



SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ MATERIAŁY INŻYNIERSKIE



PLAN PREZENTACJI

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





DEFINICJA MATERIAŁÓW SAMONAPRAWIAJĄCYCH SIĘ

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

Materiały samonaprawiające się należą do grupy materiałów inteligentnych, które zmieniają swoje właściwości w kontrolowany sposób w odpowiedzi na działanie bodźca zewnętrznego.

ang. self- healing materials

pl. materiały samonaprawiające - samozabliżniające - samoleczące



Samonaprawiające się materiały kompozytowe

ARTYKUŁY | CIEKAWOSTKI TECHNICZNE ZE ŚWIATA | Data publikacji 30 Lip 2008 | Aktualizacja 12 Mar 2020

Uzyskanie materiałów, które będą w stanie samoistnie powstrzymać oraz naprawić powstające w nich pęknięcia to cel naukowców z Imperial College London i University of Bristol. Obie instytucje otrzymały właśnie na ten cel fundusze. Rzecz dotyczy polimerowych kompozytów wykonanych z włókien węglowych – materiałów używanych do budowy statków kosmicznych, samolotów i innych środków transportu. Obecnie inżynierowie nie mają do nich dużego zaufania i są zmuszeni do wzmocnienia wykonanych z nich części. Wzmocnienia takie, mające na celu zminimalizowanie ryzyka awarii spowodowanej zmęczeniem materiału, mają swoje odzwierciedlenie w zwiększeniu wagi elementów pojazdu. To z kolei oznacza większe zużycie paliwa. Nowa generacja materiałów kompozytowych przyczyniła by się więc do ograniczenia zużycia paliwa w lotnictwie czy lotach kosmicznych.

Samonaprawiające się polimery do kompozytów lotniczych

Obniżenie kosztów napraw mogłoby przyczynić się do szybszego rozwoju branży lotniczej, a kompozytowe materiały samonaprawiające się mogą pomóc osiągnąć ten cel. Finansowany przez UE projekt HIPOCRATES zaowocował opracowaniem kilku kompozytów, które zawierają polimery samonaprawiające się. Badania wykazały, że po naprawieniu te nowe materiały mogą wytrzymać większe obciążenia.

TRANSPORT I MOBILNOŚĆ | TECHNOLOGIE PRZEMYSŁOWE



Trwa wyścig, którego celem jest uzyskanie mocniejszych, lżejszych i bardziej przyjaznych środowisku materiałów

Materiały i rozwój technologii materiałowych zawsze wywierały wpływ na historię ludzkości. Być może obecnie jesteśmy na progu kolejnego przełomu technologicznego, który umożliwi powstanie produktów o właściwościach, jakie dotąd wydawały się nieprawdopodobne.

Materiały kompozytowe są coraz częściej wykorzystywane w konstrukcji samolotów, samochodów, topatek turbin i innych produktów. Inne materiały, takie jak grafen, będą jeszcze większe nadzieje i mogą całkowicie zrewolucjonizować wzornictwo przemysłowe. W czwartym filmie *Looking ahead* rozmawiamy z ekspertami i badaczami o nadchodzących trendach i nowych materiałach.

Wśród materiałów innowacyjnych dla sektora wytwórczego największe nadzieje budzi grafen. Dlatego ogłosiliśmy międzynarodowy konkurs Graphene Challenge, którego celem było znalezienie innowacyjnych zastosowań grafenu w domu. Sprawdź, który z innowacyjnych pomysłów okazał się najlepszy oraz kim jest zwycięzca.

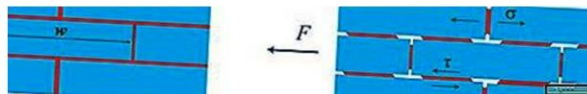
NAUKA

Naukowcy opracowali samonaprawiający się materiał do drukarek 3D

MATEUSZ LYSON | 8 LUTEGO 2019



Autonomiczne samonaprawiające się kompozyty strukturalne o inspirowanym biologią projekcie - raporty naukowe



Informacje na temat projektu

HIPOCRATES
Identyfikator umowy o grant: 605412

Status
Projekt zamknięty

Data rozpoczęcia
1 Listopada 2013

Data zakończenia
31 Października 2016

Finansowanie w ramach
FP7-TRANSPORT

Całkowity budżet
€ 3 781 949,76

Wkład UE
€ 2 774 148

Koordynowany przez
FUNDACION TECNALIA RESEARCH & INNOVATION

Hiszpania

Inteligencja nie tylko wśród ludzi

2020-09-25

Niektóre polimery poza pamięcią kształtu tworzą struktury samonaprawiające się. Wizja mechanizmu samouzdrawiania się materiałów jest analogiczna do tego, jaki istnieje w przyrodzie (np. zranienie się złamanej kości, gojenie ran itd.) i opiera się na natychmiastowej reakcji na uszkodzenie bez (lub przy minimalnej) ingerencji człowieka. Głównym założeniem przy projektowaniu materiałów samonaprawiających jest to, aby po regeneracji były one w stanie odzyskać swoje pierwotne właściwości mechaniczne, albo chociaż mogły ograniczyć ich pogorszenie wywołane mikropeknieniami. "Wyleczenie" może nastąpić autonomicznie lub być aktywowane zewnętrznym bodźcem, np. temperaturą bądź promieniowaniem. Autonomicznie działające materiały samonaprawiające nie potrzebują zewnętrznego impulsu, gdyż samo uszkodzenie staje się bodźcem do napraw.

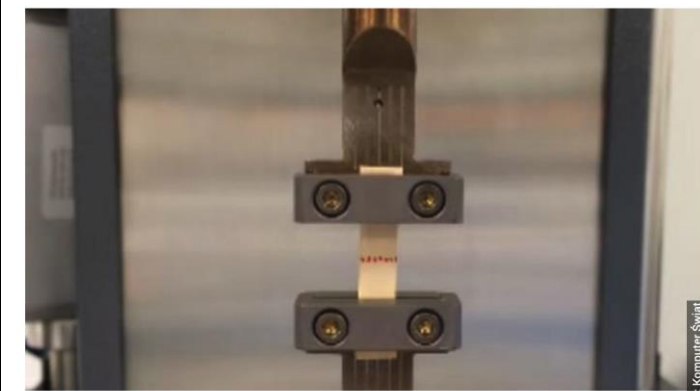
Naukowcy z Hiszpanii zaprezentowali pierwszy elastomer, który potrafi naprawić się samodzielnie bez działania zewnętrznego czynnika. Elastomer nazwany "terminatorem" złączył się z powrotem w jedną całość po przecięciu go na pół żyłką. Elastomer ten opiera się na reakcji aromatycznych siarczków, aktywnych w temperaturze pokojowej. Sieć elastomerowa przypomina rzepę i wykazuje wydajność regeneracji powyżej 90% w ciągu 2 godzin. Ponadto jest odporna na rozciąganie. Prowadzone są też badania nad samonaprawiającymi się materiałami na bazie żywic epoksydowej, do której wprowadza się mikrokapsułki zawierające substancje "lecnicze" w postaci monomerów, katalizatorów i inicjatorów. Jeśli materiał pęka, to pękają również mikrokapsułki a wydobywająca się z nich ciecz wypełnia wolną przestrzeń powstałą na skutek uszkodzenia, zaś pod wpływem katalizatora następuje polimerizacja monomeru i związanie z powierzchniami mikropeknienia. Tak otrzymane samoleczące się kompozyty osiągają ponad 80% swoich pierwotnych właściwości i mogą być stosowane np. do otrzymywania inteligentnych powłok posiadających zdolność samorzutnego zasklepienia rys i uszkodzeń. Niezależnie

Nowe materiały polimerowe, które same się naprawiają

Udostępnij



wysokiej wilgotności. Gdyby zaś przeciąć go na dwoje, potrzebuje kilkadziesiąt minut, by... się zrosnąć.



Samonaprawiający się materiał kompozytowy przyszłością wearables?

Foto: Komputer Świat



Mechanizm samonaprawiania się materiałów jest analogiczny 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.

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
	wydrążone włókna zbrojenia	
Komórki krwi	mikrocząsteczki	sztuczne komórki przenoszące mikrocząsteczki w rejon uszkodzenia
Układ krwionośny	wydrążone 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

Biomimetyka to coś więcej

Bio-inspiracja w rozwiązywaniu problemów technicznych

(Otto Schmita 1950)

(z gr. *bios* – życie, *mimesis* – naśladować)

Inaczej bionika, biomimikra, inżynieria bioniczna – to dział nauki zajmujący się naśladowaniem zachowania i funkcjonowania natury, a jej celem jest konstruowanie lepszych maszyn lub materiałów poprzez użycie rozwiązań wytworzonych przez naturę w toku milionów lat ewolucji.

Transfer rozwiązań ze świata przyrody do technologii



I-szy samonaprawiający się materiał polimerowy Chen i in. -oparty na mechanizmie dynamicznych wiązań kowalencyjnych za pomocą zewnętrznego ogrzewania.

I- szy samonaprawiający się elastomer w temperaturze pokojowej został wyjaśniony przez Cordiera i wsp., który został wytworzony w oparciu o wiązania wodorowe.

Metoda samonaprawy zgłoszona przez White'a i wsp.

Zilustrowanie przez Gosh i Urban- promieniowanie UV samonaprawiających się polimerów wykorzystujących sieci chitozanowo-poliuretanowe podstawione oksetanem.

Z biegiem czasu kilku innych badaczy opracowało nowe podejścia do samonaprawiania się materiałów. Większość tych metod można sklasyfikować jako wewnętrzne i zewnętrzne procesy samoleczenia.



PODZIAŁ MATERIAŁÓW

materiały zdolne do samonaprawy

autonomiczne

nieautonomiczne

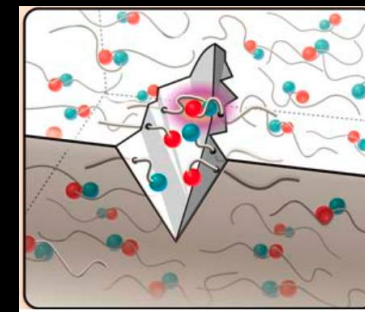
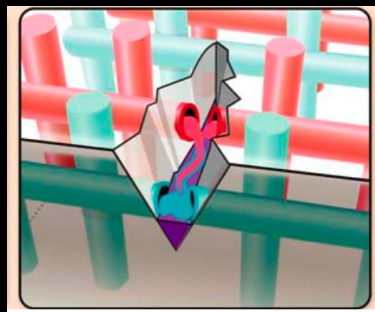
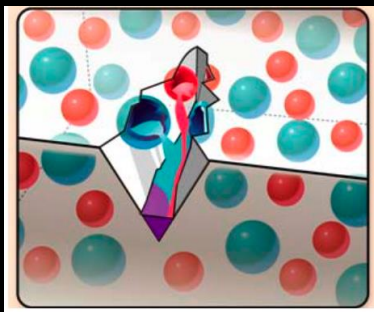
mechanizm samonaprawy jest automatyczną odpowiedzią na uszkodzenia/pęknięcia w materiale

wymagają zewnętrznego czynnika do działania

Mikrokapsułki

Mikrokanaliki

Polimery odwracalne





RODZAJE MATERIAŁÓW

- 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



RODZAJE MATERIAŁÓW

tworzywa sztuczne/polimery,

farby/powłoki,

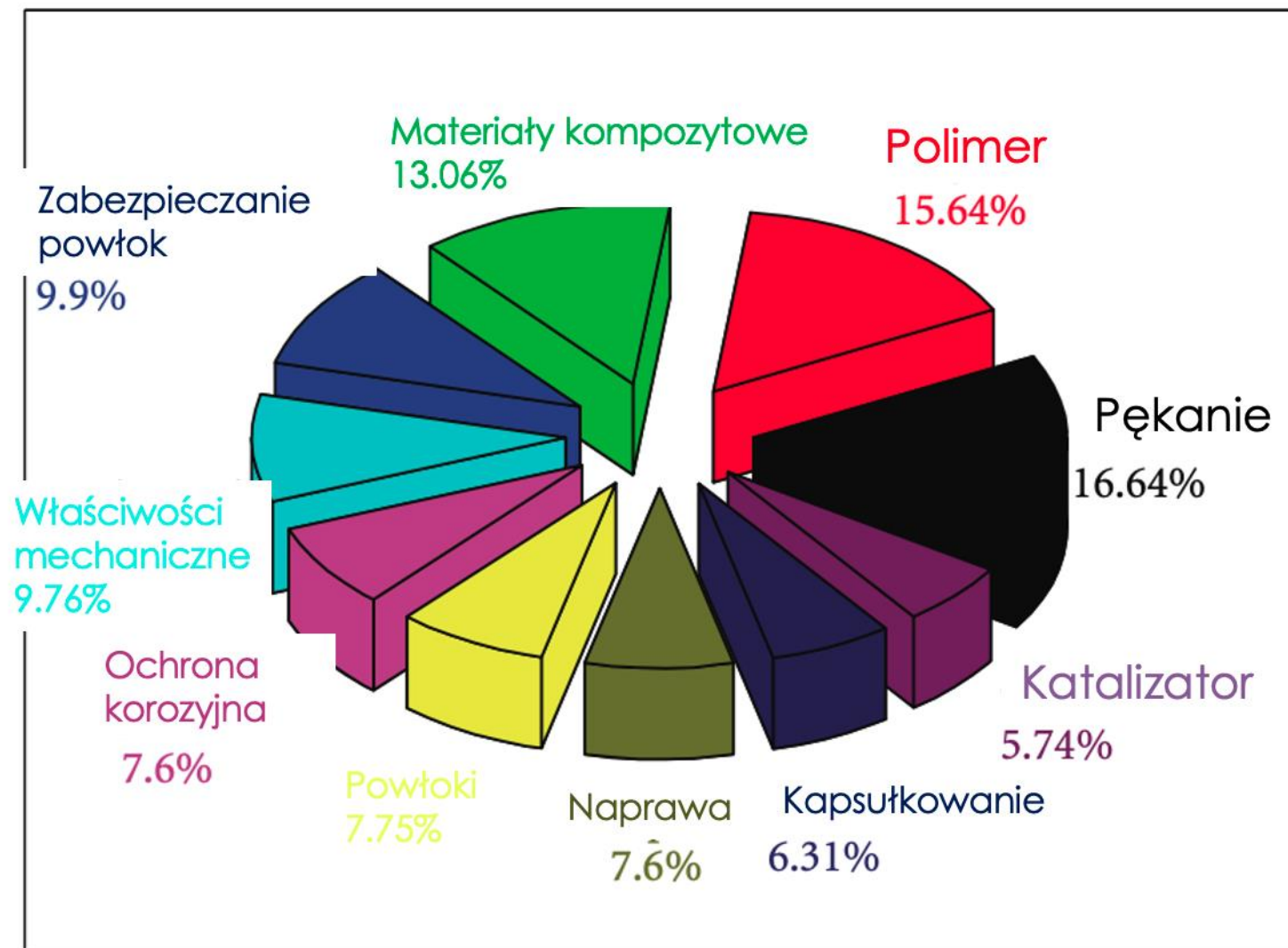
metale/stopy

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



Dane zebrane z serwisu informacyjnego Engineering Village związane z publikacjami o materiałach samonaprawiających się do 2020r.



SAMONAPRAWA W REKACJI DIELSA-ALDERA

Nagroda Nobla w dziedzinie chemii (1950)



Otto Diels

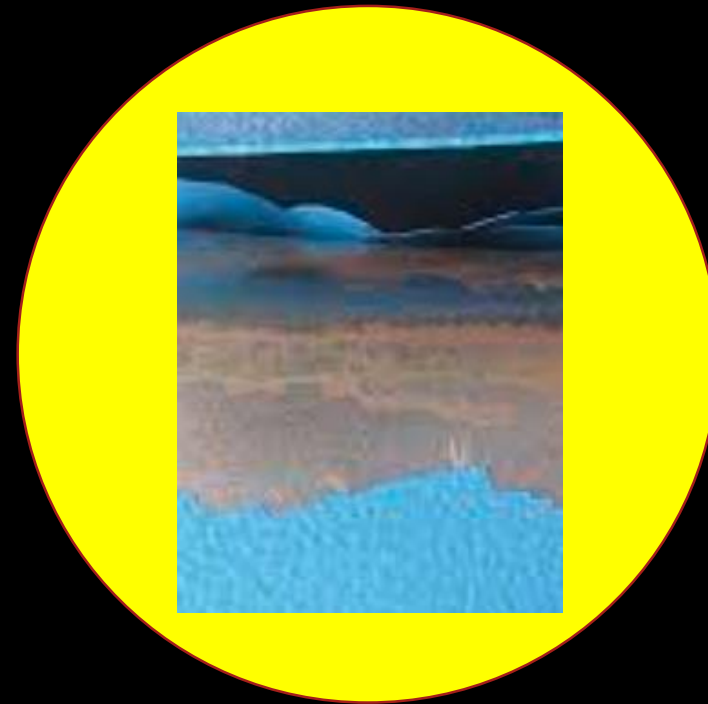


Kurt Alder

- 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.
- 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.



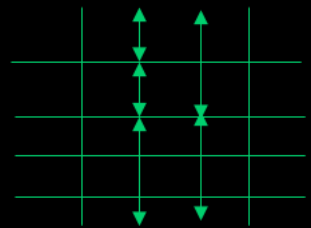
Badania nad materiałami polimerowymi umożliwiającymi samoczynną naprawę mikrouszkodzeń zostały zapoczątkowane przez firmy związane z **branżą motoryzacyjną**, a ich celem było otrzymanie **powłok lakierniczych**, które byłyby w stanie samodzielnie regenerować powstałe w nich drobne rysy i niewielkie zadrapania



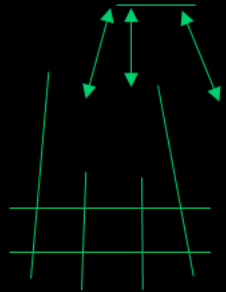


SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ LAKIERY

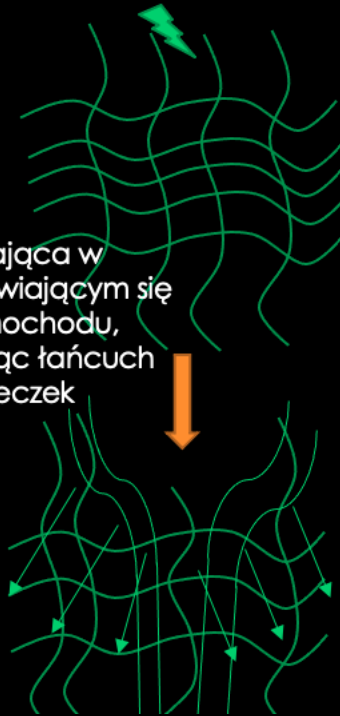
Przemysł motoryzacyjny, meblarski, jachtowy, wojsko, medycyna



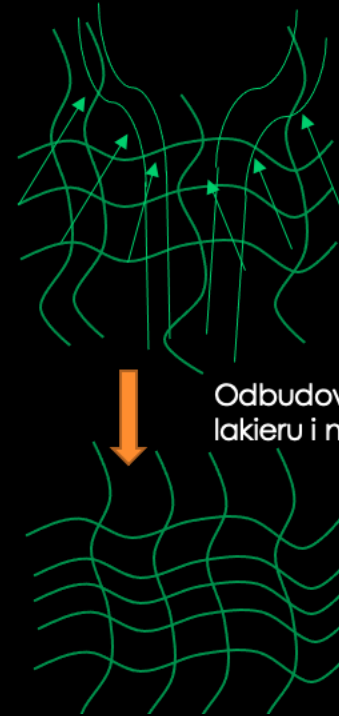
Schemat powstawania uszkodzeń w typowej powłoce lakierniczej samochodu



Rysa powstająca w samonaprawiającym się lakierze samochodu, odkształcając łańcuch makrocząsteczek

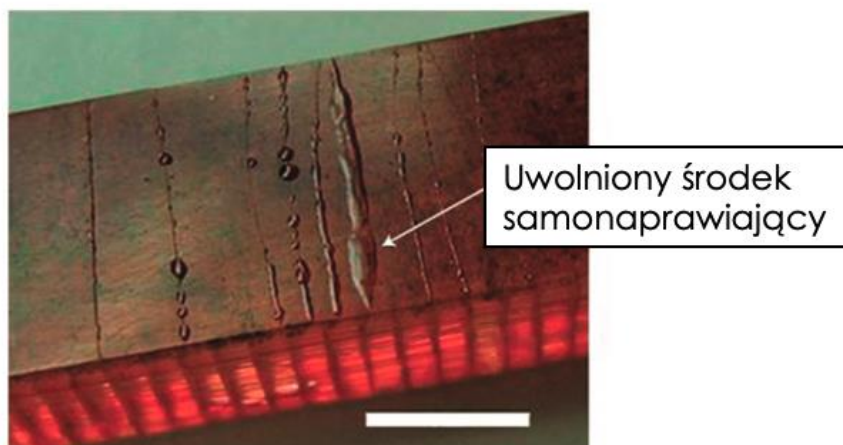
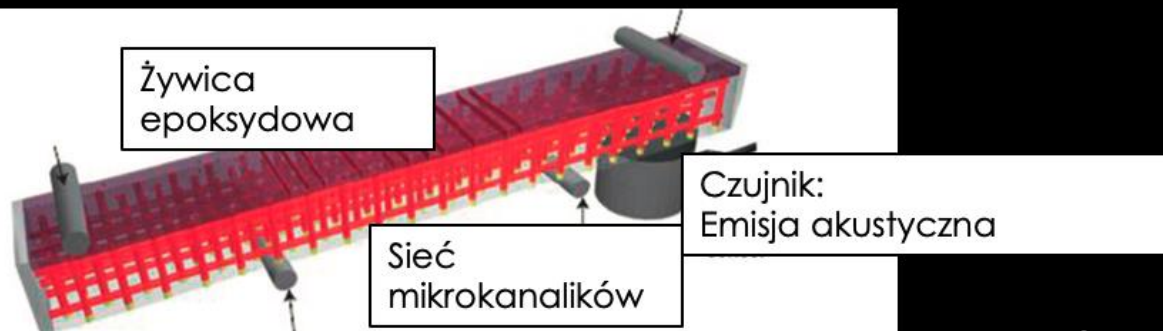


Odbudowa struktury lakieru i naprawa powłoki





MATERIAŁY NA BAZIE MIKROKANALIKÓW



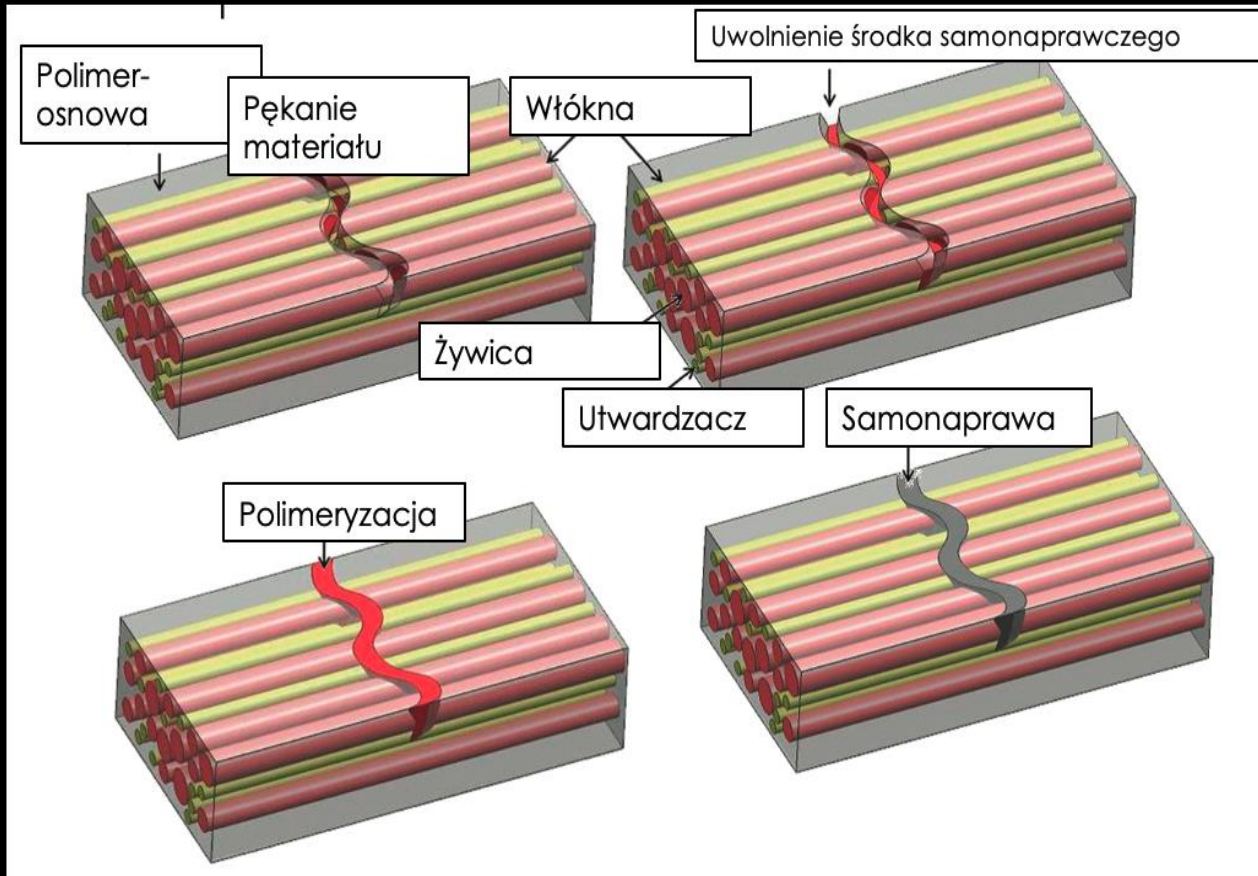
Samonaprawiające się materiały na bazie mikrokanałów zawierają monomer w sieci kapilar lub pustych kanałów, które mogą być połączone:

- 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.



MATERIAŁY NA BAZIE WŁÓKIEN



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 wzmacniającego.

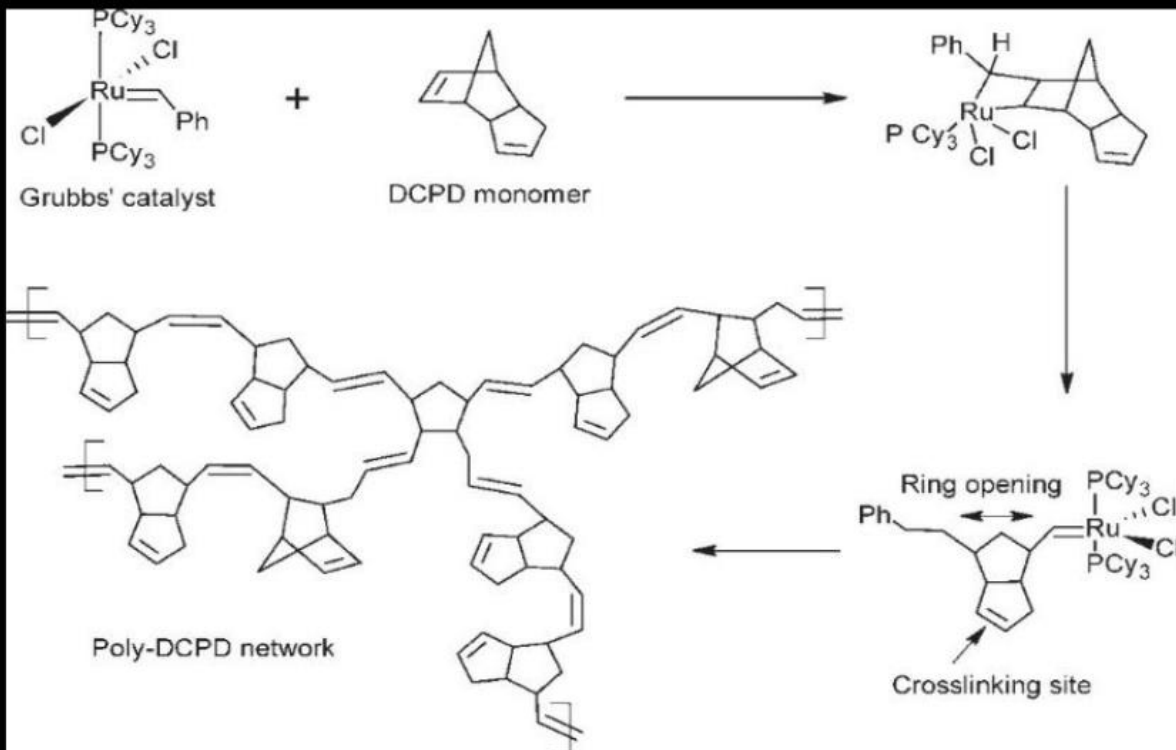
Wady:

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



MATERIAŁY SAMONAPRAWIAJĄCE WSPOMAGANE PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

- 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



Katalizator Grubbs'a inicjujący polimeryzację

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. Istotny jest fakt, że do chwili zapoczątkowania procesu, materiał samonaprawiający się i katalizator muszą być przechowywane oddzielnie. Sam proces naprawy polega na typowej polimeryzacji.



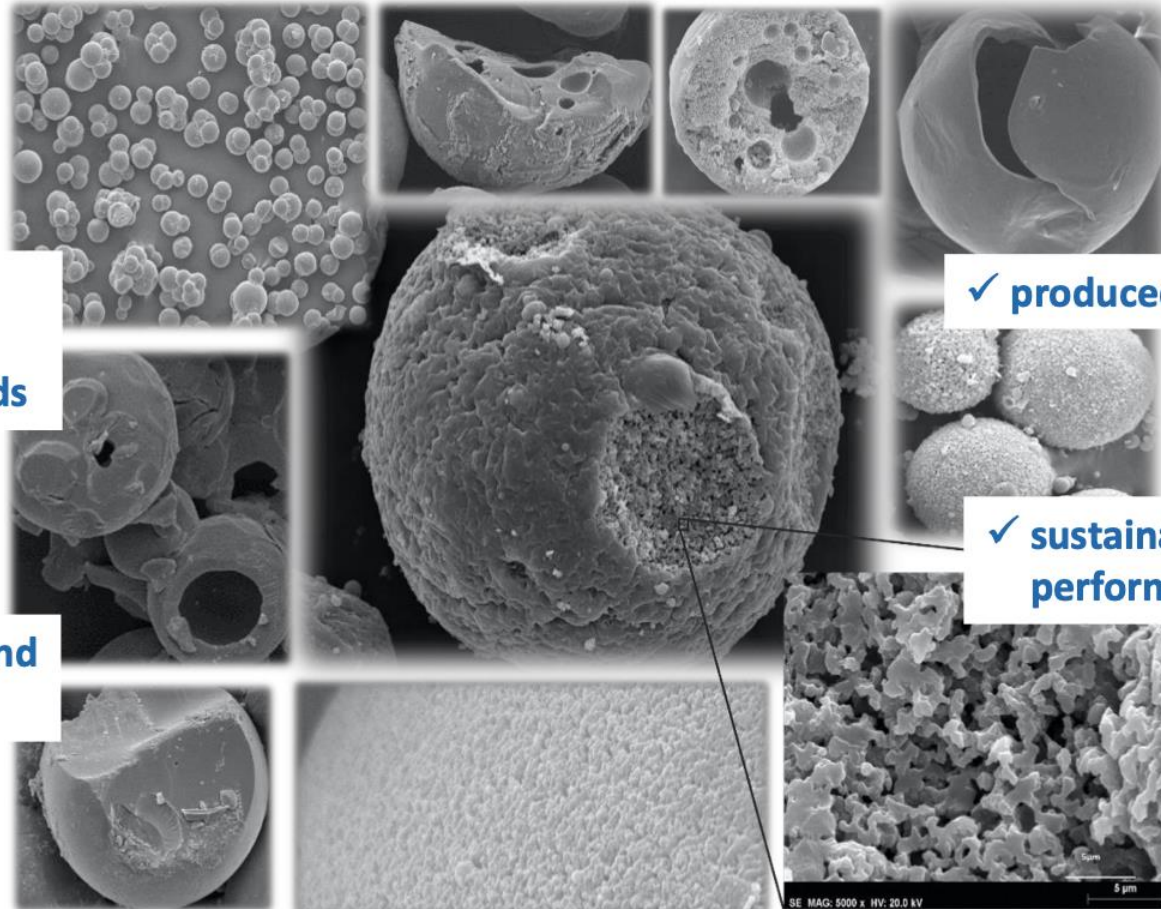
- Mikrokapsułki
- Mikrosfery
- Mikrocząstki

- ✓ Core-shell MC
- ✓ Poly-nucleated MC
- ✓ Spherical microscaffolds

- ✓ tailored morphology and chemical composition

- ✓ produced on demand

- ✓ sustainable and high performing materials

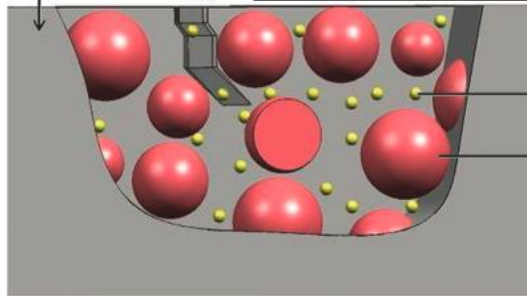




MIKROKAPSUŁKI

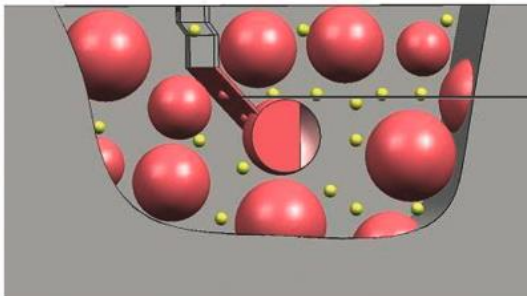
Osnowa polimerowa

Postępujące pękanie

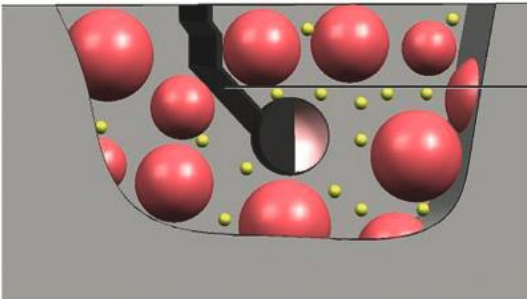


Grubb's katalizator

Mikrokapsułka zawierająca środek naprawczy



Monomer plus katalizator zaleczające pęknięcie



Polimeryzacja i zaleczenie pęknięcia

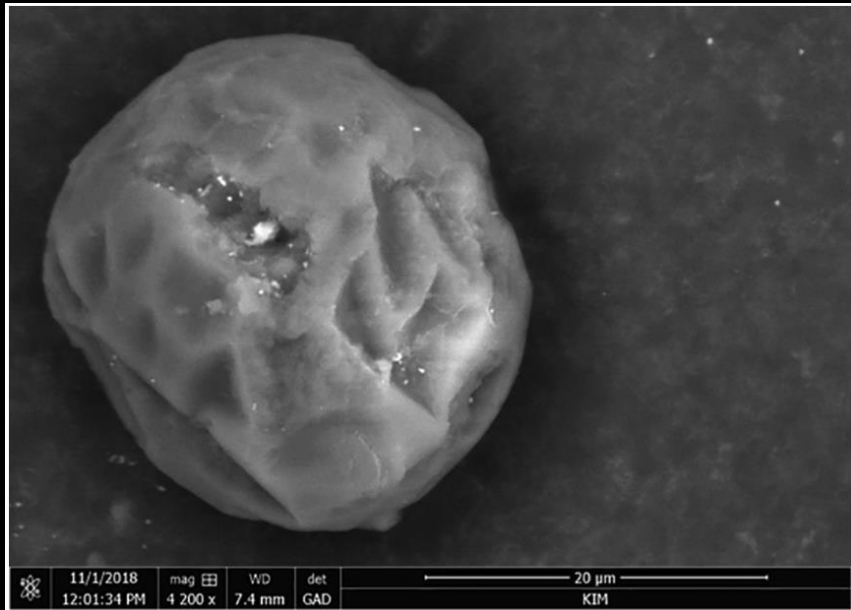
Zasada działania:

Umieszcza się w mikrokapsułkach monomer oraz związek katalityczny inicjujący w wypadku uszkodzenia reakcję polimeryzacji i powstawanie polimeru uzupełniającego ubytek materiału.

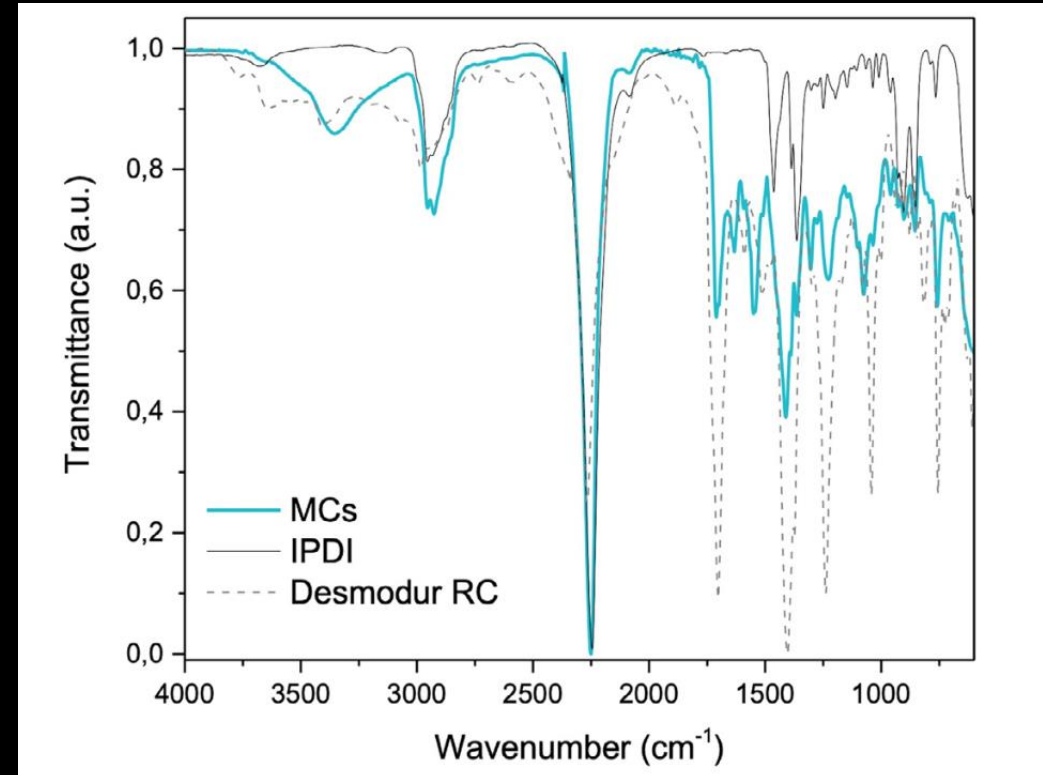
W chwili uszkodzenia mechanizm samonaprawy obejmuje pęknięcie otoczki mikrokapsułki, uwolnienie, a następnie polimeryzację środka naprawczego w obszarze uszkodzenia. Samonaprawa jest możliwa tylko raz na danym obszarze materiału.



MIKROKAPSUŁKI



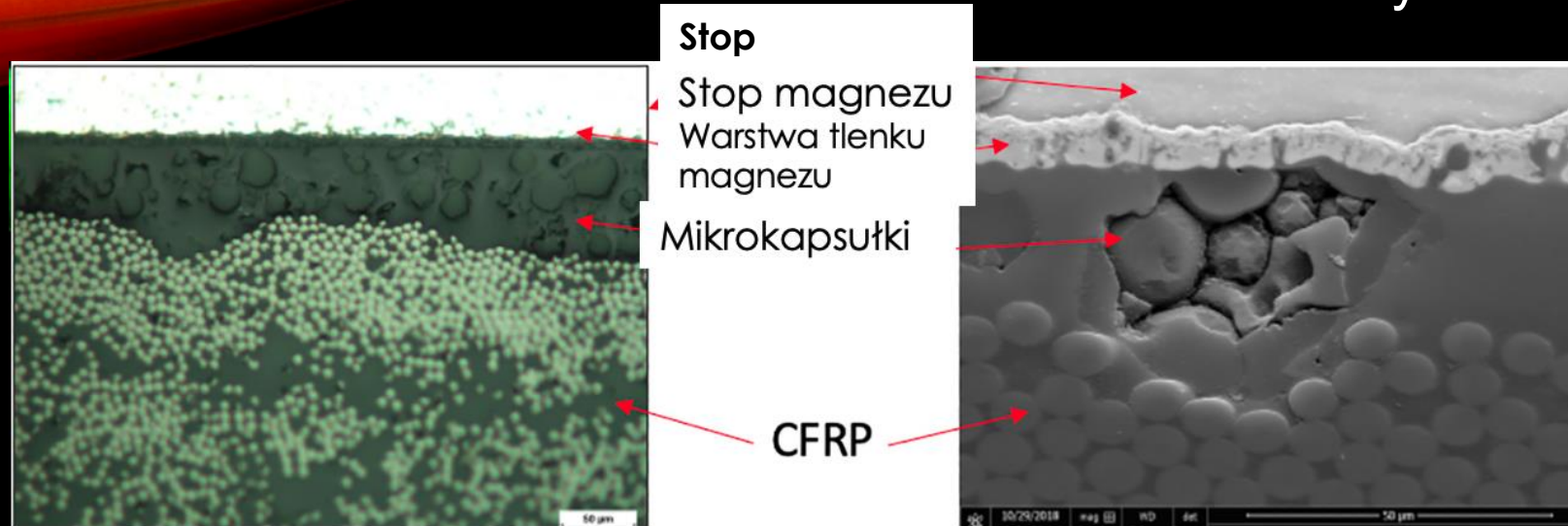
Mikrokapsułka Poliurethanowa PU
z isophoronem diisocyanatu IPDI
Grubość ścianki od 10-100μm



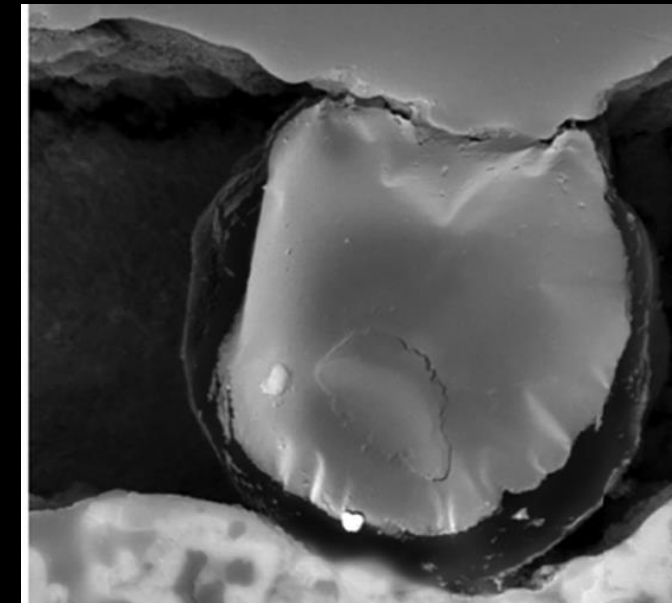
Badanie FTIR mikrokapsułki- mówiące o tym
czy znajduje się środek wypełniający
mikrokapsułkę



Laminaty FML z mikrokapsułkami

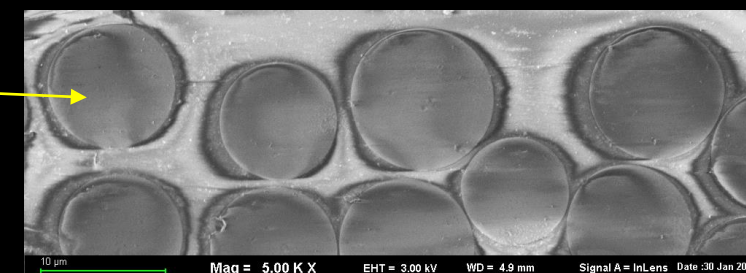
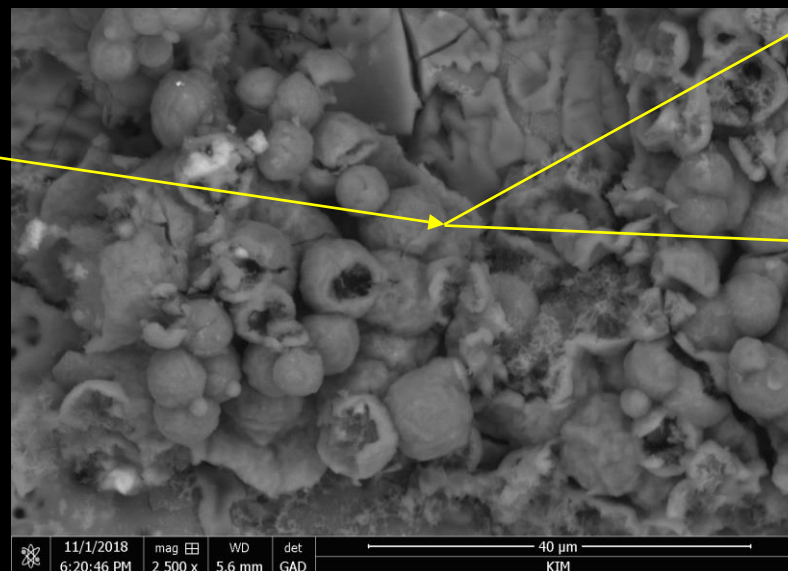
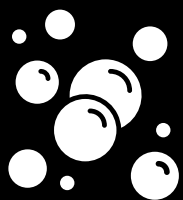
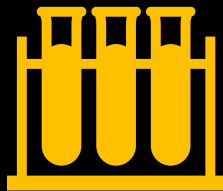
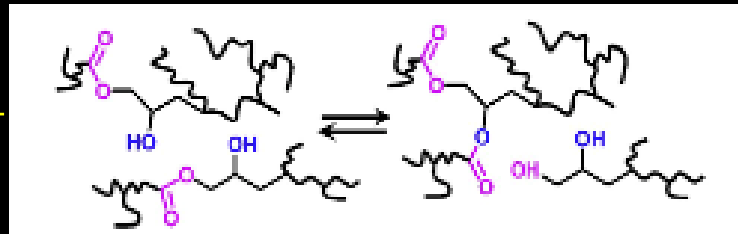


Laminaty typu FML (ang. Fiber Metal Laminates)
Zawierające mikrokapsułki
W momencie pojawiającego się zniszczenia pomiędzy
warstwą stopu metalu nieżelaznego, a warstwą
polimerową następuje uwolnienie substancji





NOWE PODEJŚCIE DO ZASTOSOWANIA TO MIKROKAPSUŁKI PRZYJAZNE DLA ŚRODOWISKA





Naukowcy z Cambridge połączyli funkcje polimerów w jeden inteligentny materiał przypominający **żywą tkankę, bo ma zdolność poruszania, pamięci ruchu i sensoryczności.**

Jest materiał inteligentny mający dwie różne funkcje:

1. jonowo aktywny polimer (i-EAP), który zgina się i pęcznieje pod przyłożonym napięciem (funkcjonalność wykorzystywana często przez miękką robotykę),
2. polimer z pamięcią kształtu (SMP) przyrównywany w swojej funkcjonalności do pamięci mięśnia.





Pamiętając Terminatora 2, gdzie tkanka pokrywająca „ciało” potrafiła się rekonstruować pomimo dużych uszkodzeń? Niedługo może to nie być fikcją. Naukowcy opracowali nową grupę materiałów, które mogą same się naprawiać i mają pamięć kształtu.

Poprawiając skład chemiczny polimeru, stworzono całą rodzinę materiałów syntetycznych o różnej teksturze, od ultramiękkich po bardzo sztywne. W powietrzu lub pod wodą, zastosowanie w stworzeniu platform dla pojazdów powietrznych czy samonaprawiających się skrzydeł samolotu.



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 ŚŁADU PO KULI

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



SAMOLECZĄCE SIĘ MIKROBOTY





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,
- <https://whatsnext.pl/naukowcy-opracowali-samonaprawiajacy-sie-material-do-drukarek-3d/> 2009
- <https://hitech.studentnews.pl/s/3911/76450-Nowe-technologie/4064845-Nowe-materialy-polimerowe-ktore-same-sie-naprawiaja.htm>
- <https://www.rynekfarb.pl/materialy-samonaprawiajace-sie-trzy-trendy/>
- <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Inteligencja-nie-tylko-wsrod-ludzi-15732>
- Monika Ostapiuk, Mónica V. Loureiro, Jarosław Bieniaś, Ana Clara Lopes Marques Interlaminar shear strength study of Mg and carbon fibre-based hybrid laminates with self-healing microcapsules, Composite Structures.- 2021, vol. 255, s. 1-32

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ !!!

SAMONAPRAWIAJĄCE SIĘ MATERIAŁY INŻYNIERSKIE

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

