

# Ein selbstheilendes Elastomer

Jean-Luc Wietor und Rint P. Sijbesma\*

Gummi · Materialwissenschaften · Mechanische Eigenschaften · Selbstheilung · Wasserstoffbrücken

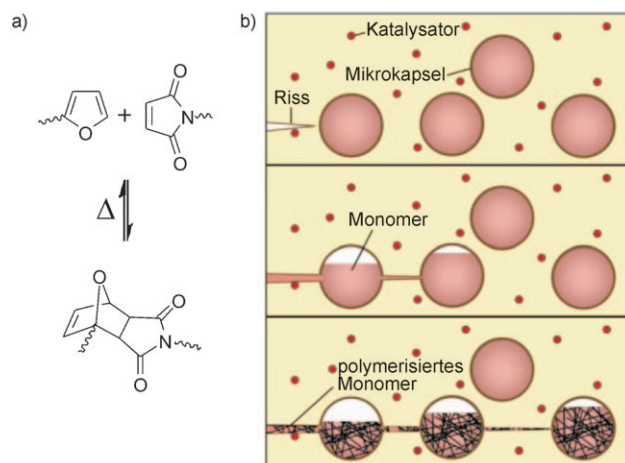
Seit Jahrhunderten ist die Menschheit von den Selbstheilungskräften der belebten Natur fasziniert. Das eindrucksvollste Beispiel des menschlichen Körpers ist wohl die Haut – kleinere Schnitte und Prellungen verheilen vollständig, ernstere Verletzungen führen zu Narben; in beiden Fällen wird die Funktionsfähigkeit des Organs größtenteils wiederhergestellt. Bei anderen Lebewesen kann die Erneuerung aber noch eindrucksvoller sein: Süßwasserpolyphenole können beispielsweise ihren gesamten Organismus aus einzelnen Zellen regenerieren. In der klassischen Mythologie wurde die Hydra von Lerna als ein Inbegriff der Selbstheilung erdacht. Nichtlebenden Systemen selbstheilende Eigenschaften zu verleihen, wäre außerordentlich interessant: Stellen Sie sich vor, welche Reduzierung an Kosten und Gefahren selbstheilende Tischgedecke, Anstriche oder Luft- und Raumfahrtmaterialien mit sich bringen würden!

Waren künstliche selbstheilende Materialien über Jahrhunderte hinweg nicht mehr als ein Wunschtraum gewesen, so wurden im letzten Jahrzehnt große Hoffnungen geweckt, dass dieser Traum tatsächlich in Erfüllung gehen könnte. Neben selbstheilenden Verbundwerkstoffen, Betons, Keramiken und Fasern erfahren auch selbstheilende Polymere neuerdings immer mehr Aufmerksamkeit. Mehr als die Hälfte aller Veröffentlichungen über selbstheilende Polymere ist weniger als fünf Jahre alt, zudem sind erst vor kurzem mehrere Übersichtsartikel sowie ein Buch zu diesem Thema erschienen.<sup>[1]</sup>

Man kennt zwei grundsätzlich verschiedene Arten von polymeren Materialien: Bei Duroplasten bilden kovalente Vernetzungen ein dauerhaftes Netzwerk, das den viskosen Fluss in diesen Materialien verhindert. Die Gleichgewichtsform von Duroplastmaterialien ist festgelegt und kann nur durch mechanische Bearbeitung verändert werden. Thermoplaste sind Materialien ohne solche dauerhaften Vernetzungen; ihnen kann durch Weiterverarbeitung (Formung, Extrusion) bei erhöhten Temperaturen eine beliebige Form verliehen werden. Heute werden sowohl Duroplaste als auch Thermoplaste in einer Vielzahl von Hochleistungsanwendungen eingesetzt, für die selbstheilende Eigenschaften besonders wünschenswert sind, sofern das polymere Material

Funktionen an unzugänglichen Stellen ausführt oder dem Aussehen der Materialoberfläche besondere Bedeutung zukommt.

Die Selbstheilung bei Polymeren erfordert die Wiederherstellung von mechanischen Eigenschaften durch die Bindungsknüpfung über Grenzflächen, die durch Bruch, Riss oder Schnitt erzeugt wurden. Die Heilung ist besonders bei Duroplasten schwierig, deren Vernetzung verhindert, dass die Polymerketten die Oberflächen verbinden, indem sie sich über die Grenzfläche hinweg verflechten. Für die Selbstheilung von Duroplasten sind vor allem zwei Strategien hervorgetreten: eine reversibel-kovalente und eine Komposit-Methode. Bei der ersten, auch als Selbstreparatur („self-mending“) bezeichneten Methode werden kovalente Bindungen mithilfe eines äußeren Reizes wie Licht oder Wärme umstrukturiert. Neu gebildete Bindungen verbrücken so Risse im Material z. B. infolge einer reversiblen Diels-Alder-Reaktion, wie sie die Arbeitsgruppe von Wudl beschreibt (Abbildung 1 a).<sup>[2]</sup> Offensichtlich haben Systeme auf Basis reversibler (aber starker) nichtkovalenter Bindungen ein großes Potenzial; derzeit arbeitet man daran, Wasserstoffbrücken in diesem Zusammenhang einzusetzen.<sup>[1a]</sup> Im zweiten Verfahren, für das Arbeiten von White, Sottos und Mitarbeitern wegbereitend waren,<sup>[3]</sup> werden Mikrokapseln, die nichtumgesetzte Monomere enthalten, in ein duroplastisches Material



**Abbildung 1.** Beispiele für die zwei bislang hauptsächlich verwendeten Methoden zur Selbstheilung von Duroplasten: a) reversible Knüpfung kovalenter Bindungen<sup>[2]</sup> und b) Mikrokapseln mit reaktivem Monomer, die in eine Duroplastmatrix eingebettet sind.<sup>[3]</sup> Die Wellenlinien stellen kovalent angeknüpfte Polymerketten dar.

[\*] Dr. J.-L. Wietor, Prof. Dr. R. P. Sijbesma  
 Faculteit Scheikundige Technologie  
 Technische Universiteit Eindhoven  
 P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Niederlande)  
 Fax: (+31) 40-245-1036  
 E-Mail: r.p.sijbesma@tue.nl

eingebettet. Entsteht ein Riss, so zerreißt die Haut der Kapseln, das Monomer wird freigesetzt und durch einen in der Matrix dispergierten Katalysator polymerisiert (Abbildung 1b). Da zum Auslösen des Heilungsprozesses kein äußerer Reiz erforderlich ist, wird diese Art der Selbstheilung als „autonom“ bezeichnet.

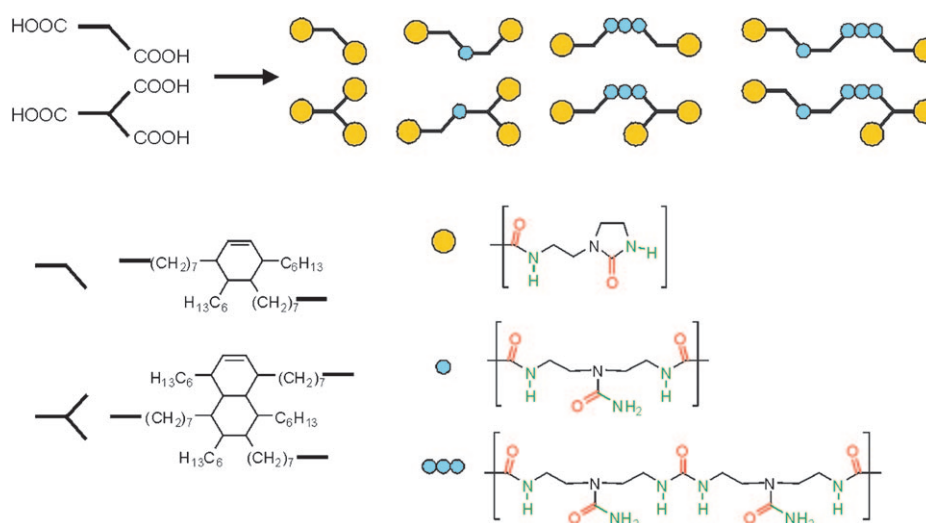
Die Selbstheilung ist bei Thermoplasten prinzipiell einfacher als bei Duroplasten, da die Polymerketten bei Erwärmung beweglich werden und sich so über Grenzflächen hinweg verflechten können. Die Grenzflächen in Thermoplasten können daher anders als bei Duroplasten ohne ein externes, klebstoffartig wirkendes Material zusammengeschweißt werden. In einigen Fällen kann der Aufprall des Objekts, durch den das Material beschädigt wird, sogar selbst die erforderliche Wärme für den Selbstheilungsprozess liefern („ballistic impact self-repair“).<sup>[4]</sup>

Thermoplastische Elastomere sind eine wirtschaftlich bedeutende Gruppe von Thermoplasten; sie zeigen bei Betriebstemperatur ein elastisches (gummiartiges) Verhalten und praktisch kein viskoses Fließen, da die Ketten physikalische Vernetzungen in kristallinen oder glasartigen Bereichen von niedriger Beweglichkeit bilden. Die Selbsterneuerung ohne Reparaturreagentien oder äußere Reize erfordert eine hohe Kettenbeweglichkeit und scheint deshalb unvereinbar mit der Fixierung zu sein, die notwendig ist, um eine permanente Vernetzung in thermoplastischen Elastomeren zu erzeugen. Dennoch ist genau diese Kombination von elastischen und selbstheilenden Eigenschaften nun geglückt, wie eine aktuelle Publikation belegt.<sup>[5]</sup> Leibler und Mitarbeiter demonstrieren die spontane und im Wesentlichen vollständige Erneuerung der mechanischen Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers durch bloße Zusammenführung der beiden Bruchflächen. Diese Heilung ist unbegrenzt wiederholbar; hinzu kommen die niedrigen Kosten und die leichte Verarbeitbarkeit des Materials, die es geeignet für industrielle Anwendungen machen. Des Weiteren zeigt es thermoplastisches Verhalten in der Schmelze und ist wahrscheinlich kaum toxisch. Diese seltene Kombination von Eigenschaften ist ein Durchbruch auf dem Gebiet der selbst-

heilenden Materialien, was die beträchtliche Aufmerksamkeit erklärt, die diese Veröffentlichung in der Wissenschaft,<sup>[6]</sup> populärwissenschaftlichen Magazinen<sup>[7]</sup> und der internationalen Presse erfahren hat.

Leiblers System besteht nur aus wenigen, überraschend einfachen Bestandteilen. Dimere und trimere Fettsäuren – hergestellt aus Pflanzenölen, einer erneuerbaren Quelle – werden mit Diethylentriamin und anschließend mit Harnstoff umgesetzt (Abbildung 2). Diese Reaktion liefert ein transparentes, glasartiges Material mit einer Glasübergangstemperatur von 28°C. Im entstandenen Gemisch aus einer großen Zahl di- und trifunktioneller Baueinheiten mit vielen Harnstoff- und Amidmolekülen, die starke Wasserstoffbrücken eingehen, bildet sich dabei ein supramolekulares Netzwerk. Die Gegenwart einer Vielzahl unterschiedlicher Spezies verhindert eine Kristallisation, was gummiartige Eigenschaften bei höheren Temperaturen gewährleistet. Da die Stärke der Wasserstoffbrücken des Materials temperaturabhängig ist, nimmt seine Viskosität bei hohen Temperaturen drastisch ab, weshalb es durch Schmelzen leicht in jegliche Gestalt überführt werden kann. Durch die Zugabe von Dodecan (11 Gew.-%) als Weichmacher wurde die Glasübergangstemperatur herabgesetzt und das Material so zu einem thermoplastischen Elastomer gemacht. Zugprüfungen ergaben Dehnbarkeiten von mehr als 500%, wie sie für ein Weichgummi charakteristisch sind.

Rheologische Messungen im Schermodus gaben Aufschluss über die Gummieigenschaften und zeigten, dass das Netzwerk üblicherweise mehrere Wochen ( $3 \times 10^6$  s) erhalten bleibt. Dies ist notwendig, wenn eine nur geringe Kriechdehnung des Materials angestrebt wird: Wurde das Material über mehrere Stunden konstanten Spannungen ausgesetzt, die Anfangsdehnungen von 144 und 32% verursachten, zeigte es tatsächlich nur eine schwache bzw. keine Kriechdehnung. Zudem ließ sich die Kriechdehnung fast vollständig rückgängig machen, was bedeutet, dass die Probe ihre ursprüngliche Form langsam zurückgewinnt. Das Material von Leibler et al. erfüllt diese für ein in der Praxis verwendbares Gummimaterial wichtige Voraussetzung recht gut. Die Tat-



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung und Molekülstrukturen der Bausteine für das selbstheilende Gummimaterial von Leibler et al.

sache, dass eine zwar geringe, aber doch merkliche Kriechdehnung beobachtet wurde, ist kein Hinderungsgrund für die Anwendung, obwohl die meisten herkömmlichen Gummimaterialien tatsächlich keine Kriechdehnung zeigen – sind erst einmal geeignete Einsatzbedingungen gefunden, ist zu erwarten, dass das Material völlig zufriedenstellend funktionieren wird.

Die sicherlich verblüffendste Eigenschaft dieses Materials ist sein selbstheilendes Verhalten. Wird eine Probe in zwei Teile geschnitten oder zerrissen, können die Bruchstücke wieder zusammengefügt werden, wenn die Schnittflächen lediglich in Kontakt gebracht und gegeneinander gepresst werden. Die Adhäsion reicht fast vom ersten Moment an aus, damit die Teile ihr eigenes Gewicht tragen; mit der Zeit verstärkt sich die Bindung zwischen den Schnittflächen allmählich noch, und nach nur drei Stunden ist die anfängliche Materialstärke wieder erreicht.

Wie schaffen es Leibler und Mitarbeiter jedoch, den Gegensatz zwischen Selbstheilung und übermäßiger Kriechdehnung zu überbrücken? Der Schlüssel zum Verständnis der Selbstheilung in diesem Material liegt in der Dynamik und der Dichte stark assoziierender, Wasserstoffbrücken bildender Gruppen. Bei einer Spaltung des Elastomers werden nicht die kovalenten Bindungen, sondern diese Wasserstoffbrücken gebrochen, was zu einer höheren Dichte von nichtassozierten Gruppen an der Grenzfläche führt. Die nichtassozierten Gruppen verbleiben relativ lang in diesem Zustand und stehen daher für einen neuen Partner zur Verfügung, sobald sie mit einer anderen frischen Schnittfläche in Kontakt gebracht werden. Ist keine zweite Oberfläche verfügbar, neigen sie allerdings naturgemäß dazu, neue Partner innerhalb des gleichen Bruchstücks zu suchen. Daher ist der Reparaturvorgang erheblich weniger effizient und erfordert längere Heilungszeiten, wenn die Bruchstücke für 6 oder gar 18 h getrennt und anschließend aneinandergepresst werden. Diese relativ schnelle Rekombination sehr dicht angeordneter Gruppen an der Oberfläche hat einen einzigartigen Reparaturmechanismus zur Folge, der zur Wiederherstellung der mechanischen Stärke nicht auf die Reptation ganzer Polymerketten angewiesen ist, sondern stattdessen Ketten verbindet, die bereits Teil der Netzwerke auf beiden Seiten der Grenzfläche sind. In diesem Sinne ist der Mechanismus konzeptionell mit der von Wudl beschriebenen reversiblen Knüpfung kovalenter Bindungen verwandt.

Eine elegante Methode zum Nachweis des Aufbrechens und der Reassoziierung der Wasserstoffbrücken ist die zeitaufauflösende FTIR-Spektroskopie. Sie ermöglicht die direkte Beobachtung der Schwingungsbanden von freien und in Wasserstoffbrücken involvierten N-H-Bindungen. Eine intakte Probe wurde 10 min auf 125 °C erhitzt, um die Wasserstoffbrücken aufzubrechen, und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die anschließende Reassoziierung wurde verfolgt, wobei eine charakteristische Zeit von etwa  $10^4$  s für die Reassoziierung gefunden wurde. Diese Zeitspanne, die etwa 300-mal kürzer als die Zeit für die mechanische Relaxation des Gummnetzwerks ist, scheint entscheidend für das ungewöhnliche, selbstheilende Verhalten des Materials zu sein.

Eine der faszinierendsten offenen Fragen ist die nach der genauen Architektur, die den beiden so verschiedenen charakteristischen Zeiten für die Netzwerkrelaxation und die Reassoziierung der Wasserstoffbrücken zugrunde liegt.

Leibler und Mitarbeiter betonen, dass ihr allgemeines Konzept noch Raum für Veränderungen und Optimierungen bietet. So könnten die Materialien durch Verwendung anderer assoziierender Gruppen für spezifische Aufgaben abgestimmt werden. Gegenwärtig prüft Leibler zusammen mit dem Unternehmen Arkema die Möglichkeiten für eine industrielle Herstellung und Vermarktung.

Die Arbeit von Leibler et al. stellt eine grundsätzlich neue Methode zum Aufbau supramolekularer Polymere dar. Die Methode zeichnet sich dadurch aus, dass sämtliche Ausgangsmaterialien im Großmaßstab verfügbar und kostengünstig sind und dass sich die hergestellten Polymere leicht weiterverarbeiten lassen. Leiblers Ansatz auf Grundlage einer zufälligen Mischung von Komponenten anstelle eines einzelnen Bestandteils mag zunächst gewöhnungsbedürftig scheinen – dennoch war genau dieser Ansatz der Schlüssel zum Erfolg; weniger komplexe Mischungen stark assoziierender Moleküle würden zur Kristallinität führen und dadurch vermutlich jegliche dynamischen, selbstheilenden Eigenschaften ausschließen.<sup>[8]</sup>

Leibler et al. erwarten eine Anwendung dieser Materialien z.B. bei Strümpfen, Kinderspielzeugen oder selbstheilenden Dichtungen. Welcher Syntheschemiker hat sich noch nicht über die Tatsache beklagt, dass eine ursprünglich hermetische Gummidichtung nach dem wiederholten Einstich einer Nadel nicht mehr luftdicht ist? Der modulare Charakter von Leiblers Konzept eröffnet die Möglichkeit für vielfältige Variationen. Wir erwarten daher, dass dieser Beitrag zum Gebiet der Polymer- und supramolekularen Chemie auf längere Sicht zu nützlichen großtechnischen Anwendungen führen wird.

Online veröffentlicht am 16. September 2008

- [1] a) S. D. Bergman, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 41–62; b) R. P. Wool, *Soft Matter* **2008**, *4*, 400–418; c) *Self-Healing Materials* (Hrsg.: S. van der Zwaag), Springer, Dordrecht, **2007**.
- [2] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- [3] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794–797.
- [4] a) S. J. Kalista, Jr., T. C. Ward, *J. R. Soc. Interface* **2007**, *4*, 405–411; b) S. J. Kalista, Jr., T. C. Ward, Z. Oyetunji, *Mech. Adv. Mater. Struct.* **2007**, *14*, 391–397.
- [5] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- [6] a) J. L. Mynar, T. Aida, *Nature* **2008**, *451*, 895–896; b) V. Cleave, L. Leibler, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 265–266; c) R. A. Petkewich, *Chem. Eng. News* **2008**, *86*(8), 9.
- [7] Siehe z.B. *Scientific American* online, 21. Februar, **2008**.
- [8] Die Komplexität und hohe Polydispersität von Mischungen wurden von derselben Arbeitsgruppe bereits zuvor erfolgreich genutzt: H. Pernot, M. Baumert, F. Court, L. Leibler, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 54–58.