

Harte, autonom selbstheilende, supramolekulare Materialien – ein Widerspruch in sich?*

Richard Hoogenboom*

Wasserstoffbrücken · Mechanische Eigenschaften ·
Phasentrennung · Selbstheilung · Thermoplastische Elastomere

Selbstheilung und Selbstreparatur sind für das Überleben von Lebewesen von großer Bedeutung. Im Unterschied dazu ist die Lebensdauer von synthetischen, künstlich hergestellten Materialien durch das Auftreten von makroskopischen Schäden oder Mikrorissen eingeschränkt, die die Leistungsfähigkeit verschlechtern und letztlich zu Materialversagen führen. Fasziniert von der Schönheit und Effizienz natürlicher Heilungsprozesse haben Wissenschaftler ein neues Forschungsgebiet erschlossen, das sich auf synthetische selbstheilende Materialien konzentriert und darauf abzielt, die Lebensdauer zu verlängern, die Sicherheit zu erhöhen und Nachhaltigkeit zu gewährleisten.

White und Mitarbeiter beschrieben die ersten autonom selbstheilenden Polymermaterialien. Diese basieren auf so genannten Thermosets, sind also harte Materialien mit einem Elastizitätsmodul von 3–10 GPa. Mikrokapseln, die in diesen Materialien eingeschlossen sind, enthalten das Heilungsgagens, während der Katalysator für die Heilungspolymerisation in der Polymermatrix verteilt ist.^[1] Infolge einer Rissbildung zerbrechen die Kapseln, das Heilungsgagens wird freigesetzt und wird durch die Kapillarkräfte in den Riss eingesogen. Dort kommt es in Kontakt mit dem Katalysator, was zur Polymerisation und somit der Reparatur des Risses führt. Auch wenn dieser wegweisende Bericht das gesamte Gebiet der selbstheilenden Materialien initiiert hat und der Mikrokapselansatz sehr vielversprechend für die Lebenszeitverlängerung von Thermoset-Materialien ist,^[2] so ist er doch weit von der Raffinesse natürlicher Heilungsmechanismen entfernt. Dies liegt an zwei Gründen: 1) Wegen des Verlustes von Kapseln durch die Heilung handelt es sich bei der Reparatur eher um einen einmaligen Heilungsprozess statt um die kontinuierliche Regeneration der Materialeigenschaften. 2) Die Mikrokapseln können nur Mikrorisse effizient reparieren, weil für größere Fehlstellen nicht genü-

gend Heilungsgagens verfügbar ist. Inspiriert durch die Natur haben White et al. die Verwendung von vaskulären Kanälen mit Heilungsgagens vorgeschlagen, um diese Einschränkungen zu überwinden.^[3]

Ein zweiter großer Durchbruch bei der Entwicklung von autonom selbstheilenden Materialien gelang Leibler und Mitarbeitern, die einen supramolekularen selbstheilenden Gummi entwickelten (der Elastizitätsmodul wurde nicht genannt; für weiche Gummis liegt er üblicherweise bei 1–10 MPa), der durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird.^[4] Die Heilung beruht auf der Reversibilität der Wasserstoffbrücken, die die schwächsten Bindungen sind und beim Reißen selektiv gebrochen werden. Wenn man die abgeschnittenen Oberflächen wieder in Kontakt bringt, stellt man die Wasserstoffbrücken wieder her und ermöglicht somit die vollständige Heilung des Materials auch nach kompletter Ruptur. 2010 wurde die autonome supramolekulare Selbstheilung z. B. auch in Richtung von Hydrogelen erweitert, wo sie auf elektrostatischen wie auch auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen beruht.^[5]

Der supramolekulare Selbstheilungsmechanismus, der auf der reversiblen und dynamischen Natur der supramolekularen Wechselwirkungen aufbaut, führt zu einigen schwerwiegenden Einschränkungen für die mechanischen Eigenschaften des Materials. Die Bedeutung der Kettendynamik und -mobilität für die Selbstheilung wurde von Sun et al. gut mit einer Polyelektrolyt-Multilagenbeschichtung dargestellt, die nur in Gegenwart von Wasser ausheilen konnte, wobei sich der Elastizitätsmodul von 12 GPa auf 0.44 MPa verringerte.^[6] Daraus könnte man schließen, dass die autonome supramolekulare Selbstheilung nur für weiche gummiartige Materialien möglich ist, die oberhalb der Glasübergangstemperatur des Materials über eine ausreichende Kettendynamik verfügen. Darum könnte der Begriff „harte, autonom selbstheilende, supramolekulare Materialien“ als Widerspruch in sich betrachtet werden ... oder doch nicht?

Verschiedene relativ harte supramolekulare Selbstheilungsmaterialien wurden in letzter Zeit entwickelt.^[6–8] Diese Materialien benötigen jedoch externe Auslöser, um eine Heilung durch die Erhöhung der Mobilität supramolekularer Bausteine zu induzieren und somit die Erneuerung der supramolekularen Bindungen zu ermöglichen, die während der Ruptur gebrochen wurden. Die lichtinduzierte Selbstheilung von metallo-supramolekularen Materialien auf Basis sehr

[*] Prof. R. Hoogenboom
Supramolecular Chemistry Group
Department of Organic Chemistry, Ghent University & SIM
Krijgslaan 281-S4, 9000 Ghent (Belgien)
E-Mail: richard.hoogenboom@ugent.be
Homepage: <http://www.sc.ugent.be>

[**] Ich danke der IWT (SIM-NAPROM-Projekt), der Universität Ghent (BOF-ZAP-Stelle und Concerted Research Actions Project Nr. BOF11/GOA/023) sowie der Europäischen Union (MC-CIG-Projekt AdaptPoly) für finanzielle Unterstützung.

weicher Oligo(ethylen-*co*-butylen)-Ketten mit metallkoordinierenden Liganden als Endgruppen, die über Metallkomplexbildung kettenverlängert werden, wurde von Rowan, Weder und Mitarbeitern beschrieben.^[7] Die Volumen-Mikrophasentrennung (d.h. Entmischung auf der Nanometer-ebene) zwischen der weichen gummiartigen Polymerphase und den Metallkomplexen liefert ein thermoplastisches Elastomer mit einem Speichermodul von 60 MPa. Lichteinstrahlung verursacht die selektive Erhitzung der Metallkomplexphase, wodurch genügend Mobilität für die Selbstheilung ermöglicht wird, indem das supramolekulare Gleichgewicht hin zum unkomplexierten Zustand verschoben wird, was zu einer niedrigeren Molekülmasse führt, woraus ein Materialfluss in die beschädigten Bereiche resultiert. Beim Abkühlen bilden sich die Komplexe und damit die ursprünglichen Volumenmaterial-Eigenschaften zurück. Kürzlich wurde von Barboiu, Quemener und Mitarbeitern eine poröse Membran mit druckinduzierter Selbstheilung beschrieben. Diese Membran beruht auf ABA-Triblockcopolymeren aus harten Poly(styrol-*co*-acrylnitril)-Außenblöcken und einem weichen, hydrophilen Poly(ethylenoxid)-Mittelblock. Diese Copolymere ordnen sich selbständig zu 50 nm großen, blütenähnlichen Micellen an, die sich während der Schleuderbeschichtung in eine dreidimensionale poröse Struktur packen.^[8] Diese blütenartige Micellstruktur deformiert sich unter Fließdruck und ermöglicht so die dynamische Reparatur von 110 µm großen Löchern in einem 1.3 µm dicken porösen Film. Die dynamische Reparatur wird sowohl auf die Deformierung der Micellen als auch auf den Austausch von Triblockcopolymeren zwischen den Micellen zurückgeführt. Diese beiden Beispiele belegen, dass härtere selbstheilende supramolekulare Materialien auf Basis von phasengetrennten Materialien erhalten werden können. Trotzdem sind in beiden Fällen die supramolekular wechselwirkenden Bausteine, d.h. die Metallkomplexe oder physikalischen Vernetzungen, in den harten Domänen lokalisiert, was externe Auslöser notwendig macht, um die Kettendynamik zu erhöhen und die Heilung des Materials zu induzieren.

Diese scheinbar immanente Einschränkung von autonom selbstheilenden supramolekularen Materialien – nämlich dass sie weiche Gummis sein müssen – wurde kürzlich von Guan und Mitarbeitern überwunden, indem sie ein relativ hartes thermoplastisches Elastomer mit einem Elastizitätsmodul von bis zu 36 MPa entwickelten.^[9] Dieses Material zeigt autonome Selbstheilung unter Normalbedingungen und das

sogar nach einer kompletten Ruptur.^[10] Diese beispiellose Kombination von Materialeigenschaften und Selbstheilungsfähigkeit basiert auf einem Multiphasendesign, in dem harte Polystyrol-domänen gute mechanische Eigenschaften bereitstellen und eine weiche Matrix mit supramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen sekundären Amidgruppen ausgestattet ist, die für das Heilungsverhalten verantwortlich sind (Abbildung 1).

Trotzdem bleibt die Frage, wie diese Materialien von der Gegenwart der harten Domänen profitieren. Die Antwort liegt höchstwahrscheinlich im multivalenten Design der Materialien, die auf Pfropfcopolymeren mit einem Polystyrolrückgrat (100 Wiederholungseinheiten) und Methyramid-funktionalisierten Acrylatseitenketten (5–10 Pfropfen mit 80–200 Wiederholungseinheiten) basieren, die bis zu 1000 Wasserstoffbrücken bildende Amideinheiten pro Polymerkette zur Verfügung stellen können. Der nachfolgende Kollaps dieser Pfropfcopolymere zu Kern-Schale-Nanostrukturen und die supramolekulare Anordnung zu phasengetrennten Volumenmaterialien führt zu stabilen thermoplastischen Elastomeren (Abbildung 1), wobei jedoch sehr langsame Ausdehnung wegen des Abgleitens der Wasserstoffbrücken zu Kriechverhalten führt. Zusätzlich fanden die Autoren, dass sich die Heilungsfähigkeit bei Verlängerung der Zeit zwischen Schnitt und Heilung deutlich verschlechtert. Dies wird auf die dynamische Umordnung der Schnittflächen unter Neubildung von Wasserstoffbrücken zurückgeführt und hängt höchstwahrscheinlich auch mit der Wanderung der Amid-einheiten in das Material hinein zusammen, wodurch die hydrophoberen aliphatischen Gruppen auf der Oberfläche präsentiert werden. Ähnliche Beobachtungen wurden von Leibler et al. beschrieben.^[4] Erst vor sehr kurzer Zeit wurden von Guan et al. verwandte autonom selbstheilende thermoplastische Elastomere mit einem Elastizitätsmodul von bis zu 38 MPa^[9] beschrieben, die aus Poly(styrol)-*block*-poly(*n*-butylacrylat)-Blockcopolymeren mit einer starken vierfachen Wasserstoffbindungseinheit am Poly(*n*-butylacrylat)-Ende bestehen, die sich durch eine multivalente reversible supramolekulare Assoziation der weichen Matrix auszeichnet.^[11]

Da die dynamische supramolekulare Heilung nicht mit der geringen Kettenmobilität in harten Materialien vereinbar ist, hat sich die Ära der supramolekularen selbstheilenden Materialien in den letzten Jahren von autonom selbstheilenden supramolekularen weichen Gummis hin zu nicht autonom selbstheilenden, relativ harten supramolekularen Ma-

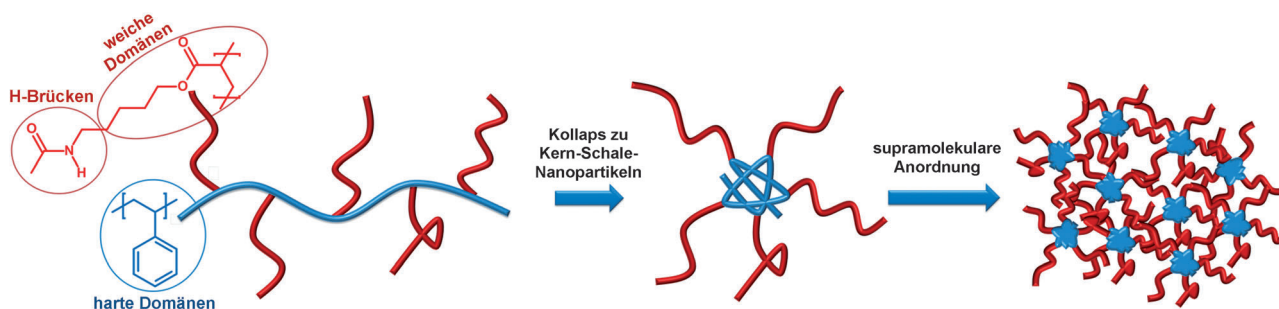


Abbildung 1. Ein mehrphasiges, autonom selbstheilendes, thermoplastisches Elastomer aus Pfropfcopolymeren mit einem Polystyrolrückgrat und Seitenketten mit sekundären Amidgruppen zur Bildung von Wasserstoffbrücken.^[10]

terialien entwickelt. Die Gruppe um Guan konnte nun jedoch demonstrieren, dass sich relativ harte supramolekulare thermoplastische Elastomere (Elastizitätsmodul bis zu 38 GPa)^[9] mit der Fähigkeit zur autonomen Selbstheilung bei Normalbedingungen realisieren lassen. Damit sind harte supramolekulare Selbstheilungsmaterialien nicht zwangsläufig ein Widerspruch in sich. Ohne Zweifel wird diese Arbeit eine neue, vielversprechende Klasse von phasengetrennten supramolekularen Selbstheilungsmaterialien zugänglich machen; eine Weiterentwicklung in Richtung noch härterer autonom selbstheilender supramolekularer Materialien, vielleicht sogar hin zu Thermoset-Materialien, ist denkbar. Es sollte jedoch beachtet werden, dass eine bisher unvermeidbare Einschränkung der supramolekularen selbstheilenden Materialien, nämlich das relativ kleine Zeitfenster für eine effiziente Heilung, weiterhin eine Hürde auf diesem Gebiet bleibt.

Eingegangen am 3. Juli 2012

Online veröffentlicht am 19. Oktober 2012

-
- [1] 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.
- [2] D. Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 479–522.
- [3] K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 581–585.
- [4] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980; Highlight: J.-L. Wietor, R. Sijbesma, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8282–8284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8161–8163.
- [5] a) Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2010**, *463*, 339–343; b) M. Zhang, D. Xu, X. Yan, J. Chen, S. Dong, B. Zheng, F. Huang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7117–7121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7011–7015.
- [6] X. Wang, F. Liu, X. Zheng, J. Sun, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11580–11583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11378–11381.
- [7] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyrer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **2011**, *472*, 334–338.
- [8] P. Tyagi, A. Deratani, D. Bouyer, D. Cot, V. Gence, M. Barboiu, T. N. T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Quemener, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7278–7282; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7166–7170.
- [9] Auch wenn dies das härteste bekannte supramolekulare Material mit autonomer Selbstheilung ist, liegt sein Elastizitätsmodul doch immer noch zwei Größenordnungen unter dem der harten Thermoset-Materialien, die oft für selbstheilende Kapselmateriale verwendet werden.
- [10] Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, Z. Guan, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 467–472.
- [11] J. Hentschel, A. M. Kushner, J. Ziller, Z. Guan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10713–10717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10561–10565.
-