

Tomasz Szmechtyk, Natalia Sienkiewicz

tomasz.szmechtyk@gmail.com

Institut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

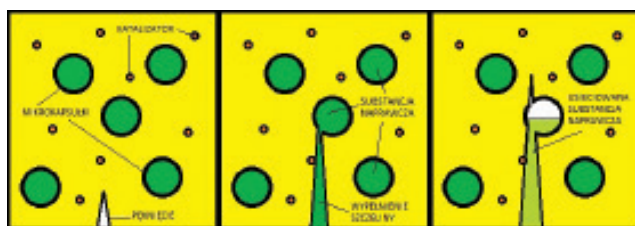
# Żywice epoksydowe jako materiały samonaprawiające się

## Wstęp

Materiały samonaprawiające się to nowa generacja tzw. inteligentnych tworzyw sztucznych, które wychodzą naprzeciw oczekiwaniom konsumentów. Wyobraźmy sobie, że przedmioty codziennego użytku, które często ulegają uszkodzeniom mechanicznym, same dążą do samonaprawy, nie tracąc przy tym swoich właściwości. Naukowcy na całym świecie prześcigają się w projektowaniu kolejnych systemów samonaprawy, które znajdują zastosowanie w wielu rodzajach materiałów polimerowych. Jednakże, największą popularnością jako materiały zdolne do samonaprawy cieszą się żywice epoksydowe. Wynika to z faktu, że używa się je w produkcji różnego typu kompozytów o bardzo szerokim spektrum zastosowań, m.in. w przemyśle samochodowym, elektronice, budownictwie czy lotnictwie. Pomimo swojej użyteczności, żywice epoksydowe są jednak narażone na powstawanie niewidocznych mikropęknięć, które powstają w wyniku naprężeń podczas użytkowania materiału. Propagacja tych mikropęknięć postępuje i może prowadzić do widocznych uszkodzeń w strukturze materiału [1]. Aby temu zapobiec, stosuje się modyfikacje, m.in. otrzymując różnego rodzaju kompozyty zapewniające zdolność samonaprawy.

## Mikrozbiorniki

Mianem mikrozbiorników określa się mikrokapsułki lub wydrążone włókna zawierające ciekłą substancję naprawiającą. Są one zdyspergowane w żywicy epoksydowej. Kiedy powstaje mikropęknięcie, mikrozbiorniki ulegają uszkodzeniu, a znajdująca się w nich substancja wypływa i wypełnia powstałą szczelinę. Zachodzi proces sieciowania zachodzący pomiędzy żywicą a substancją naprawiającą, który odpowiada za naprawę struktury. W pierwszych zastosowanych systemach tego typu konieczna była interakcja uwolnionej substancji z katalizatorem Grubbsa, który był zdyspergowany w matrycy polimerowej [2].



Rys. 1 Uproszczony schemat procesu samonaprawy za pomocą uwolnionej w mikrokapsułkach substancji naprawiającej i katalizatorów Grubbsa [2]

W dalszych pracach zaczęto odchodzić od stosowania systemów z katalizatorem i skupiono się na wykorzystaniu rozpuszczalników jako substancji promujących samonaprawę. Badania Caruso i wsp. pozwoliły stwierdzić, że najlepszą efektywność samonaprawy w żywicach epoksydowych zapewniają aprotonowe rozpuszczalniki polarne, takie jak nitrobenzen, N-metylopirolidon, dimetylosulfotlenek, dimetyloformamid czy dimetyloacetamid [1]. Jednakże liczne publikacje opisujące systemy z mikrokapsułkami pokazują, że możliwe jest „leczenie” żywic epoksydowych za pomocą szerokiego spektrum substancji naprawiających – np. fenylloctanem etylu [3], czy tetrahydroftalanem diglicydylowym [4]. Jedynymi ograniczeniami jest reaktywność tych związków z usieciowaną żywicą oraz zastosowanie odpowiedniej, odpornej chemicznie powłoki do ich „uwieżenia” (dużym zainteresowaniem cieszą się powłoki poliuretanowe) [5].

Wydrążone włókna jako mikrozbiorniki przechowujące substancję naprawiającą sprawdzają się zdecydowanie gorzej od mikrokapsułek. Wynika to z faktu, że nadal nie uzyskano satysfakcjonujących dla przemysłu wyników samonaprawy. Również wiele kwestii – dotyczących napełniania włókien, ich dyspersji w matrycy polimerowej oraz skutecznej samonaprawy przy zachowaniu właściwości mechanicznych – nadal pozostaje nierozwiązanych [6].

## Mikrokanalikowe sieci 3D

Największą wadą systemów z mikrozbiornikami jest brak powtarzalności. Mikrokapsułka, która raz pęknie i uwolni

substancję naprawiającą, nie jest zdolna do powtórzenia tego procesu. Substancja reaguje z żywicą i staje się częścią struktury. Kolejne pęknięcie w tym samym miejscu nie zostanie już powstrzymane i materiałowi grozi nieodwracalne uszkodzenie. Jako rozwiązanie tego problemu zaproponowano trójwymiarową, mikrokanalikową sieć wbudowaną w materiał. Inspirowana układem krążenia sieć miała za zadanie dostarczać substancję naprawiającą do uszkodzonych obszarów powłoki epoksydowej. O ile pierwotny cel został osiągnięty – uzyskano powtarzalność samonaprawy – to pojawiły się nowe ograniczenia, bezpośrednio związane z budową systemu. Dostarczanie substancji naprawiającej wiązało się z utworzeniem i wbudowaniem w matrycę żywicy mikrokanalików złożonej sieci, która wymagała jeszcze licznych modyfikacji i usprawnień mających na celu poprawę zdolności samonaprawy [7]. Jednak najnowsze badania pokazują, że tego rodzaju systemy posiadają najbardziej obiecujące właściwości i nadal są poddawane kolejnym modyfikacjom dającym możliwość efektywnego stosowania w kompozytach o złożonej budowie [8].

## Odwracalne polimery

Ostatni z trzech systemów opierając się na zastosowaniu tzw. odwracalnych polimerów, w przeciwieństwie do dwóch pozostałych, zapewnia zdolność samonaprawy poprzez modyfikację na poziomie struktury sieci polimerowej. Podobnie jak mikrokanalikowe sieci, system ten pozwala na wielokrotną samonaprawę materiału. Różnica polega na tym, że samonaprawa odwracalnych polimerów nie ma tak naprawdę charakteru autonomicznego. Konieczne jest zastosowanie promieniowania, które indukuje zachodzące wewnątrz matrycy reakcje. W żywicach epoksydowych w większości systemów odwracalność polimerów wynika z reakcji Dielsa-Aldera, które zachodzą pod wpływem podwyższonej temperatury [9, 10].

Szczególnym typem odwracalnego polimeru jest stonkowo niedawno zaprezentowany materiał łączący w sobie zarówno reakcje Dielsa-Aldera oraz enkapsulację substancji naprawiającej. Naprawa tej termoutwardzalnej epoksy-aminy jest wynikiem reakcji furanów znajdujących się w matrycy żywicy z pochodnymi maleimidów rozpuszczonymi w fenylooctanie, który z kolei znajduje się w mikrokapsułkach. Dzięki temu efektywna samonaprawa możliwa jest w temperaturze pokojowej [11].

## Wnioski

Porównanie przedstawionych w pracy systemów sa-

monaprawy pozwala stwierdzić, że żaden z nich nie jest pozbawiony wad. Podczas gdy zastosowanie mikroziarników wyklucza powtarzalność samonaprawy, to obecność mikrokanalikowych sieci wiąże się z koniecznością utworzenia bardzo złożonego, a przez to kosztownego systemu, który zapewni możliwość ciągłego dostarczania substancji naprawiającej. Natomiast największym mankamentem odwracalnych polimerów pozostaje brak autonomiczności tych polimerów i wiążąca się z tym konieczność inicjowania samonaprawy. Oprócz tego wszystkie trzy omówione systemy niosą za sobą ryzyko pogorszenia pierwotnych właściwości mechanicznych materiału. Zebrane dane pokazują jednak, że systemy samonaprawy w żywicach epoksydowych podlegają ciągłemu doskonaleniu, a co za tym idzie, wciąż pozostają głównym obiektem badań nad tego typu materiałami.

## Literatura

- [1] Caruso M.M., Delafuente D.A., Ho V., Sottos N.R., Moore J.S., White S.R., 2007, Solvent-Promoted Self-Healing Epoxy Materials, *Macromolecules*, 40, 8830-8832.
- [2] White S.R., Sottos N.R., Moore J., Geubelle P., Kessler M., Brown E., Suresh S., Viswanathan S., 2001, Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, 794-797.
- [3] Jones A.R., Cintora A., White S.R., Sottos N.R., 2014, Autonomic Healing of Carbon Fiber/Epoxy Interfaces, *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 6033-6039.
- [4] Lee J., Bhattacharyya D., Zhang M. Q., Yuan Y. C., 2010, Fracture behaviour of a self-healing microcapsule-loaded epoxy system, *eXPRESS Polym. Lett.*, 5 (3), 246-253.
- [5] Yang J., Keller M.W., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R., 2008, Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers, *Macromolecules*, 41, 9650-9655.
- [6] Wu D.Y., Meure S., Solomon D., 2008, Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Development, *Prog. Polym. Sci.*, 5, 479-552.
- [7] Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R., 2007, Self-healing materials with microvascular networks, *Nat. Mater.*, 6, 581.
- [8] Coppola A.M., Thakre P.T., Sottos N.R., White S.R., 2014, Tensile Properties and Damage Evolution in Vascular 3D Woven Glass/Epoxy Composites, *Composites, Part A*, 59, 9-17.
- [9] Chen X.X., Dam M.A., Ono K., Mal A., Shen H.B., Nutt S.R., Sheran K., Wudl F., 2002, A thermally re-mendable cross-linked polymeric material, *Science*, 295, 1698.
- [10] Bai N., Simon G.P., Saito K., 2013, Investigation of the thermal self-healing mechanism in a cross-linked epoxy system, *RSC Adv*, 3, 20699.
- [11] Pratama P.A., Sharifi M., Peterson A.M., Palmese G.R., 2013, Room Temperature Self-Healing Thermoset Based on the Diels-Alder Reaction, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 12425-12431.

