

Katarzyna Bandzierz¹, Dariusz Bieliński^{1,2}

Samonaprawiające się polimery. Cz. I. Stan obecny i perspektywy postępu

W artykule przedstawiono zagadnienie samonaprawy polimerów, ze szczególnym zwróceniem uwagi na grupę elastomerów. W tym kontekście samonaprawa definiowana jest jako zdolność materiałów do naprawy uszkodzeń mechanicznych, co prowadzi do odzyskania przez materiał właściwości takich samych lub zbliżonych do wyjściowych i tym samym do jego regeneracji. Podano ogólną charakterystykę polimerowych materiałów samonaprawiających się oraz omówiono główne mechanizmy samonaprawy. Ponadto zaprezentowano koncepcję badań własnych, zakładającą zaprojektowanie zdolnej do samonaprawy gumy technicznej z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR), której mechanizm regeneracji polegałby na możliwości dwuetapowego sieciowania – radiacyjnego oraz termicznego.

Słowa kluczowe: polimery, samonaprawa, sieciowanie dwuetapowe

Self-healing polymers. Part I. State-of-the art and perspectives of progress

This article provides an insight into subject-matter of self-healing polymers, with special focus on the group of elastomers. Herein, self-healing is defined as the ability of a material to repair mechanical damages, what gives rise to regaining of its properties, the same or similar to primary materials, leading to their recovery. General characteristic of self-healing polymer materials and main self-healing mechanisms are presented. Furthermore, concept of authors' own research, involving design of self-healing technical rubber based on butadiene-acrylonitrile rubber (NBR), which regeneration relies on possibility of two-stage crosslinking – radiation and thermal, is presented.

Key words: polymers, self-healing, two-stage crosslinking

I. Wprowadzenie

Uszkodzenia oraz zużywanie się materiałów są naturalnym następstwem procesu ich użytkowania. W klasycznym podejściu inżynierii materiałowej rozwiązywanie problemu niezawodności opiera się na próbach tworzenia materiałów wykazujących coraz to lepsze właściwości mechaniczne, gwarantujących trwałość i niezawodność. Polepszone właściwości mają zapobiegać powstawaniu uszkodzeń prowadzących do utraty spójności materiałów, zmiany ich właściwości oraz w końcu do sytuacji, w której materiał przestaje pełnić swoje funkcje.

Podejście nowatorskie – próby stworzenia „inteligentnych” materiałów zdolnych do samonaprawy, jest ideą zaczerpniętą z obserwacji i naśladowania systemów biologicznych, w których samonaprawa jest zjawiskiem powszechnym. Systemy te posiadają zdolność natychmiastowego wykrywania powstałych uszkodzeń oraz ich naprawy, co prowadzi do samoistnej regeneracji oraz odzyskania po określonym czasie pełnej lub bardzo zbliżonej funkcjonalności. W układach biologicznych samonaprawa zachodzi zarówno na poziomie pojedynczych

molekuł (naprawa biopolimeru DNA), jak i na poziomie makroskopowym – zrastanie się złamanych kości, zamykanie się uszkodzonych naczyń krwionośnych, gojenie się ran skóry, czy też zarastanie uszkodzonych tkanek roślinnych.

Pierwsze doniesienia o materiałach posiadających zdolność „zarządzania uszkodzeniami”, także tymi, które nie są widoczne i możliwe do wykrycia konwencjonalnymi metodami, pochodzą z lat 80. XX wieku, kiedy to Jud i Kaush przedstawili koncepcję naprawy pęknięcia materiału polimerowego poprzez podniesienie jego temperatury, wskazując na użyteczność tej metody w obszarze przedłużenia żywotności i bezpieczeństwa kompozytów polimerowych [1].

Zainteresowanie materiałami samonaprawiającymi się wzrasta wraz z kolejnymi doniesieniami na temat ich wielkiej użyteczności oraz coraz bardziej realnymi możliwościami wykorzystania ich w praktyce lub już uruchomionym obrocie komercyjnym [2-3]. Dogłębna znajomość problematyki samonaprawy istotna jest w kontekście zastosowania materiałów samonaprawiających się zarówno w urządzeniach codziennego użytku, jak i – przede wszystkim – w urządzeniach, których niezawodność pełni kluczową rolę w zapewnieniu bezpieczeństwa ludzi i środowiska naturalnego oraz umożliwia zmniejszenie kosztów związanych z koniecznością naprawy elementów lub ich wymiany.

¹ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników

² Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie, IIMPiB

Możliwość samonaprawy omawiana jest w kontekście „inteligentnych materiałów” posiadających zdolność do naprawy uszkodzeń mechanicznych. Zdolność samonaprawy może być autonomiczna, a więc zachodzić samoczynnie, lub też pod wpływem określonego czynnika zewnętrznego wyzwalającego procesy naprawy, takiego jak np. temperatura, ciśnienie, promieniowanie UV [4-6]. W przypadku samonaprawy wyzwalanej bodźcem zewnętrznym, energia na samonaprawę może być dostarczana w warunkach współpracy urządzenia z omawianym typem materiału lub jako ukierunkowany czynnik z zewnątrz (wiązka lasera, ciepło).

Samonaprawiające się materiały można także rozpatrywać pod względem pochodzenia zdolności do samonaprawy. Zdolność ta może pochodzić od samego materiału [7], bądź też zależeć od wprowadzonych i odpowiednio umiejscowionych w osnowie materiału układów nadających zdolność samonaprawy, takich jak np. mikro- lub nanokapsułki, sieć naczyń, nanocząstki [5, 8, 9].

Idealny materiał samonaprawiający się naprawia zniszczenie:

- natychmiast w momencie jego powstania,
- samodzielnie, bez czynników zewnętrznych,
- nieskończoną ilość razy,
- całkowicie, a ponadto materiał po naprawie ma takie same lub lepsze właściwości niż pierwotny materiał.

Żaden z dotychczas zaprojektowanych materiałów samonaprawiających się nie spełnia wszystkich powyższych założeń. Należy pamiętać o tym, że będące inspiracją dla omawianej nowej klasy inteligentnych materiałów systemy biologiczne są o wiele bardziej złożone niż najbardziej zaawansowany materiał stworzony w laboratorium.

Do zalet materiałów samonaprawiających się należą:

- możliwość detekcji oraz samonaprawy powstałych uszkodzeń, także tych, których wykrycie „gołym okiem” nie jest możliwe,
- dłuższa żywotność materiałów i wykonanych z nich przedmiotów, a tym samym zwiększenie bezpieczeństwa ich użytkowania,
- zmniejszenie kosztów związanych z wadami materiałów – wyeliminowanie konieczności aktywnego monitoringu oraz ewentualnych manualnych napraw.

Klasy materiałów objęte badaniami nad zdolnością do samonaprawy obejmują:

- polimery,
- metale i ich stopy,
- kompozyty, w tym np. cement, materiały przeznaczone dla budownictwa i laminaty.

Materiały samonaprawiające się mają szczególne znaczenie m.in. w przypadku powłok, które odnawiając się, chronią wewnętrzne warstwy materiału przed zniszczeniem. Możliwości modyfikacji funkcjonalności powłok są szerokie, np. poprzez wprowadzenie do nich substancji chroniących przed korozją [10] lub barwników fluo-

rescencyjnych [11], aby naprawione uszkodzenie można było w nieskomplikowany i szybki sposób odróżnić od nieuszkodzonego materiału, co mogłoby znaleźć zastosowanie między innymi tam, gdzie szczególnie istotne jest kontrolowanie spójności i szczelności elementów.

1.1. Samonaprawa polimerów

Samonaprawa jest bardzo złożonym procesem, który można rozpatrywać pod kątem odzyskania właściwości, takich jak odporność na kruche pęknięcie, wytrzymałość na rozciąganie, gładkość powierzchni, właściwości barierowe, zużywanie, a nawet ciężar cząsteczkowy [4]. Z powodu wielu właściwości, które mogą zostać odzyskane w procesie samonaprawy, bardzo trudnym zadaniem jest obiektywne i jednoznaczne określenie wydajności procesu „ogólnej” naprawy. Wool i O'Connor [12] zaproponowali prostą metodę określenia stopnia naprawy układu polimerowego pod kątem różnych właściwości. To podejście zostało powszechnie zaadaptowane do ogólnego porównywania stopnia samonaprawy różnych układów polimerowych. W celu obiektywnego opisu stopnia naprawy, szacowanego na podstawie różnicy we właściwościach wyjściowego materiału oraz materiału po danym cyklu (uszkodzeniu i procesie naprawy), stosowana jest zależność:

$$R(A) = A_{\text{po naprawie}} / A_{\text{początkowe}}$$

gdzie: R – stopień naprawy

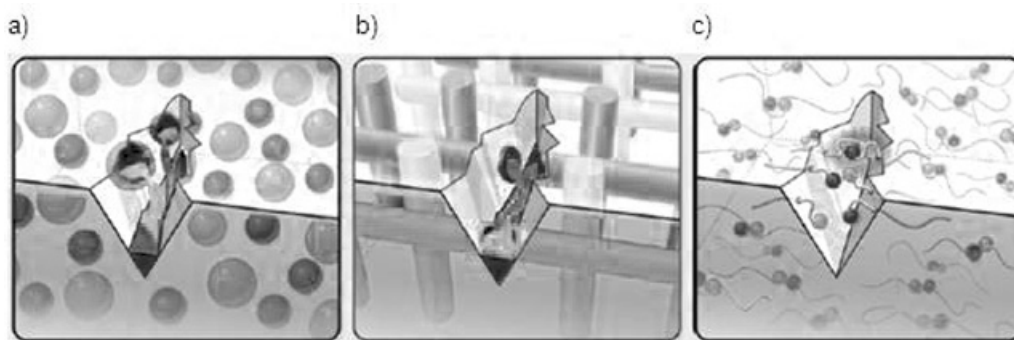
A – zmierzona właściwość, taka jak np. odporność na kruche pęknięcie, wydłużenie przy pęknięciu czy energia pęknięcia

1.2. Mechanizmy samonaprawy

Istnieją różne mechanizmy samonaprawy, których działanie może polegać na (rys. 1 [5]):

1. uwolnieniu czynnika naprawiającego (np. z kapsułek osadzonych w matrycy lub sieci naczyń przenikających matrycę),
2. odwracalnym sieciowaniu (oddziaływania za pomocą licznych wiązań niekowalencyjnych – jonowych lub wodorowych lub też odwracalne reakcje chemiczne – Dielsa–Aldera (DA) oraz Retro DA),
3. migracji nanocząstek.

W ogólnym schemacie samonaprawy pierwszym etapem jest bezpośrednia odpowiedź na uszkodzenie – wyzwolenie mechanizmu samonaprawy, zachodzące samoczynnie, np. pęknięcie mikrokapsułek na skutek uszkodzenia mechanicznego materiału, lub też pod wpływem czynnika zewnętrznego, np. podwyższenia temperatury. Drugim etapem (niewystępującym w przypadku, gdy zdolność samonaprawy pochodzi od samego materiału) jest transport substancji naprawiającej do miejsca uszkodzenia. Ostatnim etapem jest sam proces naprawy – odpowiednie oddziaływania lub reakcja chemiczna, którego skala czasowa zależna jest od typu reakcji (np. polimeryzacja, odwracalne sieciowanie). Odpowiedź na uszkodzenie uzależniona jest więc od kinetyki wyżej



Rys. 1. Samonaprawiające się materiały, naprawa możliwa dzięki: a) mikrokapsułkom, b) sieci naczyń, c) oddziaływaniom niekowalencyjnym [5]

Fig. 1. Self-healing materials, healing possible owing to: a) microcapsules, b) vascular system, c) non-covalent interactions [5]

wymienionych etapów. Efektywność procesu naprawy regulowana jest stosunkiem szybkości procesu uszkodzenia i szybkości naprawy. Szybkość procesu uszkodzenia uzależniona jest natomiast od zewnętrznych czynników, takich jak szybkość obciążania, odkształcania, amplituda naprężenia itd. [4].

Przy projektowaniu materiału zdolnego do samonaprawy i wyborze mechanizmu naprawy rozważona powinna zostać wielkość potencjalnego uszkodzenia, które może powstać w warunkach pracy danego elementu, możliwość jego wielokrotnej naprawy, szybkość naprawy oraz ewentualna konieczność zastosowania zewnętrznego czynnika indukującego proces naprawy.

1.2.1. Uwolnienie czynnika naprawiającego

Mikro- lub nanokapsułki zawierające monomer uwalniają swoją zawartość pękając na skutek uszkodzenia mechanicznego (towarzyszącego propagacji pęknięcia w materiale). Uwolniony monomer polimeryzuje w powstałej w wyniku uszkodzenia szczelinie, a reakcja może być katalizowana przez cząstki katalizatora zawieszony w materiale [5, 8]. Znaczącą wadą takiego systemu jest to, że działa on jedynie dopóty, dopóki nie zostaną zużyte kapsułki; częstokroć jest to jednorazowa możliwość samonaprawy.

Analogiczny jest schemat działania sieci naczyń penetrujących polimer – pod wpływem uszkodzenia mechanicznego pękają „rurki” zawierające substancję naprawiającą, która polimeryzując, naprawia zniszczenie. System ten naśladuje system naczyń krwionośnych [5, 8].

Prawidłowe działanie materiałów, których zdolność do samonaprawy nie wynika ze struktury wewnętrznej, a pochodzi od dodatkowych układów z substancjami naprawiającymi, takich jak mikrokapsułki czy sieć naczyń, wymaga rozważenia licznych zagadnień, takich jak rodzaj, lepkość oraz gęstość substancji naprawiającej, wymiary oraz budowa kapsułek, ich rozmieszczenie

w matrycy, wpływ kapsułek na właściwości mechaniczne materiału, rodzaj substancji enkapsulującej tworzącej otoczkę oraz warunki jej pęknięcia umożliwiające uwolnienie substancji naprawiającej, obecność i rozmieszczenie katalizatora, optymalny układ sieci naczyń, ich geometria oraz gęstość w matrycy, możliwość ponownego ich napełnienia substancją „leczącą” oraz wpływ na właściwości mechaniczne materiału.

1.2.2. Sieciowanie odwracalne

Polimery, których działanie opiera się na możliwości odwracalnego sieciowania, często określane są mianem polimerów supramolekularnych. Kluczową rolę w ich sieciowaniu pełnią bardzo liczne, niekowalencyjne oddziaływania, wymuszające asocjację cząsteczek. Do takich oddziaływań niewiążących zaliczane są oddziaływania jon – jon (energia ok. 4–40 kJ/mol) oraz wiązania wodorowe (1–80 kJ/mol), ponadto dużo słabsze siły dyspersyjne Londona, oddziaływania jon – dipol indukowany oraz dipol – dipol (ich energia nie przekracza 4 kJ/mol) [13].

Niewątpliwą zaletą materiałów, które posiadają zdolność samonaprawy dzięki tworzeniu licznych oddziaływań niekowalencyjnych jest to, iż zdolność ta wynika z ich wewnętrznej struktury, nie ma więc potrzeby wprowadzania dodatkowych substancji (np. mikrokapsułek). Wadą omawianych polimerów może być ich ograniczone zastosowanie w podwyższonych temperaturach (wynikające z niestabilności wiązań) oraz osłabienie lub destrukcja wiązań wodorowych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego.

1.2.3. Migracja nanocząstek

Odkąd wyroby osiągają rozmiary definiowane w nanoskali, krytycznym zagadnieniem staje się znalezienie sposobów naprawy uszkodzeń w tej skali wielkości. Optymalne wydaje się zaprojektowanie układów potrafiących rozpoznać nanoskopowe uszkodzenia, np. pęknięcia, i specyficznie skierować do nich czynnik napraw-

czy. Także w wyrobach makroskopowych „nanouszkodzenia”, mimo że niewidoczne, a tym samym trudne do wykrycia i naprawy, stanowią ważne zagadnienie. Nawet tak niewielkie uszkodzenia mogą mieć znaczący wpływ na właściwości mechaniczne całego układu. Przykład może stanowić duża koncentracja naprężeń w miejscu nanopęknięcia, mogących przekroczyć lokalnie wartości krytyczne i prowadzić do propagacji pęknięcia w układzie i osłabienia wytrzymałości materiału.

Balazs wskazała na możliwość zastosowania jako dodatku do polimerów nanocząstek zdolnych do orientowania się w pęknięciach powstałych na powierzchni, co indukowane jest podwyższeniem temperatury i przejściem polimeru do stanu płynnego. Wprowadzenie nanocząstek do polimeru może mieć dwojakie korzyści – zwiększyć wytrzymałość mechaniczną układu oraz nadać mu zdolność do samonaprawy. Nanorurki węglowe są potencjalnym kandydatem do rozwinięcia koncepcji samonaprawiających się materiałów bazujących na tym rozwiązaniu ze względu na uzyskane znacznie lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z materiałami zawierającymi inne cząstki [9].

Do chwili obecnej w laboratoriach chemicznych powstało wiele różnorodnych materiałów samonaprawiających się, których zdolność do samonaprawy wynika ze struktury wewnętrznej, jak i takich, które posiadają różnorodne inkorporowane „umiejętności”, umożliwiające „radzenie” sobie z uszkodzeniami.

Materiały samonaprawiające się cieszą się ogromnym zainteresowaniem zarówno w środowisku naukowym, jak i przemysłowym. Duża ilość publikacji i wciąż poszerzająca się wiedza w tej dziedzinie daje coraz pełniejszy obraz różnorodnych aspektów samonaprawy i stwarza coraz bardziej rzeczywiste możliwości wykorzystania komercyjnego kolejnych samonaprawiających się materiałów.

Świadczy o tym liczba publikacji w bazie Elsevier, dotyczących samonaprawiających się materiałów (lata 2000–2011) – rys. 2.

Z przytoczonych danych wynika, że grupą materiałów, które cieszą się największą popularnością są poli-

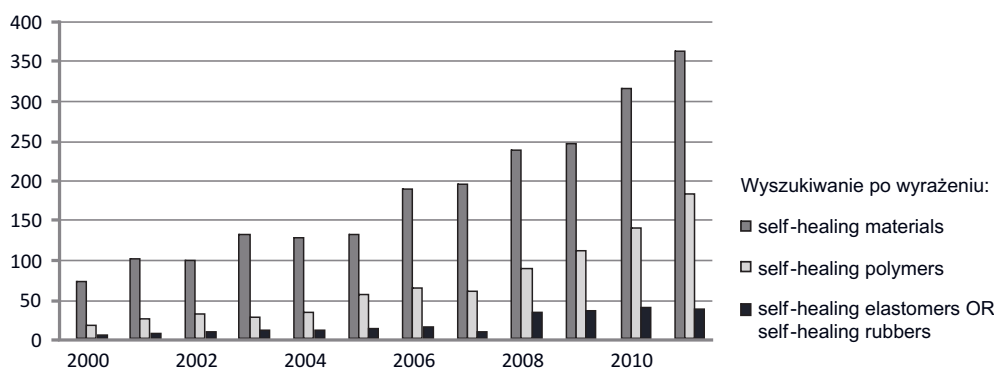
mery. W ich przypadku zanotowano największą progresję liczby publikacji na przestrzeni ostatnich lat.

2. Samonaprawiające się elastomery

Materiały elastomerowe znajdują zastosowanie przemysłowe w bardzo szerokim zakresie. Elementy z nich wykonane muszą częstokroć wytrzymać duże obciążenia mechaniczne, zazwyczaj w kombinacji z obciążeniem dynamicznym. Materiały elastomerowe są stosowane do absorpcji wstrząsów, hałasu, drgań, ochrony przed korozją, abrazją, izolacji termicznej i elektrycznej, impregnowania lub uszczelniania. Mikropęknięcia powstałe w wyniku zwykłego użytkowania elementów wykonanych z elastomerów mogą osiągnąć długość ponadkrytyczną i nagle doprowadzić do uszkodzenia materiału. Zdolność elastomerów do samonaprawy, umożliwiającą odzyskanie spójności i ciągłości materiału już w momencie powstawania pęknięcia lub wkrótce po jego powstaniu, stanowi może zaawansowaną metodę podniesienia trwałości elementów wykonanych z elastomerów.

Nellesen badała możliwość stworzenia samonaprawiających się materiałów elastomerowych [14, 15], których modelem biologicznym, uprzednio szczegółowo zbadanym, było drzewo kuczukowca brazylijskiego (*Hevea Brasiliensis*) oraz inne drzewa produkujące lateks, takie jak figowiec benjamina (*Ficus Benjamina*). Lateks zawiera kapsułki wypełnione proteina – heweiną, które po uszkodzeniu drzewa pękają w wydzielanym lateksie uwalniając wspomnianą proteinę, która łączy cząsteczki kuczuku zawarte w lateksie, umożliwiając zamknięcie rany drzewa.

W doświadczeniach przeprowadzonych przez Nellesen [14, 15] wykorzystane zostały niewulkanizowane i wulkanizowane kuczuki, takie jak kuczuk butadienowo-akrylonitrylowy (NBR) i terpolimer etylenowo-propylenowo-dienowy (EPDM) oraz elastomer termoplastyczny – kopolimer styrenowo-etylenowo-butylenowo-styrenowy (SEBS).



Rys. 2. Statystyka publikacji w obszarze samonaprawiających się materiałów w latach 2000–2011 wg bazy danych Elsevier

Fig. 2. Statistic of publications in the area of self-healing polymer materials between 2000–2011, according to Elsevier database

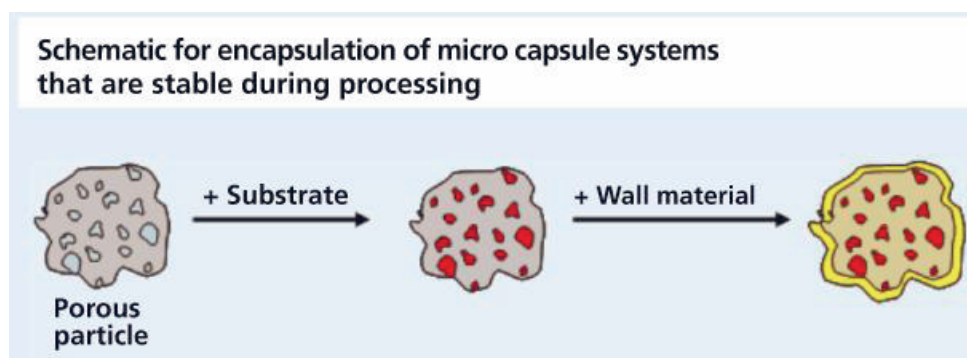
W literaturze przedmiotu opisano próbę potraktowania wymienionych polimerów jako matrycy zawierających mikrokapsułki wypełnione jednoskładnikowym spoiwem – poliizobutylenem (PIB). Pod wpływem nacisku kapsułki pękając uwalniają lepłą substancję, która łącząc się z polimerowymi łańcuchami elastomerów zamyka pęknięcia (rys. 3 [16]). Pomimo tego, że udało się wytworzyć stabilne mikrokapsułki, ich zastosowanie w polimerach nie przyniosło oczekiwanego efektu samonaprawy.

Dobre wyniki uzyskano przez wprowadzenie do matrycy elastomerowej poliizobutyleny bez enkapsulacji.

wpływ stopień usieciowania i ruchliwość na poziomie segmentalnym, budowy chemicznej makrocząsteczek (ilości grup jonowych) oraz dodatkowo parametrów przetwórstwa materiałów, jak również czasu i temperatury naprawy.

Zaletą omawianego układu jest możliwość wielokrotnej naprawy, co nie jest możliwe w przypadku systemu zawierającego mikrokapsułki, które po niewielkiej liczbie cykli uszkodzenia i naprawy ulegają wyczerpaniu.

Stan wysokiej elastyczności usieciowanych elastomerów jest wynikiem ich konformacji, którą można opisać jako długie, skłębione makrocząsteczki z rzadka (co



Rys. 3. Schemat mikroenkapsulacji cząstek spoiwa (PIB) [16]

Fig. 3. Scheme of microencapsulation of binder particles (PIB) [16]

Jednak najbardziej efektywne okazało się wprowadzenie do elastomerów substancji zdolnych do uwalniania jonów, które zapewniały trwałość zamknięcia „rany”, jako że proces naprawy mógł zachodzić tak często, jak tylko było to niezbędne. W drzewie kauczukowca uwalniane po uszkodzeniu proteiny hewejny łączą się między sobą poprzez jony w sposób umożliwiający zamknięcie pęknięcia. Analogicznie, poprzez odpowiednie grupy boczne makrocząsteczek elastomerów, pęknięte cząsteczki z przeciwnymi ładunkami mogą „znaleźć” nowych partnerów do tworzenia wiązań i naprawy uszkodzenia.

Najwyraźniejszy efekt samonaprawy zaobserwowano w przypadku kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych: karboksylogowanego (XNBR) oraz uwodornionego (HNBR), zawierających ZnO. Próbkę rozciętą na dwie części, powtórnie łączono i przechowywano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Testy wytrzymałościowe materiału niezulkanizowanego wykazały odzyskanie 80% wydłużenia przy zerwaniu oraz 30% naprężenia przy zerwaniu w odniesieniu do wyjściowej, nieuszkodzonej próbki materiału. Po przechowywaniu przez 24 godziny w 55°C, próbki odzyskiwały nawet do 100% oraz 50% odpowiednio wartości wydłużenia oraz naprężenia przy zerwaniu. W przypadku próbki wulkanizowanej, po podgrzaniu do 55°C, wartości te wynosiły odpowiednio 18% oraz 15%.

Wyniki wskazują, że efektywność naprawy silnie zależy od struktury molekularnej materiału, na którą mają

kilkadziesiąt merów) połączone silnymi wiązaniami chemicznymi.

Chemia supramolekularna pozwoliła na stworzenie elastomeru zbudowanego z małych molekuł tworzących sieć przestrzenną poprzez słabe wiązania. W 2008 roku Leiber doniósł o sukcesie w pracy nad elastomerem zdolnym do samonaprawy, przy czym zdolność ta jest wynikiem budowy materiału, przejawiającej się w tendencji do tworzenia wiązań wodorowych [7]. Omawiany supramolekularny elastomer posiada zdolność wielokrotnej spontanicznej samonaprawy, nie wymagającej zewnętrznego bodźca termicznego.

Aby uniknąć krystalizacji przy jednoczesnym zachowaniu tendencji do tworzenia ukierunkowanych oddziaływań w elastomerze zbudowanym z małych cząsteczek, pomiędzy którymi obecne są liczne wiązania wodorowe, zastosowano mieszaninę cząsteczek posiadających zróżnicowane grupy funkcyjne przejawiające silną zdolność do asocjacji.

Użyte zostały kwasy tłuszczowe di- oraz trikarboksylowe, pozyskane z olejów roślinnych. W celu otrzymania samonaprawiającego się elastomeru przeprowadzono dwuetapową syntezę. W etapie pierwszym grupy kwasowe zostały skondensowane z dietylotriaminą (w obecności jej nadmiaru). W drugim etapie podziałano na nie mocznikiem, dzięki czemu otrzymano grupy funkcyjne zdolne do tworzenia licznych wiązań wodorowych.

Powstały materiał wykazuje właściwości bardzo zbliżone do gumy. W przeciwieństwie do „klasycznej” gumy

posiada unikatową umiejętność samonaprawy – kawałki pociętej próbki ułożone w taki sposób, aby miały ze sobą kontakt przez pewien czas w temperaturze pokojowej, łączą się ze sobą w całość bez konieczności podziałania bodźcem temperaturowym. Naprawione próbki zdolne są wytrzymać duże deformacje oraz odzyskiwać kształt i rozmiar po ustaniu działania na nie siły. Wykazano także, że dłuższy czas naprawy prowadzi do wzrostu jej efektywności. Pomimo że miejsca zerwania i „blizny” są niewidoczne, ponowne pęknięcie jest zawsze umiejscowione w obszarze pierwotnego. Wyjątek stanowi próbka po długim czasie naprawy.

Elastomer składa się zatem z oligomerów tworzących długie makrocząsteczki, połączonych wewnątrznie stosunkowo silnymi wiązaniami wodorowymi, które muszą być jednak słabsze od wewnątrzcząsteczkowych wiązań chemicznych w oligomerach. Podczas naprawy ciągłości próbki, przy powierzchni pęknięcia muszą być obecne liczne niezasocjowane grupy funkcyjne, dążące do znalezienia „partnera” w celu utworzenia wiązania wodorowego. Jeśli próbka po przecięciu nie zostanie poddana procesowi naprawy natychmiast, liczba dostępnych niezasocjowanych grup maleje – wolne grupy znajdują „partnerów” w okolicy pęknięcia, nie biorąc udziału w jego „zabliźnieniu się”.

W przeciwieństwie do elastomerów usieciowanych za pomocą wiązań kowalencyjnych, supramolekularny elastomer nie jest w stanie wytrzymać długotrwałych naprężeń bez pełzania. Ponadto jego powrót do kształtu pierwotnego jest procesem powolnym. Do zalet można natomiast zaliczyć możliwość wielokrotnego przetwarzania i ponownego użytkowania takiego elastomeru, łatwość syntezy, niski koszt surowców oraz możliwość licznych modyfikacji cząsteczek, co stanowi o bardzo szerokim spektrum warunków pracy i możliwości zastosowań.

2.1. Koncepcja badań własnych

Pomimo licznych doniesień dotyczących zagadnienia samonaprawy materiałów, w literaturze przedmiotu zawartych jest niewiele informacji na temat możliwości stworzenia zdolnej do samonaprawy gumy technicznej. Zamierzamy podjąć próbę zaprojektowania materiału gumowego, posiadającego zdolność samonaprawy niewielkich uszkodzeń mechanicznych powstałych w warunkach pracy, mogących prowadzić do utraty spójności materiału. Omawiana samonaprawa mogłaby zachodzić pod wpływem pochodzącego z zewnątrz czynnika temperaturowego, lub też zostałaby wyzwolona w warunkach pracy urządzenia, którym towarzyszy generowanie ciepła. Podejście takie pozwoliłoby na wydłużenie okresu użytkowania wyrobu gumowego oraz poprawę bezpieczeństwa działania urządzenia, w którym został on zamontowany.

W związku z powyższą ideą przeprowadzone zostały pilotażowe badania mające ocenić możliwość dwuetapowego sieciowania kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR). Przygotowano mieszanki NBR zawierające

różne konwencjonalne siarkowe zespoły sieciujące oraz próbki odniesienia – mieszanek niezawierającą przyspieszaczy oraz mieszanek niezawierającą ani siarki ani przyspieszaczy.

Pierwszy etap sieciowania mieszanek gumowych przeprowadzony został z wykorzystaniem możliwości radiacyjnego usieciowania NBR za pomocą promieniowania jonizującego uzyskanego z liniowego akceleratora elektronów. W drugim etapie – „dosieciowania” materiału wcześniej poddanego działaniu promieniowania jonizującego, wykorzystano proces wulkanizacji termicznej, możliwy dzięki obecności w mieszkach siarkowych zespołów sieciujących.

W celu analizy powstałych wiązań poprzecznych pomiędzy makrocząsteczkami polimeru oznaczono gęstość sieci (na podstawie wielkości pęcznienia równowagowego w toluenie) oraz wykonano badania struktury węzłów sieci (analiza tiolowo-aminowa OTAM – OTAT [17]).

Stwierdzono, że mieszanki NBR zawierające w swoim składzie konwencjonalne zespoły sieciujące ulegają sieciowaniu pod wpływem promieniowania jonizującego, przy czym zauważalne jest inhibicyjne działanie siarki oraz przyspieszaczy na sieciowanie radiacyjne. Próbki poddane wcześniej działaniu wysokoenergetycznej wiązki elektronowej ulegają sieciowaniu pod wpływem wysokiej temperatury, co świadczy, że zespoły siarkowe znajdujące się w próbkach nie ulegają dezaktywacji pod wpływem promieniowania jonizującego.

Wyniki badań, rozszerzone o oznaczenia właściwości mechanicznych i trybologicznych dwuetapowo sieciowanego NBR, będą przedmiotem drugiej części publikacji.

Literatura

1. Jud K., Kausch H.H. Load transfer through chain molecules after interpenetration at interfaces, *Polym. Bull.* 1979, **1**, 10, 697.
2. www.akzonobel.com/aac/news/pressreleases/2009/new_self_healing_clearcoat_from_akzonobel.aspx.
3. www.arkema.com/group/en/press/pr_detail.page?p_filepath=/templatedata/Content/Press_Release/data/en/2009/090527_self_healing_elastomer_enters_industrial_production.xml.
4. Yang Wu D., Meure S., Solomon D., *Self-healing polymeric materials: A review of recent developments*, *Prog. Polym. Sci.* 2008, **33**, 5, 479.
5. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R., *Self-Healing Polymers and Composites*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010, **40**, 179.
6. Ghosh S. K., *“Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications”*, Wiley-VCH Weinheim 2008, 292.
7. Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L. *Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly*, *Nature* 2008, **451**, 977.
8. Wool R. P., *Self-healing materials: a review*, *Soft Matter* 2008, **4**, 3, 400.

9. Tyagi S., Lee J. Y., Buxton G. A., Balazs A. C., *Using Nanocomposite Coatings To Heal Surface Defects, Macromolecules* 2004, **37**, 24, 9160.
10. Andreeva D. V., Fix D., Mohwald H., Shchukin D. G. *Self-Healing Anticorrosion Coatings Based on pH-Sensitive Polyelectrolyte/Inhibitor Sandwichlike Nanostructures, Adv. Mater.* 2008, **20**, 14, 2789.
11. Pang J.W.C. and Bond I.P. *A Hollow Fibre Reinforced Polymer Composite Encompassing Self-healing and Enhanced Damage Visibility, Compos. Sci. Technol.* 2005, **65**, 11, 1791.
12. Wool R. P., O'Connor K. M. *A theory of crack healing in polymers, J. Appl. Phys.* 1981, **52**, 10, 5953.
13. Dodziuk H. „Wstęp do chemii supramolekularnej”, WUW, Warszawa 2008, 291.
14. www.sciencedaily.com/releases/2011/03/110309091441.htm
15. www.die-neue-sammlung.de/event/?p=993&lang=en
16. www.umsicht.fraunhofer.de/en/business-units/materials-and-interaction/projects/defective-plastics.html
17. Saville B., Watson A. A., *Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks, Rubber Chem. Technol.* 1967, **40**, 100, 5.

Komunikat I

Drodzy Czytelnicy, Szanowni Państwo,

Dyrekcja Instytutu Inżynierii Materiałów Polymerowych i Barwników IMPiB i Oddziału Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie
zaprasza

do udziału w cyklicznej konferencji naukowo-technicznej związanej z przemysłem gumowym p/n

15. MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA ELASTOMERY' 2013 „Nauka i przemysł”

15. INTERNATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CONFERENCE

ELASTOMERS'2013 “Science & Industry”

Pod Patronatem Honorowym Ministra Gospodarki i Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Konferencja odbędzie się w dniach **23 – 25 października 2013 r.** w Warszawie w Hotelu Gromada Centrum (Pl. Powstańców Warszawy 2) Konferencja jest organizowana we współpracy z Instytutem Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, Stowarzyszeniem Przemysłu Gumowego EKOGUMA i Polskim Stowarzyszeniem Naukowym Recyklingu oraz Partnerami z nauki i przemysłu.

Tematyka konferencji

- | | |
|--|---|
| – Fizykochemia i modyfikacja elastomerów | – Materiały i surowce dla przemysłu gumowego |
| – Recykling odpadów gumowych | – Guma i kompozyty elastomerowe |
| – Wzmacnianie i sieciowanie elastomerów | – Procesy technologiczne |
| – Badanie surowców i wyrobów gumowych | – Urządzenia do przetwórstwa i aparatura badawcza |

Przewidywane formy prezentacji

Wykłady plenarne, referaty, komunikaty, postery, stoiska reklamowe, reklama w materiałach konferencyjnych.

Możliwość promocji własnej Firmy / stoisko reklamowe

Licząc na Państwa zainteresowanie i przychylność pragniemy zwrócić się z uprzejmą prośbą o wsparcie w postaci przystępnych form sponsorowania, w zamian za wszechstronną możliwość promocji i reklamy Państwa Firmy w materiałach konferencyjnych i podczas Konferencji lub skorzystanie z promocji i reklamy wg uzgodnień.

Terminy (2013 r.)

- 30 kwietnia – przesłanie formularza zgłoszeniowego
- 31 maja – streszczenie, artykuł do publikacji w czasopiśmie „ELASTOMERY”
- 31 lipca – opłata konferencyjna

Opłaty

Opłata konferencyjna: 1200 PLN (800 PLN studenci i doktoranci) + 23 % VAT.

Opłata konferencyjna obejmuje udział w konferencji, materiały konferencyjne, obiady oraz udział w uroczystej kolacji.

Uczestnikom konferencji proponujemy wycieczkę „Śladami Chopina” do Żelazowej Woli (24.11.2013 po południu), koszt 50 PLN.

Kontakt/Organizator

Instytut IMPiB – Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

e-mail: piastow@impib.pl, t.kleps@impib.pl, t.jedrzejak@impib.pl; tel. +48 22 723 6020, tel.kom. 534 345 150, fax: +48 22 723 7196

Informacja

Język obrad: polski, angielski (z tłumaczeniem symultanicznym).

Informacja ogólna o konferencji ELASTOMERY'2013 będzie zamieszczona w grudniu br. na stronie internetowej Instytutu (www.impib.pl), natomiast informacje szczegółowe wraz z Kartą zgłoszenia na stronie konferencji „Elastomery'2013”

www.konferencjaelastomery.ipgum.pl