

# CHYTRÉ MATERIÁLY BY SE MĚLY LÉČIT SAMY

## SMART MATERIALS WOULD HEAL THEMSELVES

Kunz, J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Katedra materiálů, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze,  
Trojanova 13, 120 00 Praha 2, Česká Republika  
E-mail: jiri.kunz@fjfi.cvut.cz

### ABSTRAKT

*Při léčení některých nemocí a úrazů pacientů se ve stále rostoucí míře používají moderní materiály a technologické postupy, vyvinuté původně pro průmyslové účely. Příkladem mohou být kloubní endoprotézy, zubní implantáty, umělé srdeční chlopně, cévy, pokožky apod. K přenosu informací však dochází i v opačném směru, tj. z živé přírody do části světa utvářené člověkem. V materiálovém inženýrství jde o využívání poznatků, získaných při léčení živých pacientů, při „uzdravování“ materiálů používaných v průmyslové praxi. Hlavní úsilí je věnováno zastavování růstu či zacelování trhlin, jejichž přítomnost negativně ovlivňuje bezpečnost a životnost konstrukcí. Jde např. o části staveb (budov, mostů apod.), kritická místa draků letadel, speciální okna apod. Analogické „uzdravovací“ postupy se používají i při nápravě povrchových vad, např. při obnově antikoročních vrstev, opravě drobných závad na laku karoserie automobilů apod. Aplikace některých z těchto léčebných postupů je však podmíněna vnějším zásahem člověka. Moderním a velmi perspektivním trendem v oblasti „smart materials“ je vývoj autonomních uzdravovacích postupů, které v okamžiku poruchy žádný bezprostřední vnější lidský zásah nevyžadují. Vývoji materiálů s těmito samouzdravovacími schopnostmi („self-healing materials“) je v posledních letech věnována značná pozornost.*

### 1. ÚVOD

Přítomnost trhlin v konstrukčních komponentách obecně degraduje užité jejich vlastnosti, neboť snižuje jejich únosnost, životnost a může ohrozit bezpečnost a spolehlivost jejich provozu. Vznik a šíření trhlin však není možné v celé řadě průmyslových odvětví z technicko-ekonomických důvodů zcela eliminovat. Jednou z možností, jak se s touto objektivní skutečností vyrovnat, je použití konstrukčních filosofí typu „damage tolerant“ či „fail-safe“, jejichž obecnou podstatou je implementace existence trhlin do procesu optimalizace výběru vhodného materiálu, dimenzování konstrukčních částí, odhadu jejich životnosti, plánování diagnostických kontrol apod. [1]. Další možností je aktivní zásah, který by umožnil alespoň částečný návrat do stavu před vznikem těchto trhlin. Tento zásah je svým charakterem obdobný léčebným procesům, používaným v případě úrazu či nemoci živých pacientů. Stejně jako v medicíně je možno k léčení indikovaných problémů přistupovat až ex-post, přímým vnějším zásahem člověka, nebo je možno s výskytem dané „nemoci“ a priori počítat a pokusit se o léčbu preventivní. Analogií očkování, podávání zdrojů vitamínů a minerálů apod. je u průmyslových materiálů speciální úprava jejich složení a struktury. Touto úpravou mohou i neživé materiály získat schopnost samouzdravování [2].

## 2. SAMOLÉČÍCÍ SE POLYMERNÍ A JINÉ MATERIÁLY

### 2.1 Složení materiálů a systém samouzdravování

Polymery mají mezi materiály se samouzdravovacími schopnostmi nejvýznamnější postavení. Jejich použití by mělo přispět ke zvýšení spolehlivosti a prodloužení životnosti komponent, vyrobených z kompozitních materiálů a vystavených za provozu časově proměnnému zatěžování a tedy degradačním účinkům únavy materiálů. Praktická aplikace se předpokládá např. u kompozitních částí draků či motorů letadel. Únavové trhliny často vznikají v místech, ve kterých je obtížně realizovatelná jak defektoskopická kontrola, tak i případná oprava. Problém nepřístupnosti místa poškozeného únavovou a s tím vznikajících velkých problémů s opravou je aktuální např. u kosmických sond, lékařských přístrojů implantovaných v lidském těle apod.

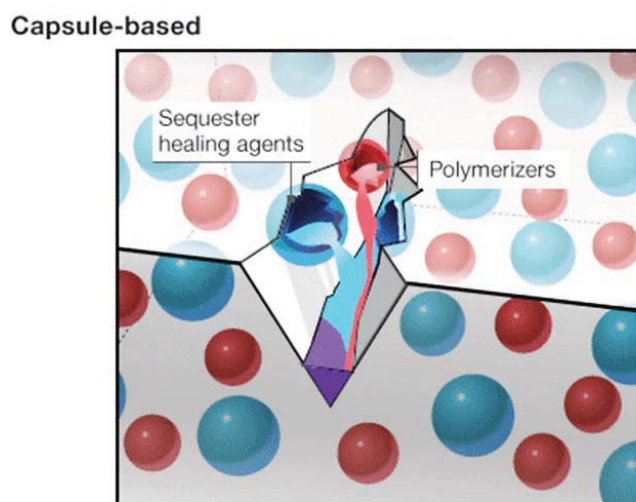
Samouzdravovací polymerní materiál se obvykle skládá ze tří složek, kterými jsou základní matrice, vhodný léčebný prostředek a katalyzátor, kterým se spouští léčebný proces. Obecnou podstatou uzdravovacího procesu je průnik tekuté léčebné složky na čelo trhliny, kde díky působení katalyzátoru dojde k její polymerizaci. Postupně tuhne látka zaplní prostor mezi oběma lícemi trhliny, otupí její čelo a tím výrazně sníží riziko jejího dalšího šíření, tj. více či méně ji deaktivuje.

Přítomnost léčiva a katalyzátoru v matrici bývá realizována třemi způsoby:

- léčivo a katalyzátor jsou v základní matrici rozptýlené ve formě kapslí,
- základní matrice je protkána dvěma systémy kanálků (obdobou cév), naplněnými léčivem a katalytickou složkou,
- využití reversibilního charakteru chemických vazeb mezi složkami vlastní matrice, tj. inherentních vlastností struktury materiálu.

### 2.2 Systém kapslí s léčebnou a katalytickou složkou

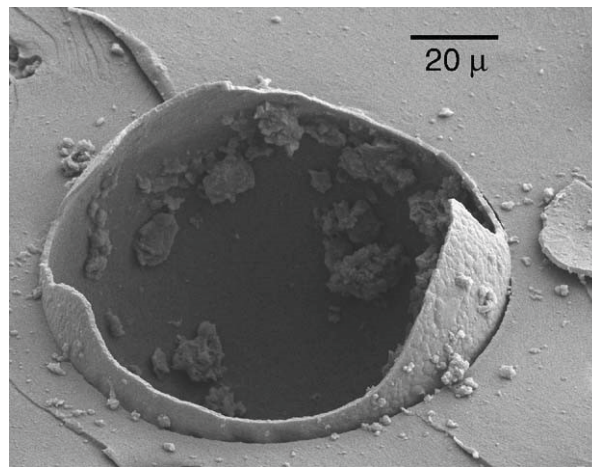
Podstata tohoto systému je zřejmá z obr. 1. Trhlina šířící se matricí naruší obal kapslí (viz obr. 2), obsahujících tekuté léčebné chemické činidlo, kterým je např. dicyclopentadien. To zaplňuje prostor mezi lícemi trhliny, kde díky působení katalyzátoru polymerizuje.



Source: Janet Sinn-Hanlon, Scott White, Ben Blaiszik .

Obr. 1. Systém kapslí, obsahujících léčebný prostředek a katalyzátor [3].

Základními parametry tohoto systému jsou kromě chemického složení léčiva a katalyzátoru zejména váhový a objemový podíl těchto složek v matrici (řádově 0,01), velikost kapslí (řádově 0,1  $\mu\text{m}$  až 100  $\mu\text{m}$ ), tloušťka jejich stěn, teplota, při které dochází k léčení, apod. [4].



Obr. 2. Detail porušené mikrokapsle z močovinoformaldehydové pryskyřice (Kaurit-S) na lomu epoxidové matrice (foto: Michael Kessler, University of Illinois [5]).

Účinnost léčení lze charakterizovat např. poměrem

$$\eta = \frac{K_{Ic,uzdrav}}{K_{Ic,p\u00fadvod}}$$

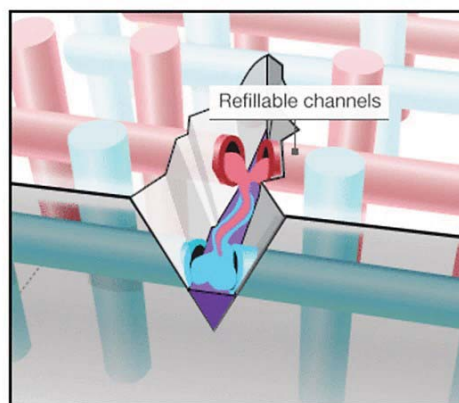
kde  $K_{Ic,p\u00fadvod}$  a  $K_{Ic,uzdrav}$  označuje lomovou houževnatost materiálu v původním, resp. uzdraveném stavu. Např. v práci [6] autoři uvádějí hodnotu  $\eta = 0,95$ .

Použití tohoto systému se např. uvažuje u ložisek leteckých motorů [7].

### 2.3 Cévní systém rozvodu léčebné a katalytické složky

Podstata tohoto systému je zřejmá z obr. 3. Kanálky, které zprostředkovávají dopravu léčiva a katalyzátoru mezi líce trhliny, lze v případě potřeby těmito látkami doplňovat. Tyto kanálky mohou být v matrici dle potřeby uspořádány buď v jednom směru, nebo ve více směrech.

Vascular

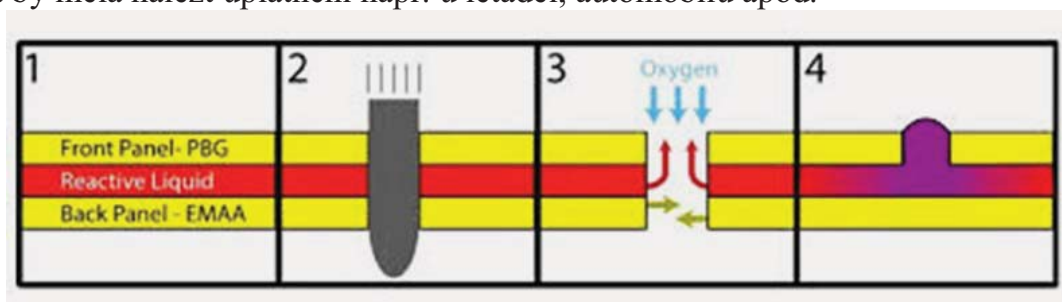


Source: Janet Sinn-Hanlon, Scott White, Ben Blaiszik

Obr. 3. Cévní systém, zajišťující dopravu léčebného prostředku a katalyzátoru kanálky [3].

Speciální variantou tohoto systému je náhrada kanálku prostorem mezi dvěma pevnými panely – viz obr. 4. Tato střední vrstva je tvořena léčebným prostředkem,

kterým je v tomto případě tekutá pryskyřice (thiol-ene-trialkylborane). Tento systém byl vyvinut pro speciální okna. Žádný katalyzátor v tomto případě není třeba – pryskyřice v místě otvoru po průniku projektilu reaguje se vzdušným kyslíkem, čímž dojde během několika sekund k její polymerizaci a tím k zacelení otvoru [8]. Tato okna by měla nalézt uplatnění např. u letadel, automobilů apod.

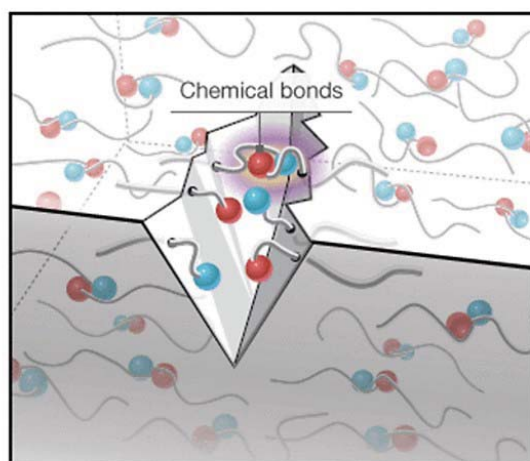


Obr. 4. Systém třívrstvého okna, schopného odolat průniku projektilu [8].

## 2.4 Systém využívající inherentní vlastnosti materiálu

Tento systém využívá reverzibilního charakteru určitých chemických vazeb mezi dvěma prvky, které jsou integrální součástí základního materiálu.

### Intrinsic



Source: Janet Sinn-Hanlon, Scott White, Ben Blaiszik

Obr. 5. Systém samouzdravování založený na kovalentní vazbě [3].

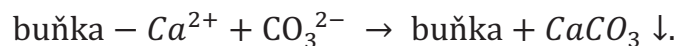
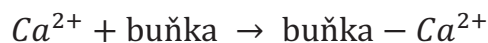
K autonomnímu uzdravovacímu procesu obdobného charakteru docházelo a dochází u antických staveb (obr. 6), při jejichž výstavbě byly jednotlivé kameny spojovány maltou, tvořenou směsí vápna a vulkanického popela. Trhlinou proniká do stavebního materiálu dešťová voda, ve které se vápno rozpouští. Vzniklý roztok zaplaví prostor mezi lícemi trhliny, voda se z něj vypařuje a trhlina se postupně zaceluje.

Proces samouzdravování betonu lze urychlit a zefektivnit pomocí tzv. biomineralizace [9],[10]. Do betonu se vloží kapsle obsahující mléčnan vápenatý a vhodný typ bakterií (*Bacillus pseudofirmus*, *Sporosarcina pasteurii*, *Bacillus pasteurii*, *Arthrobacter crystallopoietes*). Tyto bakterie jsou schopné v betonu pasivně přežít až 200 let. Svou roli začínají aktivně plnit až v případě výskytu trhliny - pronikne-li trhlinou k těmto bakteriím voda a vzduch, bakterie „procitnou“ a začnou metabolicky přeměňovat rozpustný mléčnan vápenatý na směs cukru, proteinu a hlavně nerozpustného uhličitanu vápenatého, který trhlinu zacelí.



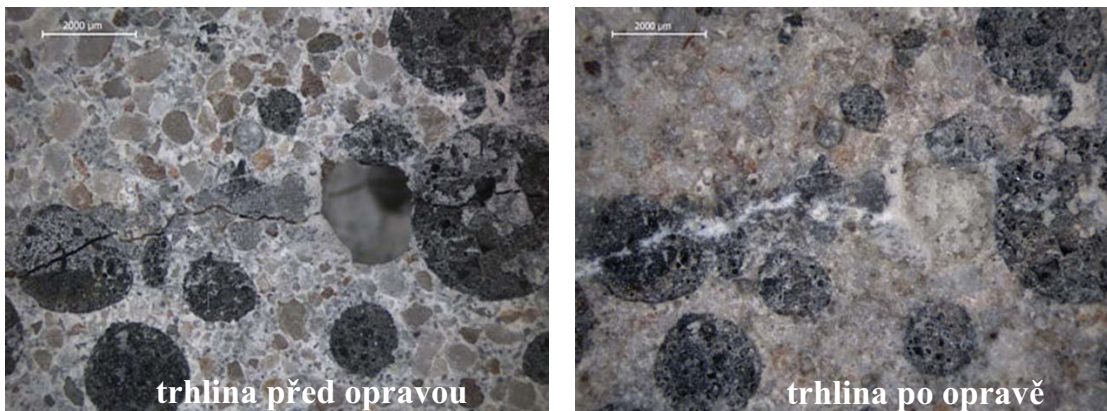
Obr. 6. Příklad klasické antické stavby (Colloseum, Řím, foto: autor)

Naznačená biochemická reakce probíhá tak, že záporně nabitý povrch buněk bakterií přitahuje na sebe z okolního prostředí kladně nabité ionty  $Ca^{2+}$ , jejichž zdrojem je mléčnan vápenatý. Celý proces lze schematicky popsat následovně:



Díky přítomnosti kyslíku v trhlinách, které se nacházejí v bezprostřední blízkosti ocelových výztuh v železobetonových konstrukcích, hrozí nebezpečí koroze, která by mohla vážně narušit jejich únosnost a bezpečnost. Bakterie však přispívají nejen k zacelení trhlin a zakrytí obnažené ocelové výztuže nově vytvořenou vrstvou vápence, ale snižují i riziko koroze, neboť při svých aktivitách kyslík spotřebovávají.

Ukázka výsledku léčení trhliny v betonu procesem biomineralizace je uveden na obr. 7, kde jsou uvedeny snímky místa s trhlinou před a po uzdravení.



Obr. 7. Trhlina v betonu a totéž místo po uzdravení technologií biomineralizace [9].

Nevýhodou uvedeného postupu je díky přítomnosti mléčnanu vápenatého poměrně vysoká cena betonu, upraveného naznačeným postupem, což při obvyklých značných objemech materiálu, použitého u rozsáhlejších staveb hraje významnou roli. Alternativním a levnějším řešením je pokrytí povrchu stavebních konstrukcí ochrannou vrstvou tvořenou matricí, která obsahuje pouze kapsle s bakteriemi. K aktivaci procesu biomineralizace v daném případě postačuje sluneční záření [11].

### 3. ZÁVĚR

V příspěvku je podán stručný přehled o současném stavu výzkumu materiálů se samouzdravovacími schopnostmi. Tyto materiály patří mezi tzv. „smart materials“ a mají i přes řadu problémů a nedořešených otázek velmi slibný potenciál uplatnění v celé řadě odvětví (stavební, letecký, automobilový průmysl, elektronika apod.). Svědčí o tom značná pozornost, která je těmto materiálům na celém světě věnována. Počet odborných příspěvků věnovaných tématice „self-healing materials“ začal v prvních letech 21. století prudce narůstat [12]. V současné době jsou na toto téma publikovány již stovky odborných prací ročně. V některých průmyslových odvětvích jde dosud pouze o základní výzkum v laboratorních podmínkách, v jiných (např. ve stavebnictví) však již dochází k úspěšné aplikaci získaných poznatků v reálné praxi [13]. Širší uplatnění samouzdravovacích materiálů v praxi zlepší užité vlastnosti a zvýší bezpečnost a životnost produktů, při jejichž výrobě budou použity. Sníží se náklady na opravy, diagnostické kontroly apod. Jde nepochybně o velmi perspektivní oblast materiálového inženýrství, jejíž význam neustále poroste.

### LITERATURA

- [1] KUNZ, J. *Aplikovaná lomová mechanika*. Praha: Česká technika-nakladatelství ČVUT, 2005. ISBN: 80-01-03306-6.
- [2] GHOSH, S.K. Ed. *Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2009. ISBN: 978-3-527-31829-2.
- [3] BLAISZIK B.J. et al, Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Matter. Res.*, 2010, Vol. 40, pp. 179-211. ISSN: 1531-7331.
- [4] BLAISZIK B.J., N.R. SOTTOS and S.R. WHITE, Nanocapsules for Self-Healing Materials. *Composites Science and Technology*, 2008, Vol. 68, pp. 978–986. ISSN: 0266-3538.
- [5] [http://autonomic.beckman.illinois.edu/images/gallery/capsule\\_broken\\_03.html](http://autonomic.beckman.illinois.edu/images/gallery/capsule_broken_03.html)
- [6] GUADAGNO, L. et al., Self-Healing Materials for Structural Applications. *Polymer Engineering & Science*, 2014, Vol. 54, pp. 777-784. ISSN: 1548-2634.
- [7] <http://www.airspacemag.com/flight-today/how-things-work-self-healing-airplanes-35558146/?no-i>
- [8] ZAVADA, S.R. et al., Rapid, Puncture-Initiated Healing via Oxygen-Mediated Polymerization. *ACS Macro Letters*, 2015, Vol. 4, pp. 819-824. ISSN: 2161-1653.
- [9] JONKERS, H.M., Bacteria-Based Self-Healing Concrete. *Heron*, 2011, Vol. 56, pp. 1-12. ISSN: 0046-7316.
- [10] WIKTOR, V. and H.M. JONKERS, Quantification of Crack-Healing in Novel Bacteria-Based Self-Healing Concrete. *Cement & Concrete Composites*, 2011, Vol. 33, pp. 763-770. ISSN: 0958-9465.
- [11] SONG, Y.K. et al. Sunlight-Induced Self-Healing of a Microcapsule-Type Protective Coating. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, Vol. 5, pp.1378-1384. ISSN: 1944-8244.
- [12] AÏSSA, B. et al., Review Article. Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012, Article ID 854203, 17 p. ISSN: 1687-8434.
- [13] VAN TITTELBOOM, K. and N. DE BELIE, Self-Healing in Cementitious Materials - A Review. *Materials*, 2013, Vol. 6, pp. 2182-2217. ISSN: 1996-1944.