

УДК 678.8

А.С. Колобков<sup>1</sup>, С.С. Малаховский<sup>1</sup>**САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-47-54

*Рассмотрены методы модификации полимерных композиций для повышения их ударо- и трещиностойкости с преобладанием модификации с помощью капсулированных агентов и соединений, способных вступать в реакцию Дильса–Альдера. Описаны подходы, повышающие ресурс и работоспособность полимерных композиционных материалов на основе реактопластов, содержащих лечащие агенты, раскрывающиеся при росте трещины или при иных повреждениях в отвержденной полимерной матрице, а также обратимых саморегулирующихся химических связях в реакциях Дильса–Альдера.*

**Ключевые слова:** самозалечивающиеся композиционные материалы, микрокапсулирование, самовосстановление, лечащие агенты, ударо- и трещиностойкость, реакция Дильса–Альдера.

A.S. Kolobkov<sup>1</sup>, S.S. Malakhovskiy<sup>1</sup>**SELF-HEALING COMPOSITE MATERIALS (review)**

*Examined methods of modification polymer matrix for increasing their impact and crack resistance with domination modification via encapsulated agents and compounds, that able to react in Diels–Alder reaction. Described approaches for increasing service life and efficiency thermoset composite materials, containing healing agents and releasing through growth the crack or another damages in cured polymer matrix and reversible self-regulation chemical bonds in Diels–Alder reaction.*

**Keywords:** self-healing composite materials, microencapsulation, self-healing, healing agents, impact and crack resistance, Diels–Alder reaction.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Одним из уязвимых мест для полимерных композиционных материалов (ПКМ) является полимерная матрица, поскольку именно в ней образуются трещины при нагрузках на протяжении срока эксплуатации изделия. Такие образования повреждений происходят на микроуровне и не видны невооруженным глазом, а значит их восстановление затруднено.

Диссипативные свойства полимерной матрицы можно регулировать посредством модификации химического строения и микроструктуры полимерной композиции, введением в олигомерную систему различных модификаторов, таких как термопласты, эластомеры и наномодификаторы, что позволяет повысить сопротивляемость к ударным нагрузкам и трещиностойкость [1–5], однако данный подход не обеспечивает залечивания микроповреждений.

В дополнение к этим методам, повышающим износ ПКМ вводят компоненты для самозалечивания. Применение таких компонентов может увеличить продолжительность эксплуатации изделия с ограничением вмешательства извне. Некоторые

самовосстанавливающиеся композиционные материалы способны автоматически регенерировать свою структуру и уменьшать размеры микротрещин. Данный подход вызывает все больший интерес с начала 2000-х годов – в частности, для авиастроения.

Это связано с тем, что любой материал имеет определенный ресурс, даже самый прочный, и, как правило, изделие из такого материала стоит достаточно дорого, в связи с этим всегда возникает закономерный вопрос – можно ли отремонтировать изделие и восстановить основные характеристики материала. Причем такое восстановление желательно проводить достаточно быстро и с минимальным набором оборудования и материалов, а в идеальном случае – автоматически.

Так, лучшее восстановление материалов происходит в природе у живых организмов, поэтому идеальным решением для описанной проблемы будет материал, который сможет после повреждений возвращаться в практически исходное состояние с сопоставимыми характеристиками.

В настоящее время уже разработаны различные подходы к восстановлению поврежденной полимерной матрицы и ПКМ внутри материала, о чем свидетельствует достаточно большой объем научной литературы, представленной в работе [6]. Но при этом необходимо понимание того, какой способ восстановления материала обладает лучшими показателями и позволяет получать лучшие результаты при соизмеримых затратах.

Важно также и то, при каких условиях возможно проведение процесса самозалечивания, так как изделия из ПКМ могут иметь достаточно большие габариты или находиться в составе какой-либо неразборной конструкции. Все это будет накладывать ограничения при выборе самозалечивающихся материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [7].

### Классификация самозалечивающихся систем

Основываясь на общем механизме восстановления, самозалечивающиеся системы можно поделить на две большие группы – внешнюю и внутреннюю. Главное различие для самовосстановления между этими двумя типами материалов заключается в химической природе данного механизма.

*Внешнее* самозалечивание происходит под действием внедренных лечащих агентов, как правило, это термопласты или реактопласты в виде закрытых капсул, открывающихся при формировании трещины.

*Внутренний* саморемонт материала основан на нековалентных и ковалентных химических связях – например, к нековалентным химическим связям относят  $\pi$ - $\pi$ -связь. Наибольший интерес представляет так называемая реакция Дильса–Альдера. При таком механизме происходит обратимое образование связей, а значит – частичное восстановление структуры материала. Повторное образование химических сшивок протекает под действием внешних условий: изменение pH; воздействие света, температуры, давления или кислорода.

Другая форма классификации самозалечивающихся материалов, которую можно встретить в научной литературе, – это деление на автономные и неавтономные системы. К *автономным* системам относится капсулирование, где специальные агенты автоматически высвобождаются в ответ на повреждение материала. В *неавтономных* системах необходимо сообщение энергии извне посредством нагрева (для участвующих ковалентных (реакция Дильса–Альдера) и водородных связей) или ультрафиолетового излучения [8].

### Самозалечивающиеся материалы с микрокапсулами

По аналогии с полимерными матрицами, содержащими микрочастицы термопластичного полимера, разработан способ получения полимерных связующих, содержащих микрокапсулы с веществом, выполняющим роль лечащего агента при разрушении микрокапсулы.

Капсулирование лечащих агентов может применяться не только в индустрии ПКМ, но и для защитных покрытий металлов, где верхний слой, состоящий из волокон, действует так же, как и лечебные капсулы в полимерной матрице [9].

В данном случае самозалечивание происходит следующим образом: при повреждении на пути роста трещин микрогранулы с лечащим агентом раскрываются, при этом происходит заполнение начавшей расти трещины и разрушение останавливается. Внешнее восстановление материала происходит за счет специальных самозалечивающихся агентов, введенных в полимерную матрицу [10], которые инкапсулируются и диспергируются в матричной среде. При повреждении капсулы разрываются, высвобождая их содержимое в поврежденную область изделия.

Так, в работе [11] задействованы микрокапсулы, наполненные поли(бета-аминоэфиром) в растворителе этилфенилацетате, который придает устойчивость к высоким температурам – до 180°C при отверждении. Микрокапсулы покрывали тонким слоем полидопамина и вводили в эпоксидную матрицу. Авторы работы [11] добились увеличения прочности на разрыв первичной трещины на 26% в образце с микрокапсулами (содержание 5% (по массе)) по сравнению с эталонным образцом, не содержащим лечащих агентов. Восстановление вязкости разрушения до 67% достигнуто благодаря нагреву контрольного образца до 180°C и выдержки в течение 1 ч. При нагреве контрольного образца до 130°C эффект самовосстановления не был реализован. Добавим, что самозалечивающаяся функция ограничена количеством встроенного агента, при этом процесс восстановления возможно провести только один раз. Необходимо также отметить другой недостаток – образование пустот после раскрытия капсул в матрице, что негативно влияет на дальнейшую эксплуатацию материала.

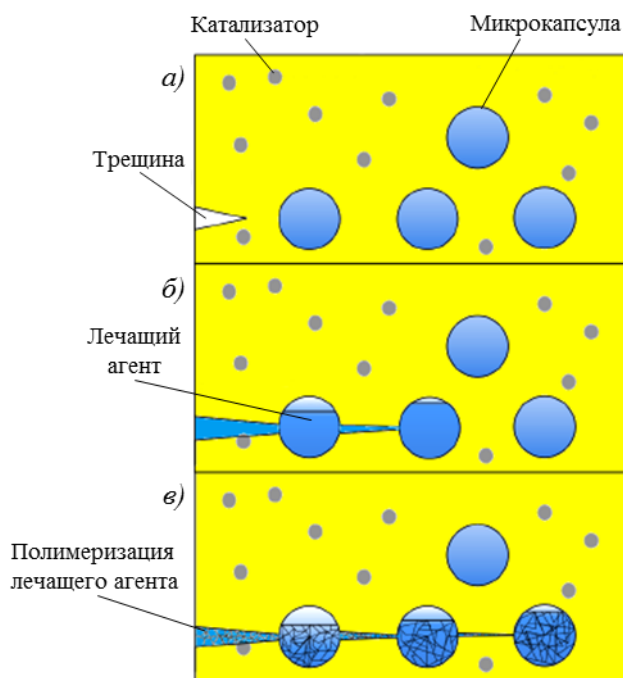


Рис. 1. Процесс заживления магистральной трещины:  
*а* – инициирование трещины; *б* – высвобождение лечащего агента; *в* – отверждение

Для лучшего понимания механизма самовосстанавливающихся систем следует рассмотреть рост трещины в отвержденных связующих и последующее ее заживление в матрице (рис. 1) [6]. В случае с использованием инкапсулированных агентов возможны три стадии процесса: инициирование трещины (начало роста), высвобождение лечаше-го агента и его отверждение с помощью катализатора. На первой стадии процесса происходит зарождение трещины в полимерной матрице и дальнейший ее рост. Далее магистральная трещина разрывает две микрокапсулы и освобождает лечаший агент в плоскость повреждения. Поскольку в системе находится катализатор, то заживляющий мономер непосредственно реагирует с последним в поврежденной области. Происходит химическое взаимодействие между освободившимся мономером и диспергированным катализатором. Прореагировавший лечаший агент восстанавливает повреждения – рост трещины прекращается и преждевременное разрушение замедляется [6].

В случае модификации каучуками (эластомерами) в процессе распространения трещины наблюдается иная картина. Коэффициент интенсивности приложенного напряжения в вершине трещины снижается при подходе трещины к пластической зоне каучука. Частицы каучука увеличивают размер пластической зоны перед вершиной трещины и тем самым повышают ударную прочность [12]. Однако, в отличие от лечаших агентов, каучук способен заставить магистральную трещину разветвляться на множество вторичных трещин (рис. 2). Введение лечаших капсул в матрицу позволяет устранить те недостатки, которые возможны при модификации эластомерами.

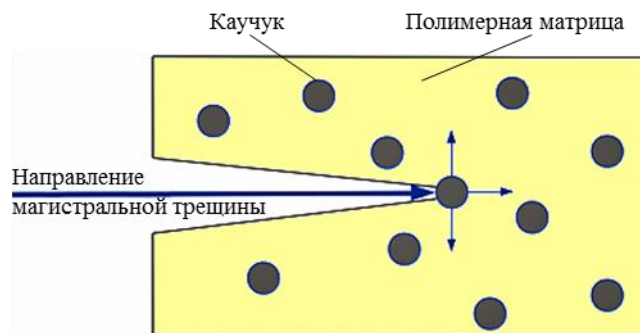


Рис. 2. Направление и разветвление трещины в полимерной матрице

Кроме капсул с лечашим агентом также разработаны полимерные нановолокна, которые содержат внутри лечашие компоненты и таким образом способствуют залечиванию поврежденной матрицы [13].

### Самозалечивающиеся полимеры с водородными связями

Большое количество исследований ведется в области создания полимерных материалов со способностью восстанавливаться после повреждений не только таких, как расслоение, но и разрыв. При исследовании и разработке подобных материалов акцент делается на акриловых сополимерах.

Так, авторы работы [14] описывают синтезированные акриловые сополимеры с введенными углеродными нанотрубками. Введение наномодификаторов позволяет увеличить модуль упругости и прочность сополимера, что подтверждается механическими испытаниями:

Показатель	Без модификатора	Наполненный сополимер
Прочность при растяжении, кПа	60	364
Модуль упругости, кПа	1	12,5

Затем проводятся наглядные эксперименты, при которых целые куски образцов разрезаются пополам и через 3 мин при плотном соприкосновении восстанавливают целостность. Этот восстановившийся образец материала демонстрирует прочность при растяжении 360,4 кПа, что сопоставимо с исходным состоянием и составляет 98,9% от исходной прочности.

Механизм самозалечивания обусловлен водородными связями (рис. 3) [15], которые приводят к взаимодействию макромолекул сополимера и способствуют восстановлению полимерной матрицы. Как показано в экспериментах этот процесс происходит даже при значительных повреждениях.

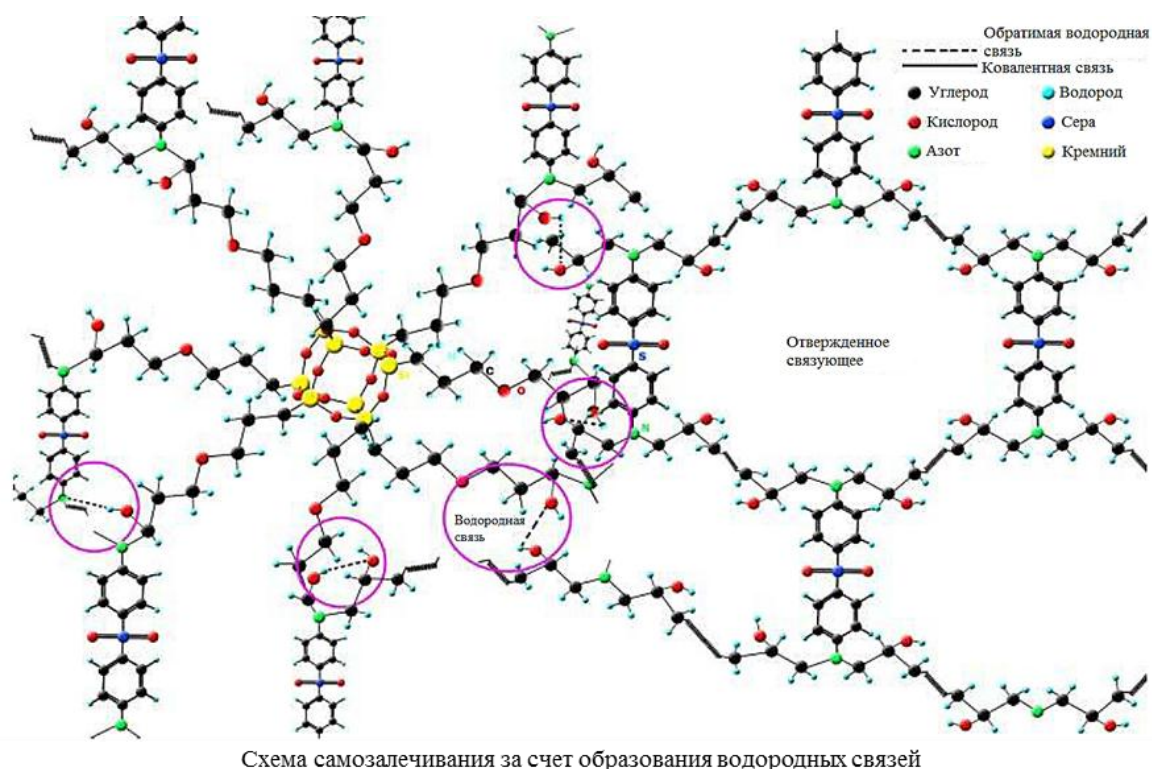


Рис. 3. Схема взаимодействия водородных связей

Однако представленные материалы, как правило, имеют достаточно низкую температуру стеклования, низкие прочность и модуль упругости, что не позволяет применять их при создании конструкционных ПКМ.

### Самозалечивающиеся материалы с термопластами

Самым простым способом получения самозалечивающегося ПКМ является введение в полимерную матрицу термопласта, который находится внутри полимерной матрицы в виде отдельной фазы и при необходимости, т. е. при внешнем воздействии, залечивает внутренние повреждения. Предполагается, что термопласт при плавлении будет заполнять образовавшиеся микрополости.

Авторы статьи [16] на примере сополимера полиэфира, полученного из винил-7,7-диметилпиктанида, дивинилбензена и сополимера бутадиена с добавлением термопласта на основе терефталевой, изофталевой кислот и 1,4-бутандиола, показывают осуществление данного механизма самозалечивания. Получающийся термопластичный полимер диспергируется, а затем при нагреве диффундирует в микротрещины и залечивает матрицу. Авторы работы [17] показывают работоспособность такого подхода, при этом

они используют в качестве термопластичного лечащего агента сополимеры метилакрилата. Принципиальная схема работы механизма залечивания с помощью термопластичных лечащих агентов представлена на рис. 4 [16].

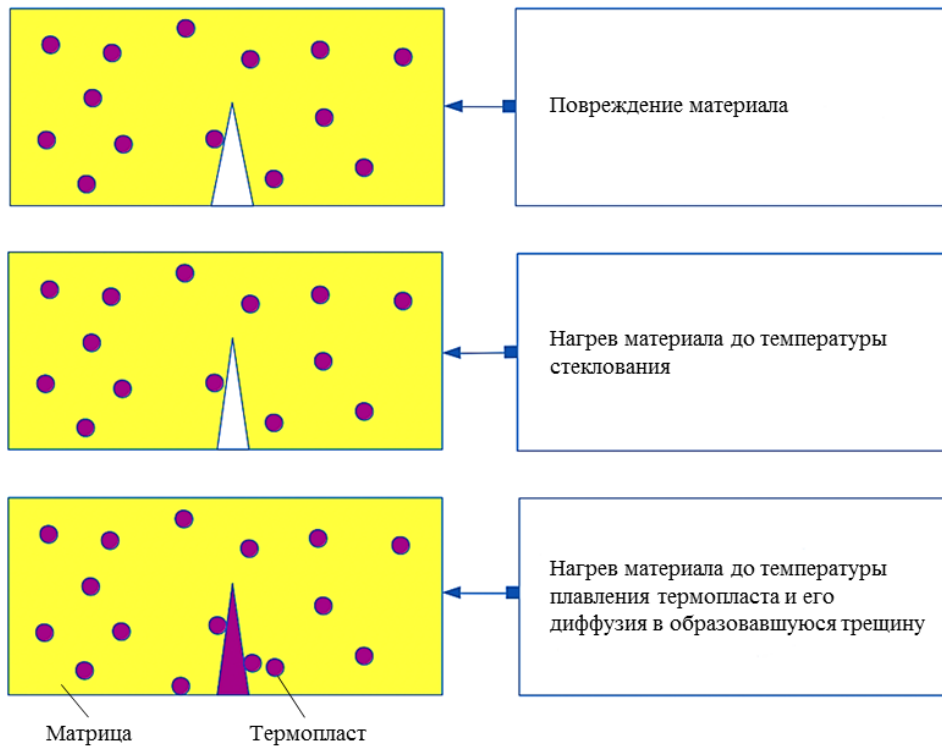


Рис. 4. Схема работы термопластичных лечащих компонентов

Данный способ выглядит простым для реализации, однако возникает много вопросов, связанных с созданием полимерной матрицы и процессом самозалечивания. Поскольку при самозалечивании движущей силой может быть и поверхностное натяжение, и сила тяжести, а так как частицы полимера уже находятся в объеме полимерной матрицы и создать избыточное давление будет проблематично, то процесс самозалечивания будет обусловлен в первую очередь диффузией, что для высокомолекулярных материалов является энергозатратным и продолжительным процессом. Но при данном способе нет необходимости контролировать полноту протекания реакции и лечащие агенты не будут иметь срока годности.

#### Самозалечивающиеся материалы на основе реакции Дильса–Альдера

Достаточно интересным механизмом самозалечивания является возможность использования обратимой реакции Дильса–Альдера, так как на нее компоненты не расходуются и, таким образом, предположительно процесс самозалечивания может быть проведен многократно. Другим преимуществом данного способа является отсутствие пустот, как при залечивании дефектов с помощью микрокапсул. Схема протекания обратимой реакции Дильса–Альдера представлена на рис. 5 [18].

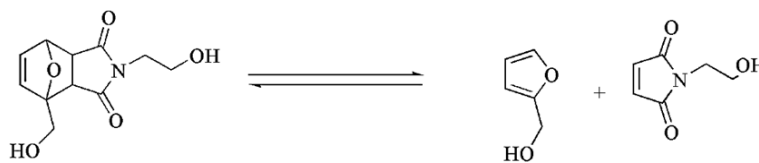


Рис. 5. Механизм протекания реакции Дильса–Альдера

В работе [19] приводится описание получения полимерной матрицы, содержащей функциональные группы, обеспечивающие протекание обратимой реакции Дильса–Альдера, однако авторы не указывают точного механизма образования новых связей в полученном сополимере. При этом приведенный для наглядности тест по самозалечиванию материала указывает на положительный результат, так как непрозрачный образец стеклопластика, в котором произошла деламинация, после восстановления вновь становится прозрачным. К сожалению, каких-либо физико-механических характеристик в работе [19] не приведено, но представлены данные по ИК-спектру полученного полимера, по результатам изучения которого можно сделать предположение о приблизительном составе полученного материала.

Авторами работы [18] приведено описание получения углепластика с применением полимерной матрицы, способной к самозалечиванию. Описано также проведение механических испытаний и влияние залечивания на механические характеристики образцов в сравнении с исходным состоянием. По полученным результатам сделано заключение о том, что свойства восстановленного материала сохраняются на уровне 85–96%.

В другой работе [20] приводят в качестве примера циклоприсоединение 1,1,1-трициннамоилоксиметил этана (ТЦЭ), в котором ненасыщенные молекулы объединяются и вновь образуют кольцо под действием приложенного излучения. В процессе роста трещины связь «углерод–углерод» в циклобутановом кольце разрушается и образуются циннамоильные группы. Затем под действием УФ-излучения (280 нм) происходит циклоприсоединение. Часть молекулы, а именно кольцо циклобутана, восстанавливается.

Данный подход позволит проводить восстановление ПКМ неоднократно и не допускать образования пустот, как если бы это были микрокапсулы с лечащим агентом. При этом для протекания реакции Дильса–Альдера, как показано ранее, необходимо подведение энергии – как правило, тепловой.

### Заключения

На основе рассмотренного материала можно заключить, что каждый механизм самозалечивания имеет ряд уникальных особенностей – как при создании полимерной матрицы, так и при иницировании самозалечивания. Поэтому необходимо понимание того, как эксплуатируется изделие, для которого будет выбираться механизм самозалечивания. Так, если при эксплуатации необходимо устранить начальное расслоение ПКМ и есть возможность использовать оборудование для нагрева, то в данном случае применение полимерной матрицы, обеспечивающей протекание реакции Дильса–Альдера, будет вполне обосновано.

В другом случае при создании изделий, которые при возникновении дефектов не могут быть отремонтированы в короткие сроки, но должны удовлетворять предъявляемым требованиям, можно рассмотреть применение полимерных матриц с инкапсулированными лечащими агентами, что поможет сохранить прочностные показатели ПКМ на необходимом уровне.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
2. Железняк В.Г., Чурсова Л.В., Григорьев М.М., Косарина Е.И. Исследование повышения сопротивляемости ударным нагрузкам полицианурата с модификатором на основе линейных термостойких полимеров // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 26–28.

3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
4. Акатенков Р.В., Кондрашов С.В., Фокин А.С., Мараховский П.С. Особенности формирования полимерных сеток при отверждении эпоксидных олигомеров с функционализированными нанотрубками // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 31–37.
5. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. I. Создание полимерных материалов с дополнительными механизмами диссипации механической энергии при низких температурах // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-50-55.
6. Das R., Melchior C., Karumbaiah K.M. Self-healing composites for aerospace applications // Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering. Elsevier, 2016. P. 333–364.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Benight S.J., Wang C., Tok J., Bao Z. Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin // Progress in Polymer Science. 2013. Vol. 38. P. 1961–1977.
9. Doan T.Q., Leslie S., Kim S.Y. et al. Characterization of core-shell microstructure and self-healing performance of electrospun fiber coatings // Polymer. 2016. Vol. 107. P. 1–42.
10. Thakur V.K., Kessler M.R. Self-healing polymer nanocomposite materials: a review // Polymer. 2015. Vol. 69. P. 369–383.
11. Jones A.R., Watkins C.A., White S.R., Sottos N.R. Self-healing thermoplastic-toughened epoxy // Polymer. 2015. Vol. 74. P. 254–260.
12. Упрочнение эпоксидных смол каучуком [Электронный ресурс]. URL: <http://stilin.ru/polimernye-smesi/449-uprochnenie-epoksidnyh-smol-kauchukom.html> (дата обращения: 28.10.2018).
13. Neisianya R.E., Leeb J.K.Y., Khorasania S.N. et al. Facile strategy toward fabrication of highly responsive self-healing carbon/epoxy composites via incorporation of healing agents encapsulated in poly(methylmethacrylate) nanofiber shell // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. Vol. 59. 456–466.
14. Rehman H.U., Chen Y., Guo Y. et al. Stretchable, strong and self-healing hydrogel by oxidized CNT-polymer composite, Self-healing polymer nanocomposite materials: a review // Composites: Part A. 2016. Vol. 90. P. 250–260.
15. Guadagno L., Naddeo C., Raimondo M. et al. Development of Self-Healing Multifunctional Materials // Composites: Part B. 2017. Vol. 128. P. 30–38.
16. Champagne J., Su-Seng Pang, Guoqiang Li. Effect of Confinement Level and Local Heating on Healing Efficiency of Self-healing Particulate Composites // Composites: Part B. 2016. Vol. 97. P. 344–352.
17. Lee J., Bhattacharyya D., Zhang M.Q., Yuan Y.C. Mechanical properties of mendable composites containing self-healing thermoplastic agents // Composites: Part B. 2014. Vol. 62. P. 10–18.
18. Turkenburg D.H., Fischer H.R. Diels-Alder based, thermo-reversible cross-linked epoxies for use in self-healing composites // Polymer. 2015. Vol. 79. P. 187–194.
19. Heo Y., Sodano H.A. Thermally Responsive Self-Healing Composites with Continuous Carbon Fiber Reinforcement // Composites Science and Technology. 2015. Vol. 118. P. 244–250.
20. Scheiner M., Dickens T.J., Okoli O. Progress towards self-healing polymers for composite structural applications // Polymer. 2015. Vol. 83. P. 260–282.