaniczne, takie jak próby rozciągania i lepkości potwierdziły, że pierwotne właściwości materiału zostały całkowicie przywrócone. Co ważne, mechanizm samonaprawy może być inicjowany wielokrotnie, w dowolnym czasie przez ciepło, światło lub dodatek odpowiedniej substancji [11–13].

Od niedawna zaczyna się również opracowywać syntezę nowych związków zdolnych do samoregeneracji z wykorzystaniem reakcji Dielsa-Aldera. Pengfei Du (Szanghaj, Chiny, 2013) opisuje syntezę nowych liniowych poliuretanów w reakcji

Dielsa-Aldera (DA) pomiędzy prepolimerem poliuretanowym zakończonym grupami furanowymi (MPF) i bismaleimidami (BMI). Taki materiał po samoregeneracji indukowanej ciepłem wraca do 80% sprawności [14]. W kierunku usprawnienia procesu samonaprawy w reakcji DA prowadzono liczne prace badawcze.

### 3. ZASTOSOWANIE SAMONAPRAWIAJĄCYCH SIĘ LAKIERÓW

Zapotrzebowanie na samonaprawiające się lakiery wynika głównie z ich szerokiego zastosowania, m.in. w takich sektorach gospodarki, jak: przemysł motoryzacyjny, meblarski, jachtowy, wojsko, medycyna i wiele innych, w których liczy się przede wszystkim jakość oraz specjalistyczne zastosowanie, nawet ponad ich cenę [15]. Wadą konwencjonalnych lakierów jest niska trwałość i podatność na zarysowania, co prowadzi do dalszego procesu destrukcji powłoki i podłoża, jak np. korozja. Materiały tego typu są przyjazne dla środowiska, ponieważ samoregenerują się, eliminując konieczność szkodliwych procesów utylizacji tworzyw sztucznych. Materiały lakierowe tego typu mogłyby również znaleźć zastosowanie w układach, których dzisiaj się nie naprawia (ma to miejsce gdy jest to nieekonomiczne lub niemożliwe), np. w mikroelektronice, implantach medycznych lub w technice kosmicznej, a także w życiu codziennym, przede wszystkim w motoryzacji, lotnictwie, urządzeniach codziennego użytku.

### PODSUMOWANIE

Pomysł tworzywa zdolnego do samonaprawy wydaje się prosty, ale tylko pozornie. Powyżej przedstawione sposoby samonaprawy powłok mają swoje wady i niedogodności, dlatego muszą być starannie dobierane, w zależności od docelowego zastosowania materiału [16]. Osadzanie mikrokapsulek ogranicza możliwość autonomicznego samonaprawiania do kilku powtórzeń, podczas gdy metateza teoretycznie umożliwia regenerację nieskończenie wiele razy, ale zwykle wymaga udziału katalizatora i zewnętrznego bodźca do inicjacji procesu samonaprawiania. Natomiast utrudnieniem samonaprawy w reakcji Dielsa-Aldera jest mała liczba poznanych par składników, pozwalających na silne sieciowanie poniżej temperatury rozkładu tych materiałów w stosunkowo krótkim czasie.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Y. Yang, M.W. Urban, Chem. Soc. Rev., 2013, **42**, 7446.
- [2] G. Ospanova, K. Koynov, I. Tleubayeva, B. Khudaibergenov, R. Iskakov, Eurasian Chemical-Technological Journal, 2014, **16**, 303.

- [3] L. Guadagno, M. Raimondo, C. Naddeo, P. Longo, A. Mariconda, W.H. Binder, *Smart Mater. Struct.*, 2014, **23**, 045001.
- [4] C. Dry, W. McMillan, *Smart Mater. Struct.*, 1997, **6**, 35.
- [5] S. Burattini, B.W. Greenland, D. Chappell, H.M. Colquhoun, W. Hayes, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1973.
- [6] M. Mechtel, Bayer Material Science, Coatings, Adhesives and Sealants Business Group, [www.bayercoatings.de](http://www.bayercoatings.de) (20.02.2017).
- [7] [www.akzonobel.com](http://www.akzonobel.com) (20.02.2017).
- [8] [www.nissanglobal.com](http://www.nissanglobal.com) (20.02.2017).
- [9] [www.matint.pl](http://www.matint.pl) (20.02.2017).
- [10] K. Oehlschlaeger, O. Mueller, J. Brandt, S. Hilf, A. Lederer, M. Wilhelm, R. Graf, M.L. Coote, F. G. Schmidt, Ch. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 3561.
- [11] Keyed Paint On Car by Athol Mullen (Own work) CC-BY-SA-3.0.
- [12] [www.materialyinzynierskie.pl](http://www.materialyinzynierskie.pl) (2.02.2017).
- [13] D.Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 5, 479.
- [14] S. Zwaag, Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2007.
- [15] B. Willocq, R. Bose, F. Khelifa, S. Garcia, P. Dubois, *J. Mater. Chem.*, 2016, **4**, 4089.
- [16] J. Zhao, R. Xu, G. Luo, J. Wub, H. Xia, *J. Mater. Chem. B*, 2016, **4**, 982.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 czerwca 2017