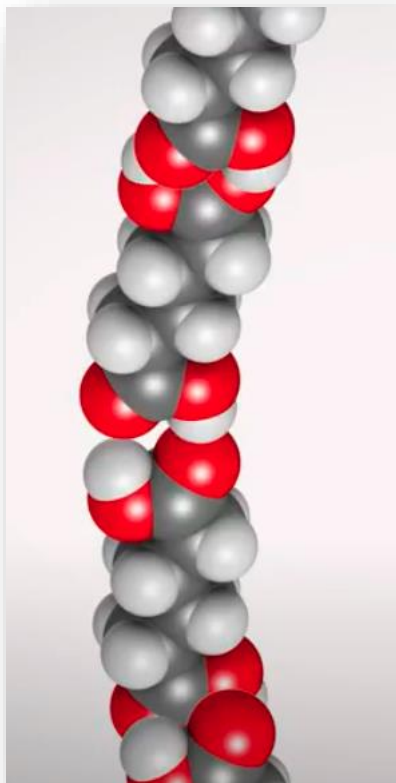




MATERIAŁY SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ W NAUKACH INŻYNIERSKICH



Inspirowane naturą strategie samonaprawy
= inżynieria biomimetyczna
= przywrócenie uszkodzonych materiałów



Zjawisko biologiczne	Mechanizm samo-naprawy	Opis strategii samo-naprawy
Zaleczanie ran, zabliznianie uszkodzeń roślin	polimery naprawialne	inspirowana biologicznie samo-naprawa wymagająca zewnętrznej inicjacji
Przepływ krwi	mikrokapsułki	przeciekanie środka naprawczego, przechowywanego wewnątrz struktury
	wydrażone włókna zbrojenia	
Komórki krwi	mikrocząsteczki	sztuczne komórki przenoszące mikrocząsteczki w rejon uszkodzenia
Układ krwionośny	wydrażone włókna zbrojenia	dwu- lub trójwymiarowa sieć umożliwiająca uzupełnianie i odnawianie struktury przez środek naprawczy
Krzepnięcie krwi	żywica naprawcza	żywica syntetyczna krzepnąca lokalnie w uszkodzonym miejscu.
Zrastanie kości	włókna zbrojenia	osadzanie, resorpcja i przebudowa pękniętych włókien zbrojenia
Zjawiska elastoplastyczne we włóknach	włókna zbrojenia	przy wielokrotnych cyklach obciążeń powtarzające się pęknięcia i zrastanie kości
Zaleczanie uszkodzeń kory drzew	kompartmentalizacja	formowanie wewnętrznych, szczelnych ścianek zabezpieczających przed wpływem środowiska



PLAN PREZENTACJI

- Definicja
- Podział materiałów
- Rodzaje materiałów
- Struktura materiałów
- Przyszłość materiałów samonaprawiających się



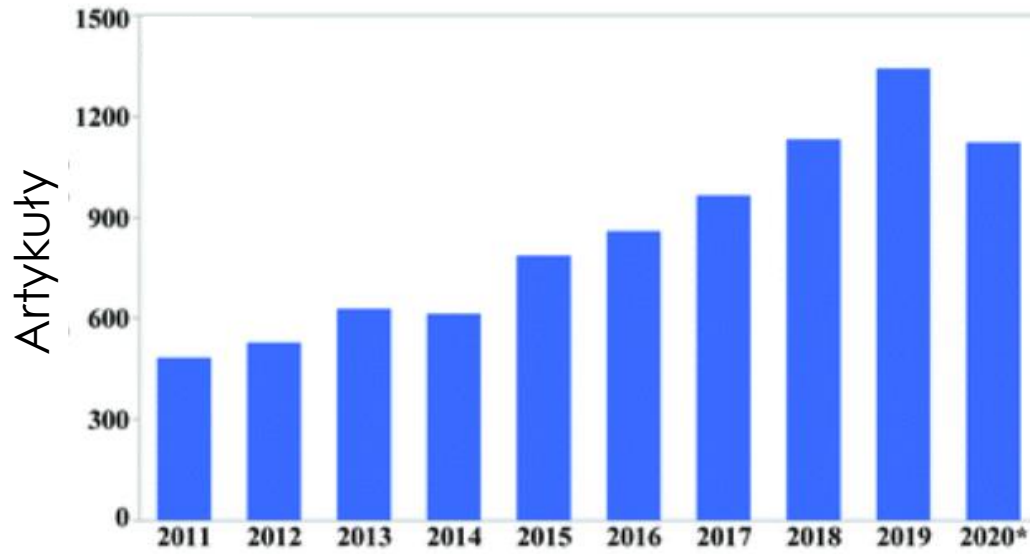


W ciągu kilku ostatnich lat opracowano różne rodzaje materiałów , które posiadają zdolność do samonaprawy. Dzięki mechanizmowi samonaprawy możliwe jest otrzymywanie bezpiecznych, o przedłużonej trwałości i odpornych na uszkodzenia struktur o szerokim zakresie zastosowań.

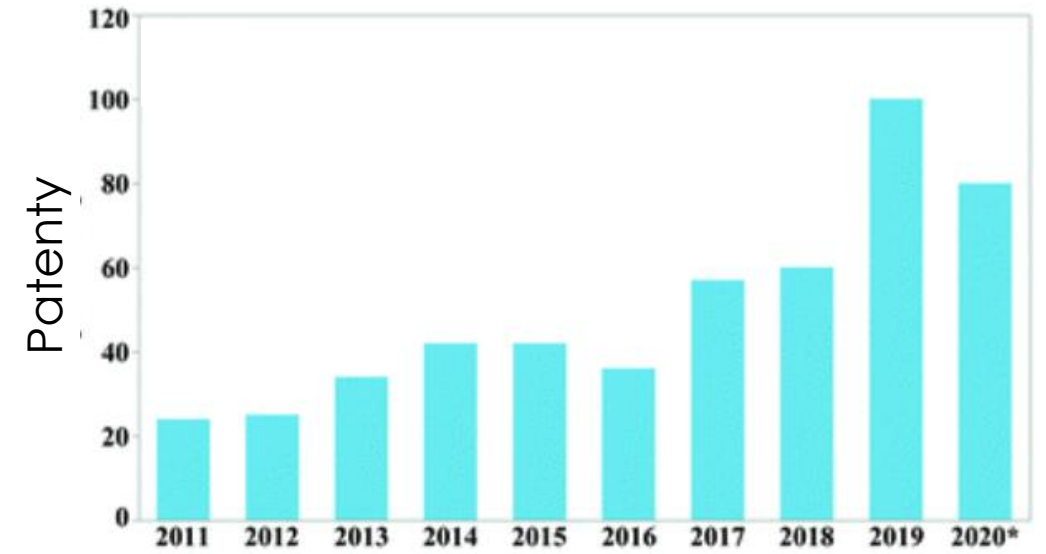
ang. *self- healing materials*

pl. materiały samonaprawiające - samozabliżniające – samoleczące

– to wytworzone substancje, które mają zdolność do automatycznej naprawy własnych uszkodzeń. Proces zwany „samonaprawą” materiału odbywa się w sposób samodzielny.



W okresie od 2011 - 2020



W okresie od 2011 - 2020

Zgodnie z google scholar aktywność naukowa związana z samonaprawiającymi się materiałami pod względem artykułów i patentów w latach 2011-2020



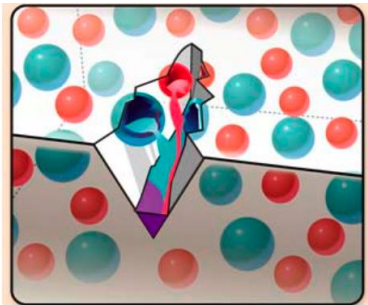
materiały zdolne do samonaprawy

autonomiczne

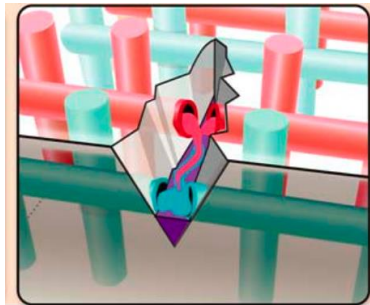


mechanizm samonaprawy jest automatyczną odpowiedzią na uszkodzenia/pęknięcia w materiale

Mikrokapsułki



Mikrokanaliki

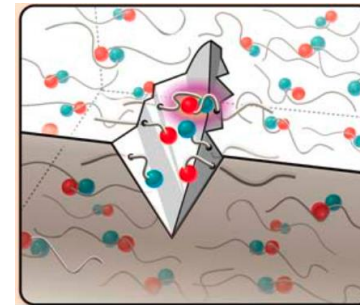


nieautonomiczne



wymagają zewnętrznego czynnika do działania

Polimery odwracalne





Różne rodzaje materiałów:

tworzywa sztuczne/polimery,
farby/powłoki,
metale/stopy
ceramika/beton

mają swoje własne mechanizmy samonaprawy.

Różne strategie projektowania materiałów samonaprawiających są następujące:

- uwalnianie środka leczniczego
- odwracalne sieciowanie
- różne technologie
- – elektrohydrodynamika
- – przewodnictwo
- – efekt pamięci kształtu
- – migracja nanocząstek
- – współosadzanie



- Materiały samonaprawiające się na bazie mikrokapsułek ze środkiem naprawczym
- Polimery zawierające sieć mikrokanałów
- Polimery samonaprawiające się w wyniku reakcji odwracalnych
- Termoplastyczne polimery samonaprawiające
- Jonomeryczne materiały samonaprawiające
- Supramolekularne materiały samonaprawiające
- Samonaprawa w wyniku dyfuzji molekularnej



ODDZIAŁYWANIA CHEMICZNE

Oddziaływania chemiczne w uszkodzonym miejscu są głównie odpowiedzialne za ponowne wiązanie i wewnętrzną zdolność samonaprawy powierzchni pęknięcia.

Skuteczność samonaprawy materiału zależy od stopnia reakcji.

Kilka reaktywnych grup (wolne rodniki, wiązania wodorowe, oddziaływania jonomeryczne $-CC-$, $-COOH$, $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-Si-O$, $S-S$, $-CO$) mają zdolność ponownego wiązania i samonaprawy. Opracowano znaczną liczbę materiałów samonaprawiających się poprzez włączenie tych reaktywnych grup do sieci polimerowej i są one zazwyczaj klasyfikowane jako odwracalne **wiązania kowalencyjne i chemia supramolekularna.**



ODWRACALNE WIĄZANIA KOWALENCYJNE

Odwracalne wiązania kowalencyjne mają zdolność tworzenia i rozszczepiania wiązań chemicznych między różnymi cząsteczkami lub grupami funkcyjnymi polimeru. Odwracalność wiązań prowadzi do równowagi i inicjacji procesu samonaprawy.

Odwracalne reakcje wywołane bodźcami zewnętrznymi:

- podwyższona temperatura,
- Światło,
- pH.

Odwracalne wiązania kowalencyjne mają bardzo dobrą zdolność do wielokrotnego naprawiania polimerów o dobrych właściwościach mechanicznych.



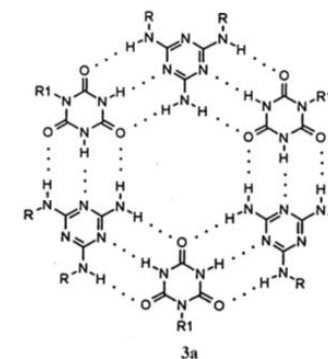
CHEMIA SUPRAMOLEKULARNA

Oddziaływania supramolekularne umożliwiają szybką przebudowę sieci, od właściwości płynnych, o małej gęstości, o dużej objętości swobodnej do podobnych do bryły, o mniejszej objętości swobodnej, elastycznych i plastycznych.

Samonaprawianie materiałów supramolekularnych jest zwykle uzyskiwane przez tworzenie niekowalencyjnych oddziaływań, które obejmują wiązania:

- wodorowe,
- koordynację metali,
- układanie π - π ,
- oddziaływania jonowe.

Po przyłożeniu siły mechanicznej słabsze wiązania supramolekularne dysocjują, a następnie, ze względu na ich dynamiczny charakter, następuje regeneracja i samozaleczenie.





MATERIAŁY SAMONAPRAWIAJĄCE WSPOMAGANE PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU (SMASH)

- Jedną z największych obaw związanych z opracowywaniem materiałów samonaprawiających jest to, że w niektórych przypadkach konieczne jest ręczne zamknięcie lub zetknięcie dwóch uszkodzonych części w celu zainicjowania samoleczenia.
- W procesie pęknięcia lub uszkodzone części w materiałach SMASH zamkną się automatycznie, ponieważ materiały z pamięcią kształtu mają krótszy, wstępnie zdefiniowany, zapamiętany kształt, co generuje siłę kurczenia na podzielonych częściach i zmusza je do powrotu do pierwotnego położenia.



Szacunkowa skuteczność zaleczania pęknięć dla testu MODE I

$$\eta = \frac{K_{IC}^{healed}}{K_{IC}^{virgin}} \times 100\%$$

where K_{IC}^{healed} is the fracture toughness of a healed fracture specimen and K_{IC}^{virgin} is the fracture toughness of the virgin specimen.

Alternatywny wzór skuteczności gojenia oparty na energii zniszczenia

$$\eta = \frac{G_{IC}^{healed}}{G_{IC}^{virgin}} \times 100\%$$

where G_{IC}^{healed} and G_{IC}^{virgin} are the critical energy release rate from testing the healed fracture and virgin specimens, respectively.



Skuteczność gojenia pęknięć w kategorii wydłużenia odporności zmęczeniowej

$$\eta_d = \frac{N_{healed} - N_{control}}{N_{control}}$$

where N_{healed} and $N_{control}$ are the total number of cycles to failure for a self-healing sample and for similar sample without healing, respectively.

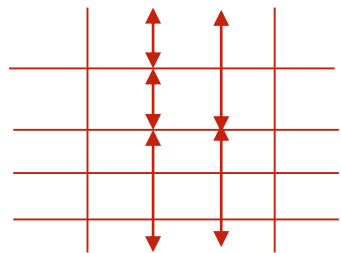
Ocena wytrzymałości na rozdzieranie w celu określenia skuteczności gojenia w elastomerze

$$\eta = \frac{T_{healed}}{T_{virgin}} \times 100\%$$

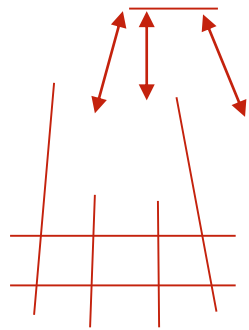
where T_{healed} is the tear strength of the healed material and T_{virgin} is tear strength of virgin material.



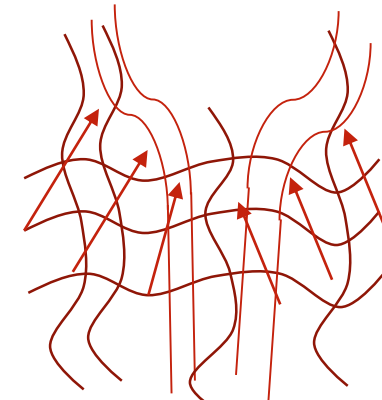
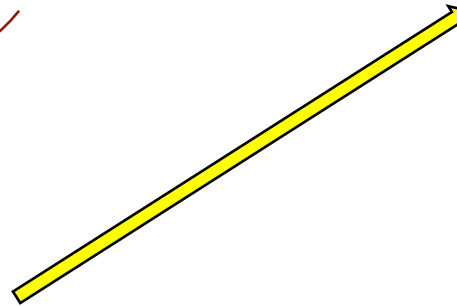
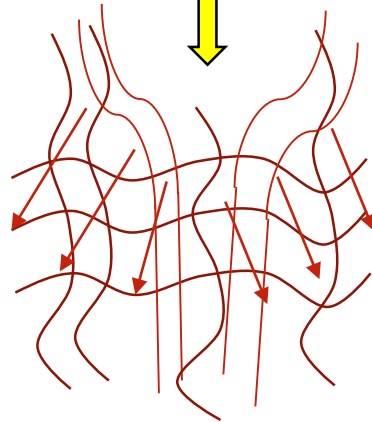
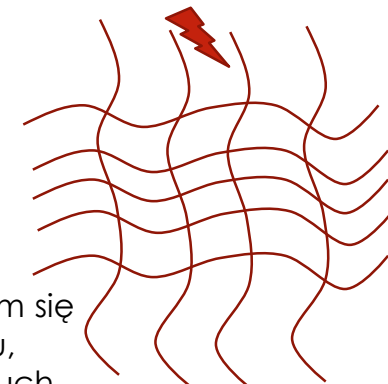
Badania związane z materiałami polimerowymi, samonaprawiającymi się zapoczątkowane zostały przez wiodące firmy motoryzacyjne. Celem było otrzymanie powłok lakierniczych, które samodzielnie potrafiłyby regenerować powstałe drobne rysy i mikrouszkodzenia (np. podczas mycia samochodu- wzrost kruchości, spadek połysku, pogorszenie barierowości).



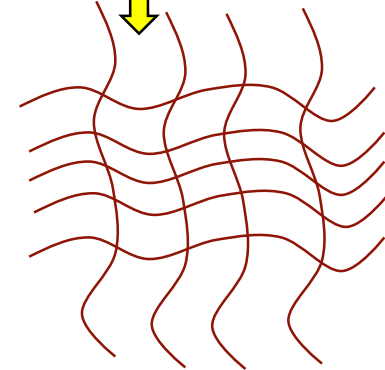
Schemat powstawania uszkodzeń w typowej powłoce lakierniczej samochodu



Rysa powstająca w samonaprawiającym się lakierze samochodu, odkształcając łańcuch makrocząsteczek



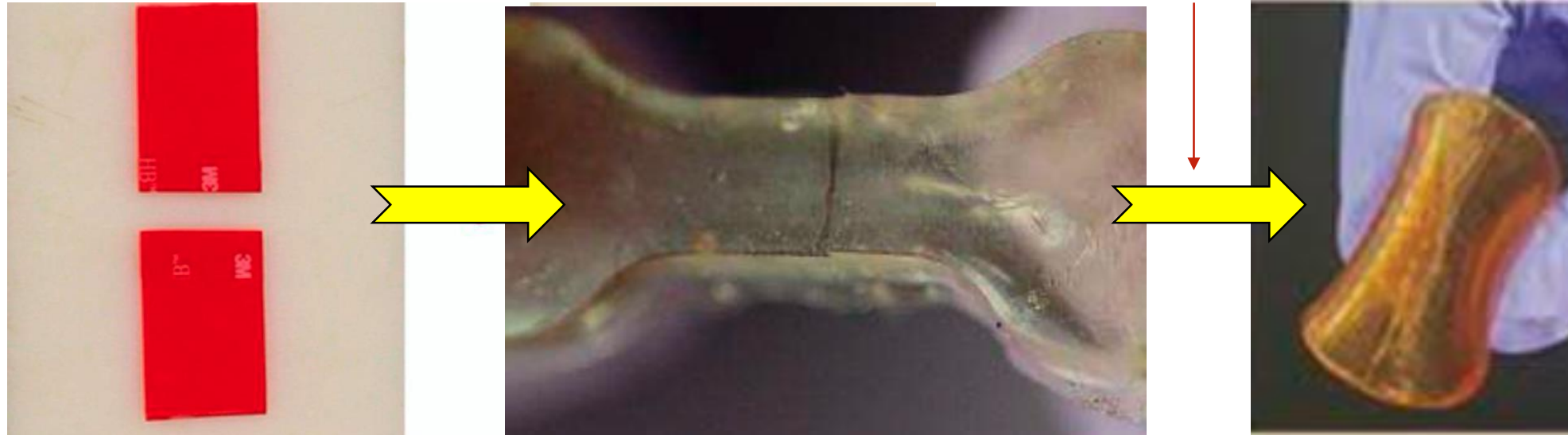
Odbudowa struktury lakieru i naprawa powłoki

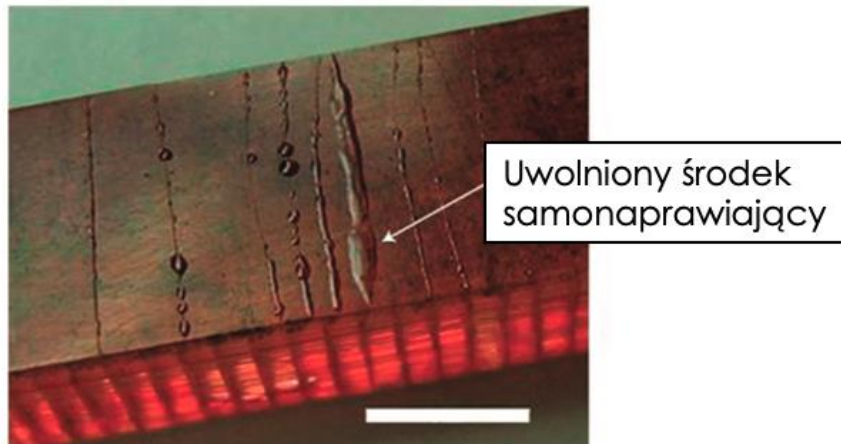
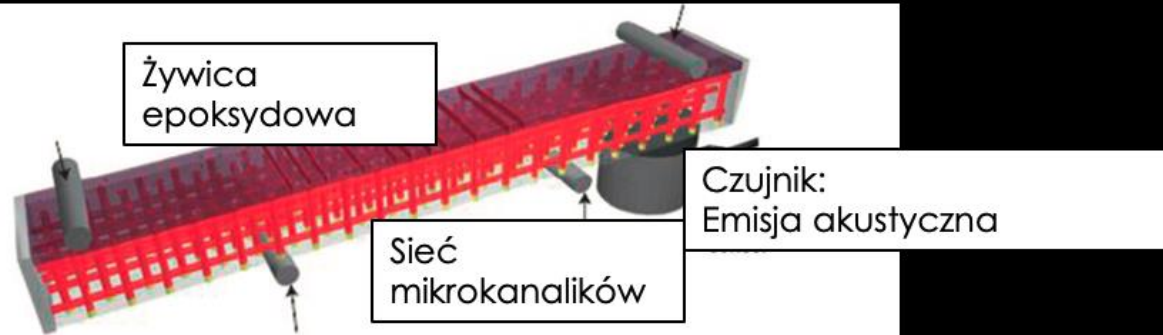




Proces samozabliźniania się polimeru

Czas: 2h
Temp.: 25°

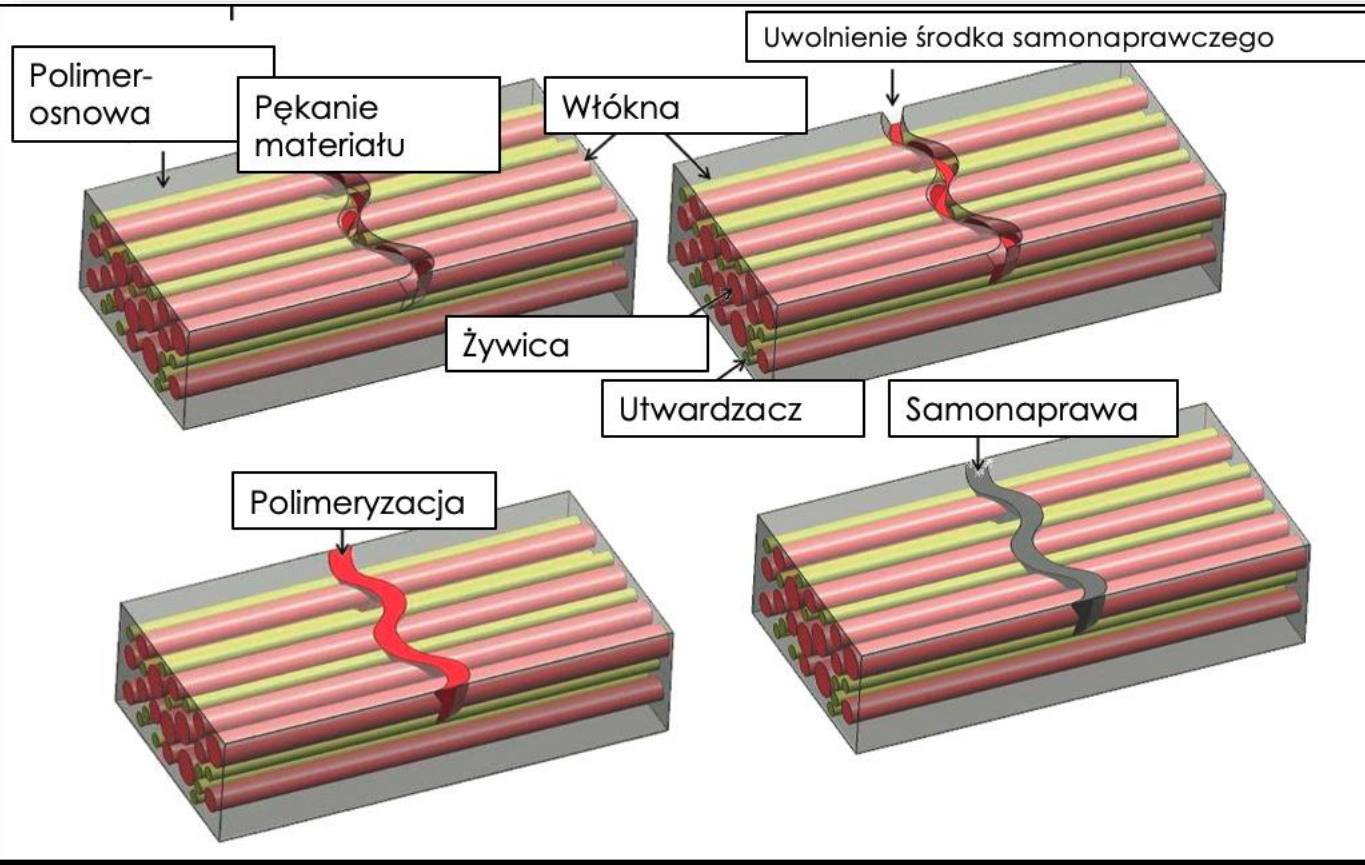




Samonaprawiające się materiały na bazie mikrokanalów zawierają monomer w sieci kapilar lub pustych kanałów, które mogą być połączone:

- jednowymiarowo (1D),
- dwuwymiarowo (2D)
- trójwymiarowo (3D).

Po uszkodzeniu i pierwszym wykorzystaniu monomeru jego zasoby w sieci mogą być uzupełniane z zewnętrznego źródła lub z nieuszkodzonego kanału. Możliwy jest wielokrotny przebieg procesów miejscowej samonaprawy.



Zalety:

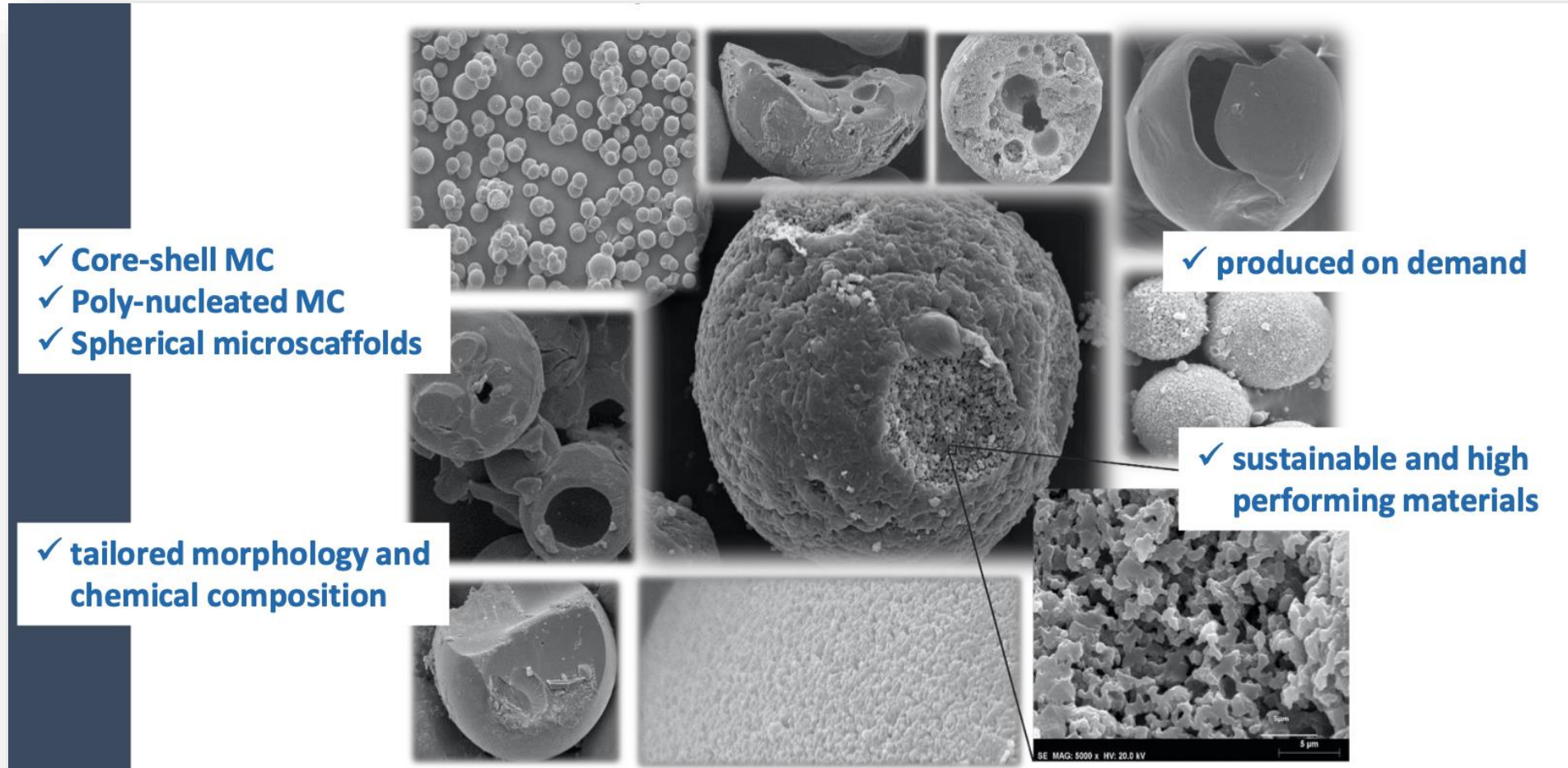
- dostępna jest większa ilość środka leczniczego do naprawy uszkodzeń;
- można stosować różne metody aktywacji/rodzaje żywicy;
- możliwa jest wizualna inspekcja uszkodzonego miejsca;
- puste włókna można łatwo mieszać i dostosowywać do konwencjonalnego włókna wzmacniające.

Wady:

- włókna muszą być rozerwane, aby uwolnić środek naprawiający;
- należy użyć żywicy o niskiej lepkości, aby ułatwić infiltrację włókien;
- zastosowanie pustych włókien szklanych we wzmacnionych włóknem węglowym
- wymagana jest wieloetapowa produkcja.



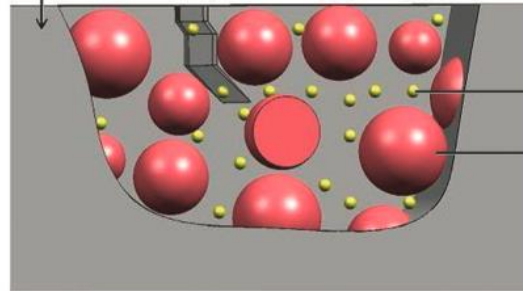
- Mikrokapsułki
- Mikrosfery
- Mikrocząstki





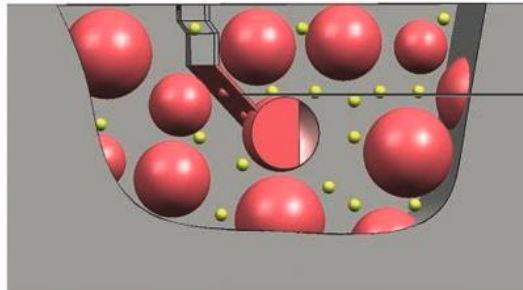
Osnowa polimerowa

Postępujące pęknięcie

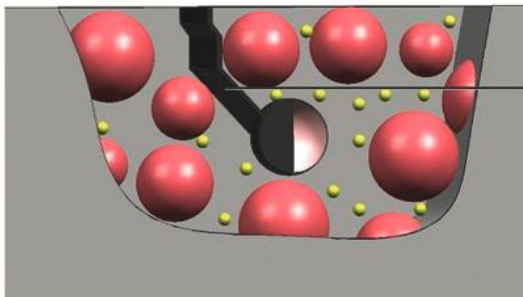


Grubb's katalizator

Mikrokapsułka zawierająca środek naprawczy



Monomer plus katalizator zaleczające pęknięcie



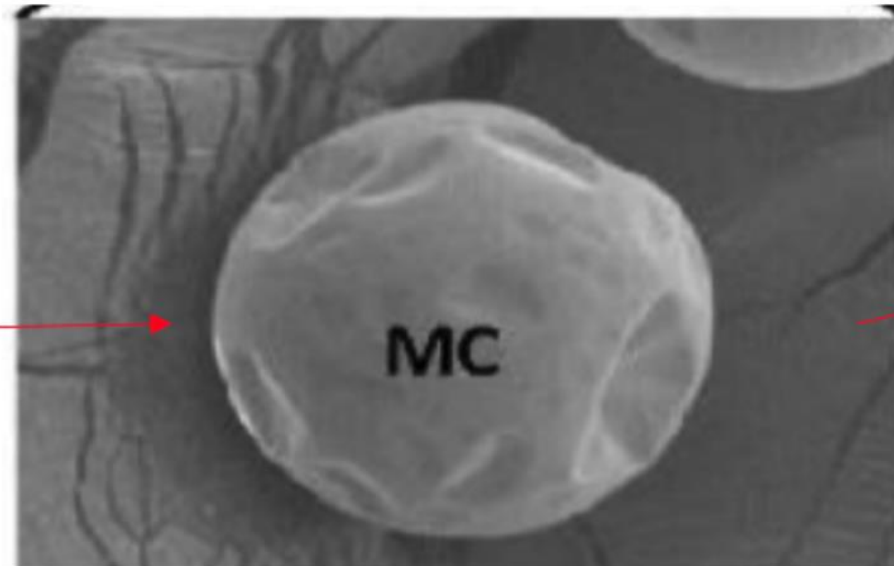
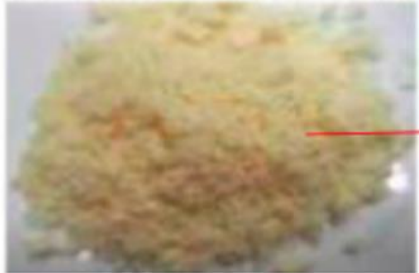
Polimeryzacja i zaleczenie pęknięcia

„Technologię umieszczania ciał stałych, cieczy lub materiałów gazowych w miniaturowe, szczelne kapsułki, które pod wpływem określonych warunków mogą uwalniać swoją zawartość w kontrolowanym tempie”-
MIKROKAPSUŁKOWANIE

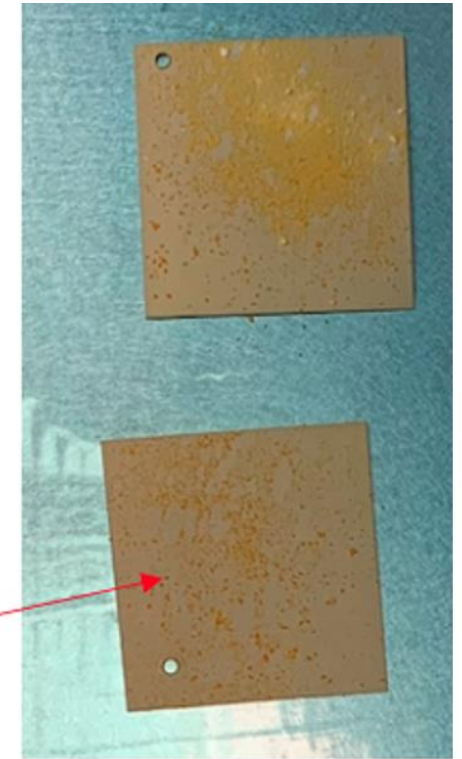
Mikrokapsułki zawierające substancje do samonaprawiania dodaje się do kompozytowej mieszanki polimerowej. W przypadku wystąpienia mikropęknięcia, kapsułka rozpada się, uwalniając substancję regenerującą. Zachodząca w wyniku tego reakcja polimeryzacji zamyka pęknięcie i zapobiega w ten sposób jego powiększaniu się.



Mikrokapsułki poliurea/poliurethane (PUa/PU) z isophorone diisocyanate (IPDI)



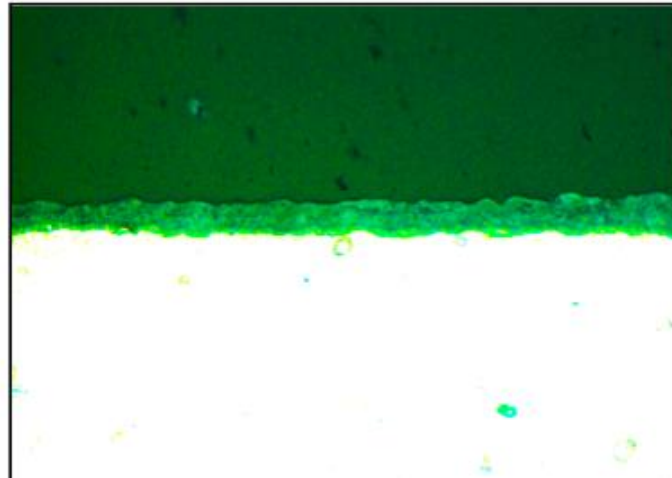
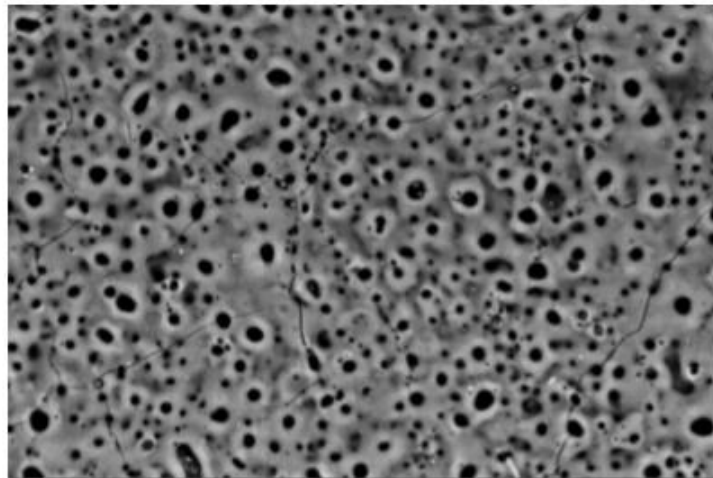
Mikrostruktura kapsułki- mikroskop SEM



Mikrokapsułki na warstwie MAO stopu magnezu



Degradacja materiału spowodowana zmęczeniem materiału i korozją to dwa główne czynniki, które przyczyniają się do starzenia samolotu. Korozja galwaniczna może poważnie obniżyć wytrzymałość materiałów w okresie ich użytkowania, jeśli nie zapewni się odpowiedniej ochrony dla stopów metali. Dlatego przygotowanie powierzchni jest kluczowym czynnikiem ochrony metali przed agresywnym środowiskiem zewnętrznym, które stanowi zagrożenie dla ważnych elementów samolotu.



Mikrostruktura po obróbce MAO stopu magnezu



Techniki badań samozaleczania powłok

Badania korozyjne

Potencjał obwodu otwartego (OCP)

Potencjodynamiczna polaryzacja (PP)

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS

Technika skanującej elektrody wibrującej SVET

Elektrochemiczna spektroskopia lokalnej impedancji LEIS

Komora korozyjna

Badania mikrostrukturalne

Mikroskop optyczny (OM)

Mikroskop skaningowy elektronowy oraz EDS

Mikroskop konfokalny

XPS

EPMA



Metoda szacowania skuteczności ochrony przed korozją polimerowej powłoki ochronnej

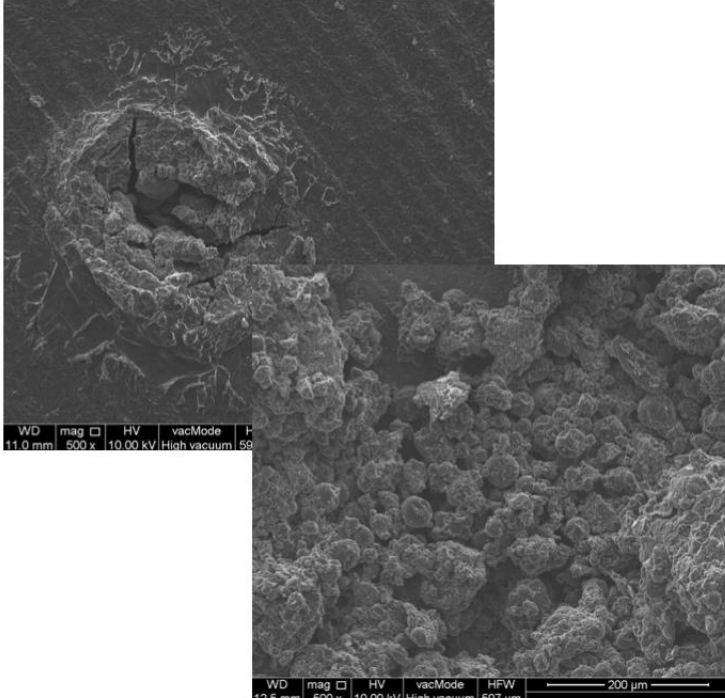
$$\eta_p = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100$$

where i_{corr} is the corrosion current density with coating and i_{corr}^0 the is corrosion current density without coating.



Badania korozyjne (EIS)

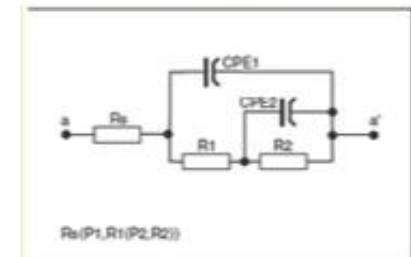
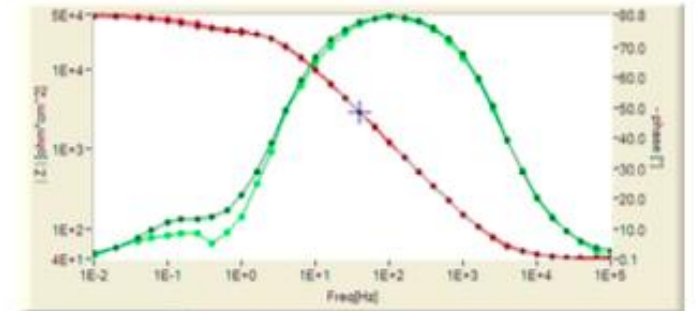
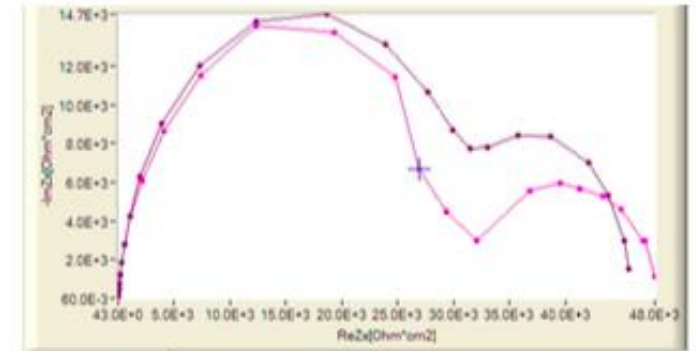
Korozja wżerowa Mg/MAO w 3,5% NaCl bez kapsułek



Mikrokapsułki i Mg/MAO w 3,5% NaCl po samozabliźnieniu się

Nowe podejście do aplikacji stopów magnezu w lotnictwie poprzez wykorzystanie znanego już przygotowania powierzchni MAO wraz z wykorzystaniem samonaprawiających się mikrokapsułek do ochrony przed zjawiskami korozyjnymi w warstwach metalu.

EIS test Mg- MAO- Primer- MCs





ZASTOSOWANIE POLIMERÓW SAMONAPRAWIAJĄCYCH SIĘ W ŚRODKACH OCHRONY RĄK (REKAWICZKI)

ASFALT, KTÓRY SAM SIĘ NAPRAWI I NAŁADUJE SAMOCHÓD= INTELIGENTNY
ASFALT

NASA STWORZYŁA SAMONAPRAWIAJĄCY SIĘ MATERIAŁ. WYSTARCZY SEKUNDA
I NIE MA ŚLADU PO KULI

KOMPOZYTY I BETON A TAKŻE, TRWAJĄ RÓWNIEŻ BADANIA NAD
SAMONAPRAWIAJĄCYMI SIĘ **METALAMI**, A TAKŻE **CERAMIKA** – DO KONSTRUKCJI
SILNIKÓW I GENERATORÓW MOCY. JAKO CZUJNIK USZKODZEŃ PLANUJE SIĘ
WYKORZYSTANIE **NANORUREK WĘGLOWYCH**. TO ONE INICJOWAĆ BĘDĄ PROCES
SAMONAPRAWY W WYPADKU WYSTĄPIENIA PĘKNIĘCIA.



LITERATURA

- Agnieszka Adamus-Włodarczyk, Emilia Irzmańska, Bogumił Brycki **Aktualny stan wiedzy o polimerach zdolnych do samonaprawy w aspekcie aplikacji do całogumowych rękawic ochronnych** POLIMERY 2018, 63, nr 7-8, str. 495-502 DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.7.3
- B. Aïssa, D. Therriault, E. Haddad and W. Jamroz, **Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies**, Advances in Materials Science and Engineering 2011, Vol. 2012, doi:10.1155/2012/854203
- Swapan Kumar Ghosh **Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
- M R Kessler, **Self-healing: a new paradigm in materials design**, DOI: 10.1243/09544100JAERO172
- Jerzy Grudziński, **SAMO-NAPRAWIAJĄCE SIĘ MATERIAŁY INŻYNIERSKIE –PRZEGLĄD W ASPEKCIE ZASTOSOWAŃ W ROLNICTWIE** Inżynieria Rolnicza 7(125)/201055
- Toohey, K.S., Sottos, N.R., Lewis, J.A., Moore, J.S. and White, S.R. (2007) Nature Materials, 6, 581 – 85
- Monika Ostapiuk, Ana Clara Lopes Marques, Jarosław Bieniaś, Mónica V. Loureiro, Barbara Surowska. **Microcapsules as a self healing layer for corrosion protection of magnesium alloy with MAO** / Eurocorr 2019, Sewilla, 9 października 2020 - 13 października 2020

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ !!!

MATERIAŁY SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ W NAUKACH INŻYNIERSKICH

POLITECHNIKA LUBELSKA
Katedra Inżynierii Materiałowej
dr inż. Monika Ostapiuk

Projekt „ Politechnika Lubelska – Regionalna Inicjatywa Doskonałości”
– finansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego



Ministerstwo
Nauki
i Szkolnictwa
Wyższego

