

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická
Katedra materiálů a technologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Analýza procesu samouzdravování na bázi vnitřní samoregenerace

Autor práce: **Bc. Zdeněk Rychlík**
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Prosr Ph.D.**

2023

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2022/2023

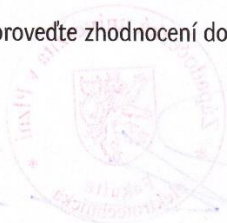
ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Zdeněk RYCHLÍK**
Osobní číslo: **E21N0014P**
Studijní program: **N0713A060013 Výkonové systémy a elektroenergetika**
Specializace: **Elektroenergetika**
Téma práce: **Analýza procesu samouzdravování polymeru na bázi vnitřní samoregenerace**
Zadávací katedra: **Katedra elektroenergetiky**

Zásady pro vypracování

1. Formou literární rešerše stručně zpracujte popis principů používaných k dosažení samouzdravujícího efektu v polymerech a uveďte příklady možného použití těchto polymerů v elektroenergetice.
2. Zpracujte přehled diagnostických metod vhodných pro ověření procesu samouzdravování.
3. Navrhněte a realizujte experiment demonstrující vliv opakovaného procesu samouzdravování předloženého polymeru.
4. Naměřené výsledky zpracujte a proveďte zhodnocení dosažených výsledků.



Rozsah diplomové práce: **40 – 60**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **elektronická**


Seznam doporučené literatury:

1. BINDER, Wolfgang H., ed. Self-healing polymers: from principles to applications. Weinheim: Wiley-VCH. xix, 425 s. ISBN 978-3-527-33439-1.
2. MENTLÍK, Václav et al. Diagnostika elektrických zařízení. 1. vyd. Praha: BEN – technická literatura, 2008. 439 s. ISBN 978-80-7300-232-9.
3. Elektronické informační zdroje (databáze SCIENCE DIRECT, Scopus, Interscience-Wiley apod.).

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Prosr, Ph.D.**
Katedra materiálů a technologií

Datum zadání diplomové práce: **7. října 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **26. května 2023**


Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Karel Noháč, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 7. října 2022

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá tematikou degradace vlastností samouzdravujících polymerů. V dnešní době jsou polymery jedním z nejvíce využívaných materiálů ve velké řadě odvětví. Jsou využívány pro jejich vlastnosti, kterými mohou být například pevnost, chemická stabilita a schopnost elektrické izolace, jako nevýhodu lze považovat, že velmi často dochází, vlivem stárnutí, k mechanické deformaci, která vede ke ztrátě původních vlastností. Tento problém lze vyřešit kategorií materiálů, které se nazývají self-healing polymery.

Self-healing materiálu se se věnuje velká část teoretické přípravy, ve které je uveden podrobný postup vzniku samouzdravujících polymerů s konkrétními případy použití v elektrotechnice a energetice. Při dlouhodobém používání těchto polymerů dochází k degradaci, která způsobuje změny v chování. K jakým změnám a v jakém rozsahu se věnuje praktická část diplomové práce.

Cílem bylo určit chování samouzdravujícího polymeru XNBR při vystavení, pro tento materiál nepříznivým vlivům, které v tomto případě demonstruje zvýšená teplota. Dále bylo nutné navrhnout a realizovat sérii experimentů, kterou by bylo možné dokázat vliv degradace. K tomu dopomohly metody a postupy, kterými se zabývá další část diplomové práce. Mezi tyto metody patří termogravimetrická analýza, diferenciální skenovací kalorimetrie, mechanická tahová analýza, analýza pomocí Fourierovy transformační infračervené spektroskopie a širokopásmová dielektrická spektroskopie.

Klíčová slova

Polymer, degradace vlastností, self-healing, samouzdravující, použití v energetice, metody analýzy samouzdravujícího procesu, infračervená spektroskopie, termická analýza, XNBR.

Abstract

This master's thesis deals with the topic of degradation of self-healing polymers. Nowadays, polymers are one of the most widely used materials in a wide range of industries. They are utilized for their properties such as strength, chemical stability, and electrical insulation capability. However, a disadvantage is that they often experience mechanical deformation due to aging, leading to a loss of their original properties. This problem can be addressed by a category of materials called self-healing polymers.

A significant portion of the theoretical preparation is dedicated to this type of material, providing a detailed procedure for creating self-healing polymers along with specific cases of their application in electrical engineering and energy systems. The practical part of the thesis focuses on the changes and extent of degradation that occur during long-term use of these polymers.

The objective was to determine the behavior of the self-healing polymer XNBR when exposed to adverse conditions, in this case, elevated temperatures. Additionally, it was necessary to design and conduct a series of experiments to demonstrate the impact of degradation. This was facilitated by a range of methods and procedures discussed in another section of the thesis. These methods include thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, mechanical tensile analysis, Fourier transform infrared spectroscopy analysis, and broadband dielectric spectroscopy.

Key Words

Polymer, degradation of properties, self-healing, used in energy systems, methods of self-healing process analysis, infrared spectroscopy, thermal analysis, XNBR.

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval Ing. Pavlu Prosovi Ph.D. za profesionální přístup při ochotné vedení mé diplomové práce. Byly mi předány cenné informace ohledně měřících metod a byla ve mně vložena důvěra při měření. Dále bych rád poděkoval Ing. Petrovi Kadlecovi za poskytnutí informací ohledně měřeného materiálu. V neposlední řadě děkuji institutu Institute of Polymer Science and Technology za poskytnutý materiál.

Obsah

Úvod	1
1 Polymery.....	2
1.1 Tvorba syntetických polymerů	2
1.2 Rozdělení polymerů.....	3
1.2.1 Plasty	3
1.2.2 Elastomery	4
1.3 Výhody a nevýhody polymerů.....	4
2 Self-Healing polymery a způsob léčení.....	6
2.1 Polymery založené na vnějším samouzdravování	7
2.1.1 Zapouzdřené léčivé látky v mikrokapslích.....	7
2.1.2 Vložení dutých vláken a cévní systémy	9
2.2 Polymery založené na vnitřním samouzdravování	10
2.2.1 Fyzikální interakce	10
2.2.2 Chemické vazby polymerů	11
3 Využití samouzdravujících materiálů v elektrotechnice a energetice	14
3.1 Izolátory	15
3.2 Energetické úložiště	16
3.3 Dielektrická vrstva kondenzátoru	16
3.4 Využití samouzdravujících polymerů v polovodičových součástkách.....	17
3.5 Solární panely	18
3.6 Nanogenerátory.....	19
4 Přehled diagnostických metod.....	20
4.1 Vizuální kontrola	20
4.2 Mechanické testování	20
4.3 Chemická analýza	21
4.4 Elektrická analýza.....	21
4.5 Analýza akustické emise.....	22
5 Použité metody pro provedení experimentu.....	23
5.1 Infračervená spektroskopie	23

5.2	Termogravimetrie (TGA).....	24
5.3	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC analýza)	26
5.4	Širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS metoda)	27
5.5	Mechanická tahová zkouška	28
6	Charakteristika měřeného materiálu XNBR.....	30
6.1	Charakterizace XNBR	30
7	Návrh a popis experimentu.....	31
7.1	Návrh experimentu	31
7.2	Popis experimentu.....	31
8	Zhodnocení výsledků měření.....	34
8.1	Termogravimetrická analýza	34
8.1.1	Termogravimetrická analýza pro dodaný stav.....	34
8.1.2	Termogravimetrická analýza pro 1. stárnutí.....	35
8.1.3	Termogravimetrická analýza pro 2. stárnutí.....	35
8.1.4	Termogravimetrická analýza pro 3. stárnutí.....	37
8.2	Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	37
8.2.1	Diferenciální skenovací kalorimetrie pro dodaný stav	38
8.2.2	Diferenciální skenovací kalorimetrie 1. stárnutí.....	38
8.2.3	Diferenciální skenovací kalorimetrie 2. stárnutí a 3. stárnutí.....	39
8.3	Mechanická tahová charakteristika.....	39
8.3.1	Mechanická tahová charakteristika dodaný stav	40
8.3.2	Mechanická tahová charakteristika 1. stárnutí	40
8.3.3	Mechanická tahová charakteristika 2. stárnutí	41
8.3.4	Mechanická tahová charakteristika 3. stárnutí	42
8.4	Analýza pomocí Fourierovy transformační infračervené spektroskopie	42
8.5	Analýza pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie (metoda BDS).....	45
8.6	Zhodnocení vlastností materiálu z dosažených výsledků	48
9	Závěr.....	54
	Literatura	56
	Přílohy	59

Seznam symbolů a zkratek

Symboly		Jednotky
Hz	hertz	Hz
C	rychlost nabíjení	mAh
I	Proud	A
T	teplota	°C
σ	mechanické napětí	Pa
ε	relativní prodloužení	%

Obecné

3D	trojrozměrný
pH	číslo, kterým se vyjadřuje, kyselost a zásaditost
PCE	účinnost přeměny energie
UV	ultrafialový

Chemické zkratky

PVC	polyvinylchlorid
DCPD	dicyklopentadien
HOPDMS	polydimethylsiloxan
PDES	polydiethyloxysilan
DBTL	dindibutylvinylcindilaurát
EMAA	Ethyl Methacrylate Acrylic Acid
-SH	sulfhydrylová (thiolová) skupina
DCHA	dicyklohexylamin
MPTMS	3-mercaptopropyltrimethoxysilan
PEG	polyethylenglykol
EMI	Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) karbamát
Li-S	lithium-síra
SPI	dvojitě překřížené pojivo z izolátu sójového proteinu
PAM	polyakrylamid
NHC	N-heterocyklický karben
DPP	3,6-di(thiofen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion
PDCA	2,6-pyridin-dikarboxamid

OTFT	organický polovodičový tranzistor
PU	polyuretan
NBR	akrylonitril-butadien-kaučuk
XNBR	Karboxylovaný akrylonitril-butadienový kaučuk
-CN	nitrilová skupina
-COOH	karboxylová skupina

Metody měření

GC	plynová chromatografie
HPLC	kapalinová chromatografie
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
ESI	elektrická impedanční spektroskopie
AE	akustická emise
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
BDS	širokopásmová dielektrická spektroskopie

Úvod

Samouzdravování neboli self-healing je schopnost materiálu opravit své poškození bez externího zásahu. Poškozením mohou být mikrotrhliny, zlomeniny, či úplné přetržení. Vědci se pokouší tento efekt vyvinout v mnoha materiálových odvětvích, jako například polymery, sklo, kov a kompozitní materiály, jakým je také beton. Zdánlivě se jedná o velmi jednoduchý princip převzatý z přírody, provedení je ovšem složitější. Principy vychází z poznatků získaných při léčení pacientů, jako je například srážení krve anebo hojení zlomených kostí.

Tento efekt se dělí na:

- Autonomní
- Neautonomní

Autonomní self-healing efekt se nachází v přírodě a je zcela bez lidského zásahu. U neautonomního je vyžadováno vnější spuštění, jako například vystavit materiál vyšší teplotě. To by se bez lidského zásahu neobešlo, ale samotný proces léčení již probíhá sám.

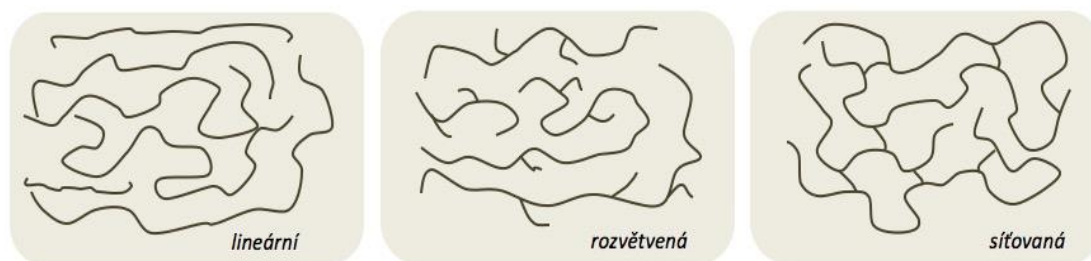
Celkově lze říct, že materiály využívající tento efekt mají široké uplatnění téměř ve všech odvětvích. Jejich používání šetří čas, náklady za údržbu a také jsou ekologičtější než běžné materiály. Výrobky z těchto materiálů mají vyšší životnost. Ve stavebnictví se využívá s již zmíněným betonem, do kterého se přidávají mikrokapsle se speciální směsí, která se vytvrdí při popraskání betonu. Tím dojde k částečnému obnovení původní tvrdosti a odolnosti. V automobilovém průmyslu se najde využití u karoserií a laků a nákladných dílů, které jsou náchylné na poškození. Dále je využití u kosmického průmyslu, kde je velmi složitá a nákladná oprava dílů, v medicíně při výrobě implantátů, které mají lepší účinnost a snižují možnost infekce při otevřených ranách.

Nutno ale říct, že tyto materiály mají i nevýhody. Mezi největší patří komplikovaná výroba, která je zatím velmi náročná z důvodu chemického složení a konzistentnosti těchto materiálů. Nevýhodou také je, že některé druhy materiálů mají sníženou odolnost na vlhkost a teplotu, takže výsledky léčení samouzdravení nejsou tak dobré.

1 Polymery

Polymery a kompozity z nich jsou velmi důležité materiály, které mají využití v řadě průmyslových a výzkumných aplikacích. Mohou být přírodního původu, jako je kaučuk, celulóza a jantar, nebo mohou být syntetického původu, jako například formaldehydová pryskyřice nebo silikon. [1] Jedná se o makromolekulární materiál složený z monomerů, které jsou spojeny kovalentními vazbami a vytvářejí řetězce. Délku makromolekul určujeme pomocí molární hmotnosti. Za makromolekulární lze považovat sloučeninu, která má vyšší molární hmotnost než $10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Polymery mají tuto hodnotu větší než $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. [1]

Řetězce, které jsou složené z makromolekul, mohou mít různé struktury, jako například lineární, rozvětvené a síťované. Lineární řetězce jsou propojeny jednou vazbou, a to mezi atomy uhlíku. Využití mají při výrobě polyetyleny a polypropylenu. Polymery s rozvětvenou strukturou mají řetězce rozvětvené a nachází se na nich další menší řetězce, které jsou tvořeny monomery. [1] Tento typ polymerů se využívá na výrobu kaučuku nebo PVC (polyvinylchlorid). Poslední jsou síťované polymery, u kterých jsou řetězce propojeny vazbami mezi svými makromolekulárními řetězci a vytváří tak síť. Využití mají při výrobě epoxidové pryskyřice. [1,2]

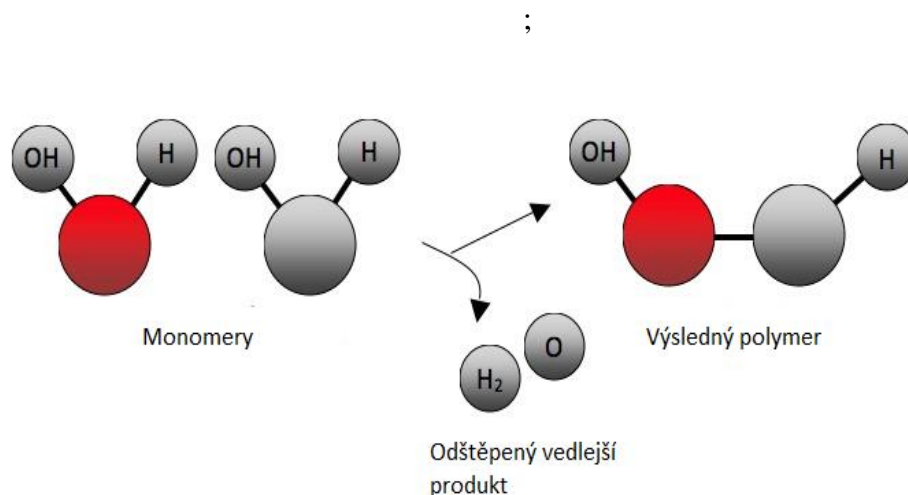


Obr. 1: Rozdělení polymerů podle struktury [1]

1.1 Tvorba syntetických polymerů

Syntetické polymery vznikají třemi metodami. První z nich je polymerace. Jedná se o reakci, při které spolu reagují jednotlivé monomery. Dochází k rozevření dvojných vazeb a následné propojení do řetězců. [1,2] K rozštěpení již zmíněné dvojně vazby dochází účinkem iontů nebo reaktivních radikálů. Ty vznikají rozpadem iniciátorů při působení tepelné energie, nebo UV zářením. Mezi tyto iniciátory patří peroxidy. Tímto způsobem vzniká polystyren a polyetylen. [1,2]

Další způsob je polykondenzace. Tento způsob výroby používá stupňovitou reakci, při které se opět spojují molekuly do řetězců. Rozdíl je v tom, že při připojení monomeru se odštěpí vedlejší produkt. [1,2] Může se jednat o molekulu vody nebo amoniak. Z tohoto důvodu má výsledný polymer jiné chemické složení než sloučeniny, ze kterých vznikl. Co se týče doby vzniku, tak polykondenzace trvá delší dobu, ale má výhodu, že se dá kdykoliv přerušit a následně pokračovat. V této skupině se nachází například polyamidy, polyestery a polyimidy. [1,2]



Obr.2: Princip polykondenzace (překresleno z [1])

Poslední způsob je polyadice, která je podobná polykondenzaci. Opět se jedná o stupňovitou reakci, při které dochází k reakci dvou odlišných druhů monomerů. Oba monomery obsahují v molekule reaktivní atomové skupiny. To se děje pouze přeskupením atomů, a z tohoto důvodu zde nedochází ke štěpení. Takto může být vyráběna epoxidová pryskyřice.

1.2 Rozdělení polymerů

Rozdělení polymerů se určuje pomocí reakce na zahřívání a deformaci. Dělí se na plasty a elastomery. [1,2,3]

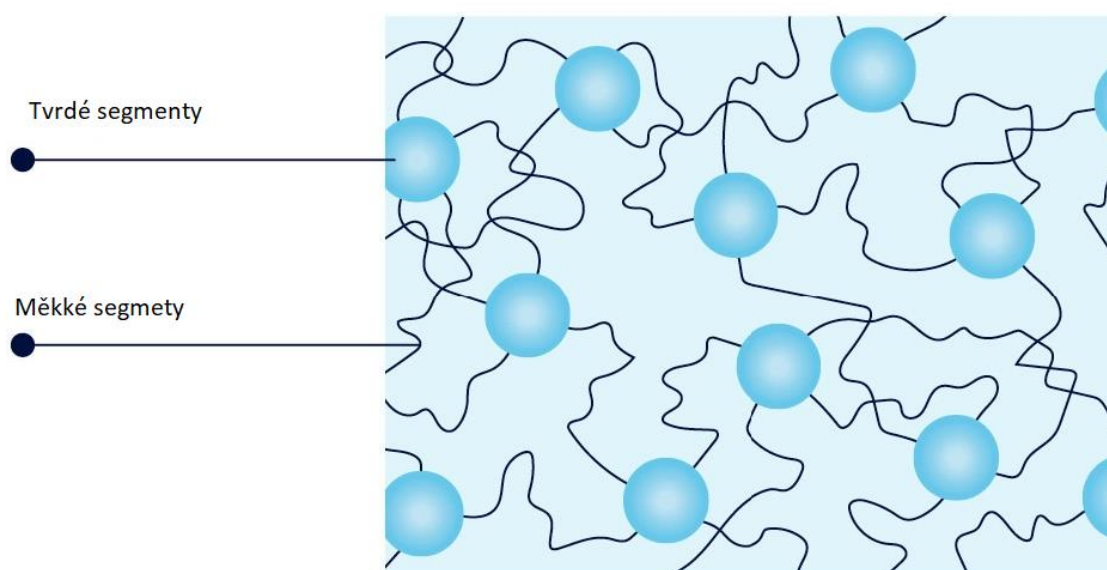
1.2.1 Plasty

U tohoto typu polymerů při vnějším namáhání dochází k nenávratné deformaci. Bývají křehké a tvrdé. Dělí se na termoplasty a reaktoplasty. Rozdíl je v chování materiálů při zvýšení teploty nad teplotu tavení, kdy u termoplastů dochází ke změkčení materiálu a lze je tvarovat. Vše probíhá bez změny chemické struktury. [1,2,3] Reaktoplasty, lze tvarovat pouze určitou dobu po zahřátí, přitom dochází k zasítování molekul a při vychlazování

dochází k postupnému vytvrzení. V materiálu dojde k chemické změně a materiál se stane nerozpustitelný. [2,3]

1.2.2 Elastomery

Elastomery jsou elastické a snadno deformovatelné materiály, které se po deformaci vrací do původního tvaru. Do této kategorie se řadí kaučuky a termoplastické elastomery. Z kaučuku se pomocí vulkanizace sírou vyrábí pryž. Termoplastické elastomery jsou složeny ze dvou segmentů, tvrdých termoplastů a měkkých elastomerů. Jedná se o zasilovanou strukturu, která se při zahřátí velmi snadno tvaruje, protože se elastomery dostanou do tekutého stavu. [2,3]



Obr.3: Rozdělení segmentů u termoplastických elastomerů, překresleno z [3]

1.3 Výhody a nevýhody polymerů

Polymerní materiály mají mnoho **výhod**, pro které jsou využívány. Jde například o nízkou hmotnost. Při porovnání s jinými druhy materiálu mají polymery nižší hustotu, a proto jsou při stejném objemu lehčí. K dalším výhodám patří pevnost. Některé druhy polymerů ji mají velmi vysokou, například uhlíkové vlákno je pevnější než ocelové. Další významnou vlastností je odolnost proti korozi. A v neposlední řadě lze zmínit nízké náklady na výrobu, což v dnešní době představuje jedno z nejdůležitějších hledisek pro použití těchto materiálů. Významně nižší výrobní náklady než u kovů, skla nebo keramiky a flexibilita jejich použití z polymerů dělá velmi výhodný materiál pro široké využití v průmyslu. [3]

Nutno říct, že polymery mají i **nevýhody**. Jednou z největších nevýhod je zhoršená odolnost vůči náročnému prostředí, jako jsou vysoká teplota, vlhkost a UV záření. Při vystavení polymerů těmto podmínkám může dojít ke změně struktury a mohou vzniknout mikrotrhliny a tím může dojít ke zhoršení vlastností, nebo k úplnému zničení. Podstatným problémem je, že některé druhy polymerů jsou inertní vůči biologickému rozkladu, což způsobuje jejich hromadění v přírodě. Při vyšší kontaminaci může dojít k ohrožení zdraví nebo k nevratnému poškození přírody. Řešením pro likvidaci polymerů je recyklace těchto materiálů, jejíž úspěšnost a šetrnost k životnímu prostředí závisí na čistotě a kontaminaci polymeru a detailní znalosti jeho vlastností. Polymery mohou být přímo recyklovatelné, využívány k chemické a termické recyklaci, využívány jako energetická surovina anebo ukládány na skládku. [3]

2 Self-Healing polymery a způsob léčení

Předchozí kapitola se zabývala problematikou polymerů a jejich výhodami a nevýhodami. Tato se bude zabývat chováním polymerů v náročnějším prostředí a možnostmi odstranění některých nevýhod. Dále se zaměří na vytvoření self-healing efektu u polymerů. [4]

V náročném prostředí bývá problematické udržet stálou strukturu polymerů, aniž by docházelo k degradaci v podobě změny vnitřních strukturálních vlastností. Důsledkem je vznik trhlin a mikrotrhlin. [4] Obyčejné trhliny lze pozorovat lidským zrakem, ale co se týče mikrotrhlin to může být velmi problematické. Mikrotrhliny mohou způsobit zhoršení izolace a tím i zhoršit celkovou životnost zařízení a bezpečnost obsluhy, aniž by to bylo pozorováno. Z těchto důvodů se začaly vyvíjet samouzdravující polymery a celkově samouzdravující materiály. [4]

Nejprve by bylo vhodné zmínit změnu u polymerů, na základě které, by začaly disponovat již zmíněnou schopností regenerace. V prvním případě je zapotřebí do polymeru zakomponovat dvě rozdílné látky. Těmi jsou healing agent (uzdravující látka) a katalyzátor. Healing agent je v polymeru uzavřený buď v mikrokapslích, anebo v kanálcích. Při narušení skořápky trhlinou nebo mikrotrhlinou dochází k uvolnění látky a následnému zaplnění vzniklé trhliny. [4] Při natržení polymeru dochází ke smíchání hojivého činidla a katalyzátoru. Katalyzátor je používán proto, aby se urychlila chemická reakce uzdravující látky, a snížila se teplota léčebného procesu. Díky katalyzátoru tedy dochází k zrychlení léčení a samotné zaléčení materiálu je energeticky šetrnější. [4]

Druhý způsob je uplatnění chemických a fyzikálních vazeb polymerů, a to například reversibilních kovalentních vazeb, u kterých se využívá schopnosti lomovat (rozpadat se) a následně znovu formovat při změně teploty. [4,5] Další vazbou je iontová vazba, která pracuje na principu navzájem se přitahujících aniontů a kationtů. Poslední používanou vazbou je síťování pomocí tepelného zpracování. U části self-healing polymerů dochází k využití směsice prekurzorů, které se při zvýšené teplotě propojí v síť a tím obnoví vnitřní strukturu. [4,5]

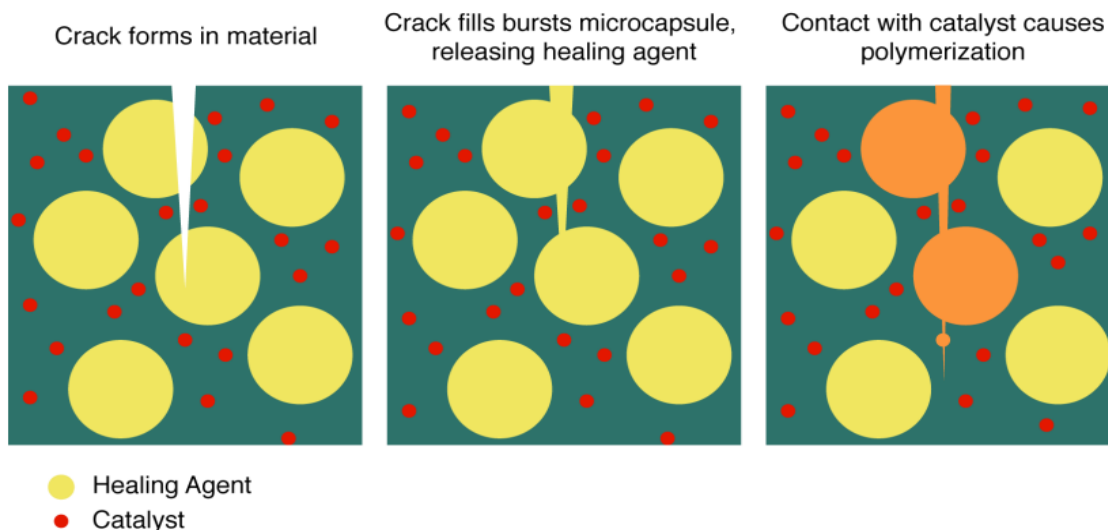
K použití self-healing efektu u polymerů lze přistoupit hned několika různými způsoby. Jak již bylo zmíněno v první kapitole, lze mít systém autonomní a neautonomní. Druhým nejčastějším rozdělením je podle způsobu aplikace hojivé látky na samouzdravování vnější a vnitřní. První případ je již popsán v první kapitole a nyní následuje způsob druhý. [4,5]

2.1 Polymery založené na vnějším samouzdravování

Polymery založené na vnějším samoléčení jsou třídou materiálů, u kterých může docházet k oběma typům samoléčení, jak autonomní, tak při využití vnějších podmětů neautonomní. [4,6] U některých druhů je zapotřebí změny prostředí pro uzdravení. Fungují na principu uzdravující látky, která se dodává do materiálu při výrobě. Existuje několik přístupů k navrhování vnějších samoopravných polymerů. Mohou být použita zapouzdřená léčivá činidla ve třech základních formách, a to mikrokapslích, kanálcích a vaskulárních systémech. [4,5,6]

2.1.1 Zapouzdřené léčivé látky v mikrokapslích

Prvním zmíněným procesem je využití mikrokapslí, které se skládají ze dvou základních vrstev. Obalem kapsle je neaktivní vytvrzená skořápka s jádrem uvnitř. Jádro se skládá z mikronových částic plynů, kapalin, nebo pevných látek. Funkcí skořápky je ochrana a izolace vnitřní látky od vnějších vlivů. Samotnému procesu uzavření se pak říká mikrokapsulace. Výsledné kapsle mohou mít rozměr v řádech nanometrů a mikrometrů, přičemž jejich tvar může být téměř libovolný, nejčastěji jsou kulového nebo nepravidelného tvaru. [5,6]



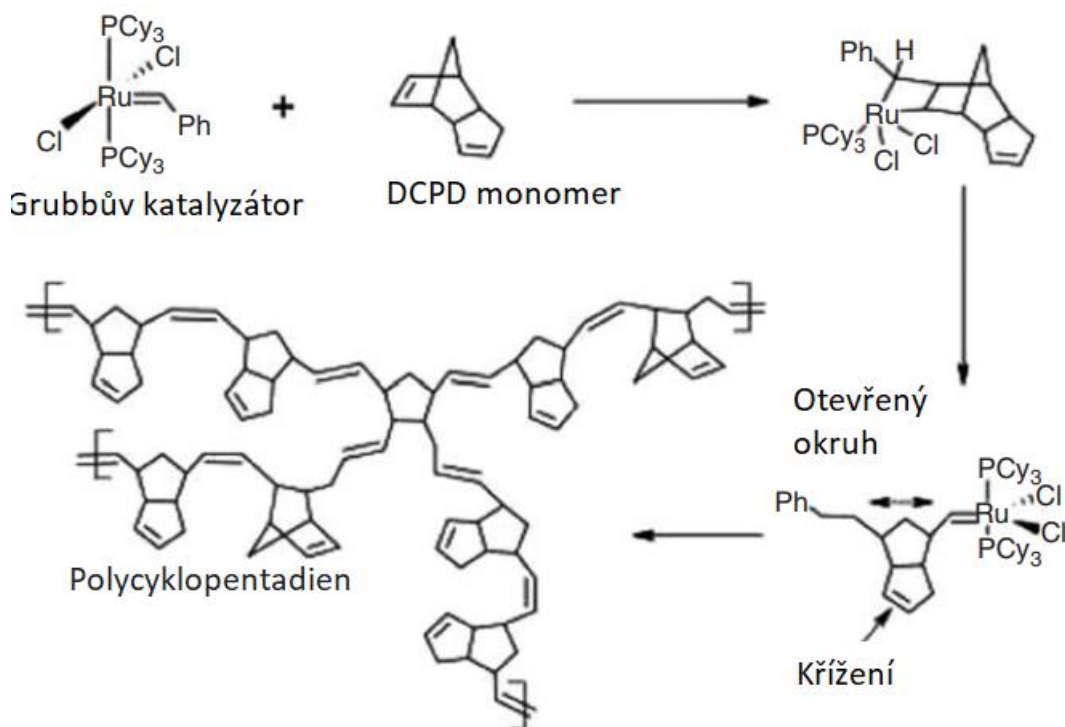
Obr. 4: Princip narušení a залéčení u mikrokapslí [5]

První úspěšný pokus na základě tohoto principu byl proveden prof. Scottem Whitem již v roce 2001. Samoléčivý efekt demonstroval při rozptýlení katalyzátorů a léčivých kapslí do

epoxidové matrice. Jako léčivou látku pak použil dicyklopentadien (DCPD) a k tomu Grubbrův katalyzátor. [19] Když dojde ke styku DCPD a katalyzátoru v epoxidové pryskyřici, je zahájena polymerizace. Nastává tak reakce, při které dochází ke změně vazebních vzorců v molekulách a tvorbě nových vazeb, tzv. metateze. V tomto konkrétním případě pak dochází k polymerizaci metateze s otevřeným okruhem, a tím vznikne silně křížený polycyklopentadien a dochází k vyplnění trhliny. U tohoto případu autoři studie dokázali, že je možné se dostat až na 75 % původní lomové houževnatosti. [6,7,19]

Dalším vývojovým stadiem je použití jiných léčivých látek. Byl použit inkapsulovaný katalyzátor místo inkapsulovaného monomerního léčiva. Monomery, jako je hydroxylofunkcionalizovaný polydimethylsiloxan (HOPDMS) a polydiethyloxysilan (PDES), byly přidány do matrice vinylesteru, kde zůstávají jako mikrofázově oddělené kapky. Polyuretanové mikrokapsle obsahující katalyzátor dindibutylovinylcindilaurát (DBTL) jsou poté rozptýleny v matici. Při prasknutí těchto kapslí katalyzátor reaguje s monomerním a dochází k polykondenzaci monomerů. [6,7,19]

V dnešní době lze využít syntézu samoopravitelných polymerových kompozitů bez použití katalyzátorů. Došlo tak k definování použití latentního vytvrzovacího činidla $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ namísto pevného fázového katalyzátoru pro návrh samoopravných materiálů pomocí reakcí metateze s otevřeným okruhem. [6,7]



Obr. 5: Vznik polycyklopentadienu, překresleno z [5]

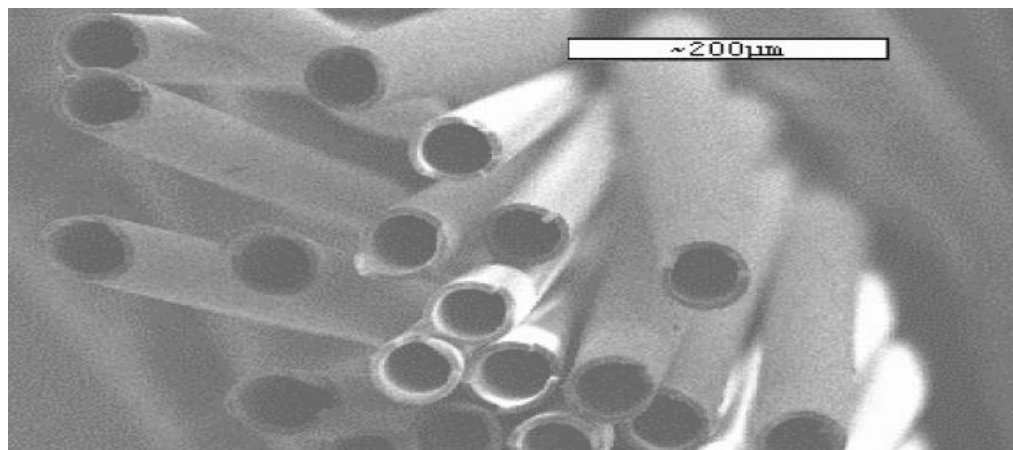
Nevýhodou při použití mikrokapsulí k samouzdravení je, že léčení nelze opakovaně provádět na jednom místě. U mikrokapsulí také není jistota, že se trhлина zcela zaléčí, protože není známé přesné množství léčivých látek. Opakované léčení je možno pouze tehdy, pokud se do trhliny dostane dostatečné množství obou látek. Z těchto důvodů byl vyvinutý jiný systém uschování samoopravných látek do polymeru. [4,6,7]

2.1.2 Vložení dutých vláken a cévní systémy

Dalším přístupem v navrhování vnějších samoopravných polymerů je začlenění vaskulárních systémů do materiálu. Tento způsob lze identifikovat jako systém kanálků nebo cévní. Metoda je založena na podobném principu, jediné, v čem se odlišují, jsou druhy použitých vláken. Při tomto postupu dochází k odstranění jedné z největších nevýhod při použití mikrokapsulí, nelze opakovaně léčit jedno místo. [4,10,11]

Prvním takovým systémem se stal systém borosilikátových skleněných vláken o průměru 30–100 μm , které jsou duté z 55 %. Do vláken byla přidána nevytvrzená pryskyřice s UV fluorescenčním barvivem, aby při poškození byla možná vizuální kontrola. Vlákná byla aplikována ve speciální vrstvené struktuře s úhly 0° a 90° ve směru, a to v matici z epoxidové pryskyřice ve spojení s konvenčním systémem skleněných vláken. U tohoto systému dochází až k 97% obnovení původních tahových vlastností. [10,11]

Jelikož došlo k vyřešení původního problému, kterým byl nedostatek léčivé látky. Další výhodou je možné využití více rozdílných metod k aktivaci pryskyřice. I zde je třeba zmínit nevýhody. Tou nejmarkantnější je tepelná roztažnost. Skleněná vlákna mají rozdílný součinitel roztažnosti než vlákna uhlíková a výroba tohoto druhu je velmi komplikovaná, protože se jedná o velmi stísněný prostor, ve kterém je složité jakkoliv s vlákny manipulovat. [4,10,11]



Obr. 6: Dutá skleněná vlákna [12]

Další přístup, který se nezabývá problémem s množstvím látek v mikrokaspích, se inspiroval přírodou. Nazývá se mikrovaskulární síť. Opírá se o centralizovanou síť, která slouží k distribuci léčivých látek do polymerních systémů prostřednictvím kontinuální cesty. Výrobní proces je složitý a je velmi obtížné dosáhnout syntetických materiálů s těmito sítěmi pro praktické aplikace. [4,10] V tomto procesu se organické barvy nanáší v 3D uspořádání a mezery mezi tištěnými čarami jsou naplněny epoxidovou pryskyřicí. Jakmile se polymer vytvrdí, vymizí dočasná barva, čímž zůstane 3D mikrovaskulární kanál s dobře definovanou propustností. Polymerické systémy s mikrovaskulárními sítěmi byly připraveny začleněním chemických katalyzátorů do polymeru. Po vytvrzení polymeru a odstranění inkové základny se léčivá látka vtahuje do mikrovaskulárních kanálů. [4,10]

2.2 Polymery založené na vnitřním samouzdravování

Za vnitřní samoléčení se považuje, pokud se materiál sám uzdravuje na molekulární úrovni. To znamená, že vazby mezi polymerovými řetězci se mohou obnovit po vzniku trhliny. Tento proces obnovení vnitřních vazeb může být vyvolán různými mechanismy, například tepelnou aktivací, změnou pH, světlem nebo mechanickým tlakem. Všeobecně platí, že pro aktivaci je zapotřebí velmi malé množství energie. Při aktivaci se polymer reorganizuje a naváže sám na sebe, čímž se uzdraví poškozená oblast. [13,14] Samotná aktivace pak probíhá prostřednictvím dočasného lokálního zvýšení pohyblivosti polymerních řetězců. Takové chování se obecně opírá o specifické molekulární struktury polymerů, které umožňují výrazný krok v efektivní mobilitě mezi polymerními řetězci. Tuto metodu lze aplikovat na všechny druhy polymerů. Tento způsob má oproti polymerům založeným na vnějším samouzdravování výhodu v tom, že je zde možný vyšší počet samouzdravujících cyklů. Pro přehlednost se dělí do fyzikální interakce a chemické vazby. [4,13,14]

2.2.1 Fyzikální interakce

Fyzikální self-healing je založený na nekovalentních interakcích včetně difúze a zapletení, π - π tacking, iontových a hydrofobních interakcí, vodíkových vazeb a koordinace kovů. Dobře představitelnou fyzikální metodou vedoucí k dosažení samouzdravujícího efektu je molekulární interdifúze, která vede k zapletení polymerních řetězců. K tomuto procesu dochází při teplotách nad teplotou skelného přechodu použitého polymeru nebo při externí aplikaci například rozpouštědla na poškozené místo. [13,14]

Další způsob je používán u ionomerů. Systémy se typicky skládají z termoplastických iontových kopolymerů (tzv. ionomerů), které jsou tvořeny uhlovodíkovými řetězci, kde část nese skupiny karboxylové kyseliny, které jsou buď částečně nebo úplně neutralizovány kovovými nebo kvartérními amoniiovými ionty. Běžným příkladem je poly(ethylen-komethakrylová) kyselina nebo EMAA (Ethyl Methacrylate Acrylic Acid). Iontové segmenty EMAA mohou tvořit shluky, které působí jako reverzibilní příčné vazby. Lze je rozbít a reformovat vnějšími podněty, jako je teplota a UV světlo. [13,14]

Supramolekulární samoléčivé materiály jsou tvořeny polymery se silnými asociacemi koncových anebo postranních skupin prostřednictvím vodíkových vazeb a koordinace kovů, nebo vodíkových vazeb a π - π -skládání. Tyto pryžové samoopravné materiály mohou být zlomeny a opraveny přivedením rozbitých kusů do těsného kontaktu, a tím umožní přetvoření vodíkových vazeb. [13,14]

Samoléčení prostřednictvím molekulární difúze a zapletení je nejjednodušší a pravděpodobně nejstarší metoda samoléčení. K hojení poškozených oblastí (uzavření dutin) dochází prostřednictvím difúze, propletením a povrchovou interakcí vyvolanou teplem a/nebo tlakem. V zásadě lze tímto způsobem zhojit jakýkoli termoplastický materiál, pokud je teplota a tlak dostatečně vysoká, aby umožnila difúzi a zapletení polymerů. [13,14]

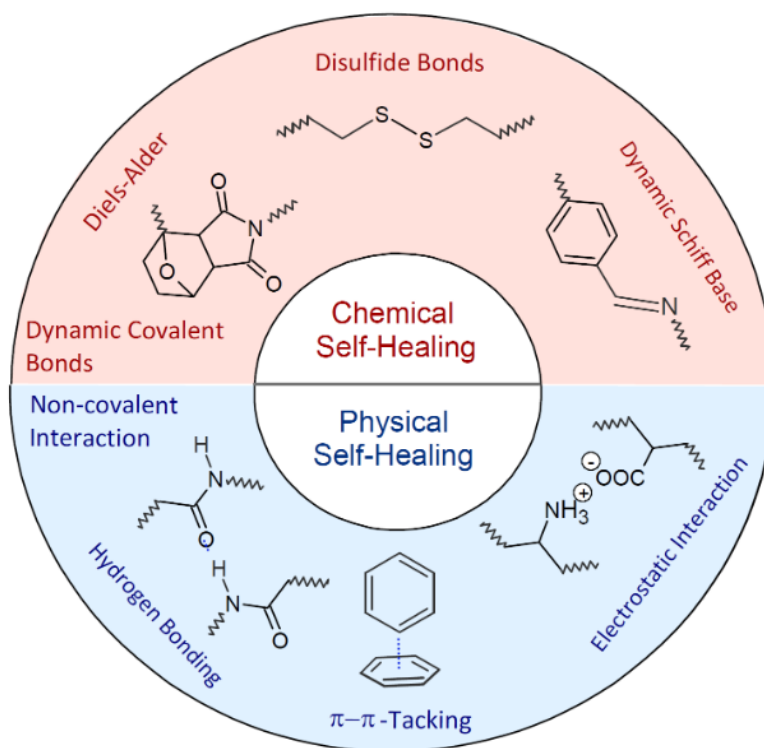
2.2.2 Chemické vazby polymerů

Posledním případem polymerů založených na vnějším uzdravování jsou chemické vazby. Jedním z klíčových typů chemických vazeb používaných v self-healing polymerech jsou kovalentní vazby. Kovalentní vazby vznikají sdílením elektronů dvou atomů, což vede ke vzniku silné a stabilní vazby. V self-healing polymerech se kovalentní vazby navrhují tak, aby se mohly rozpadnout a znovu vytvořit v reakci na poškození. Při vzniku trhliny nebo škrábance poškozené kovalentní vazby reagují s určitými chemickými sloučeninami v materiálu a spouští hojící proces. Mezi tyto sloučeniny lze zařadit aromatické aminy, například dicyklohexylamin (DCHA) nebo benzidin, využívané nejčastěji v odvětví self-healing polymerů. Tyto sloučeniny mohou reagovat s rozbitými kovalentními vazbami a vytvářet nové vazby prostřednictvím reakce zvané Schiffova báze. [13,14]

Další skupinou jsou thioly, což jsou sloučeniny obsahující sulfhydrylovou (-SH) skupinu. Tyto sloučeniny mohou reagovat s poškozenými kovalentními vazbami prostřednictvím reakce známé jako Michaelova adice nebo disulfidová přeorganizace. Příkladem tiolu používaného v self-healing polymerech je 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS). [13,14]

Kromě kovalentních vazeb se v self-healing polymerech využívají i další typy chemických vazeb, jako jsou vodíkové vazby nebo vazby kov-ligand. Tyto vazby vykazují reverzibilní interakce, což znamená, že se mohou rozpadnout a znovu vytvořit v závislosti na vnějších podmínkách. Využití těchto chemických vazeb v self-healing polymerech přináší několik výhod. Zajímavostí vazby kov-ligand je disociace a asociace, které mohou být ovlivněny různými faktory, jako je teplota nebo koncentrace. [13,14]

Vodíkové vazby jsou relativně slabší než kovalentní vazby, což umožňuje rychlejší a efektivnější hojení poškození. Vodíkové vazby jsou slabé intermolekulární vazby, které se mohou tvořit mezi molekulami obsahujícími vodík vázaný na elektronegativní atom, například dusík nebo kyslík, a jiný atom s volnými elektronovými páry. Vodíkové vazby mohou přispět k self-healingu polymerů tím, že se mohou rozpadat a znovu vytvářet v reakci na poškození. Příkladem polymeru využívajícího vodíkové vazby je poly(ethylenglykol) (PEG). Samotný hojící proces pak může být spuštěn různými podněty, jako je změna teploty, světla nebo pH. Během hojícího procesu dochází k chemickým reakcím rozbitých vazeb, které se znovu spojují a obnovují původní strukturu materiálu. Existuje několik mechanismů, které mohou být zapojeny do hojících reakcí, včetně reakcí výměny vazeb, překřížení vazeb nebo redistribuce reaktivních sloučenin. Tyto mechanismy umožňují opravu materiálu a obnovení pevnosti a funkčnosti. [13,14]



Obr. 7: Rozdělení chemického a fyzického vnitřního uzdravování [13]

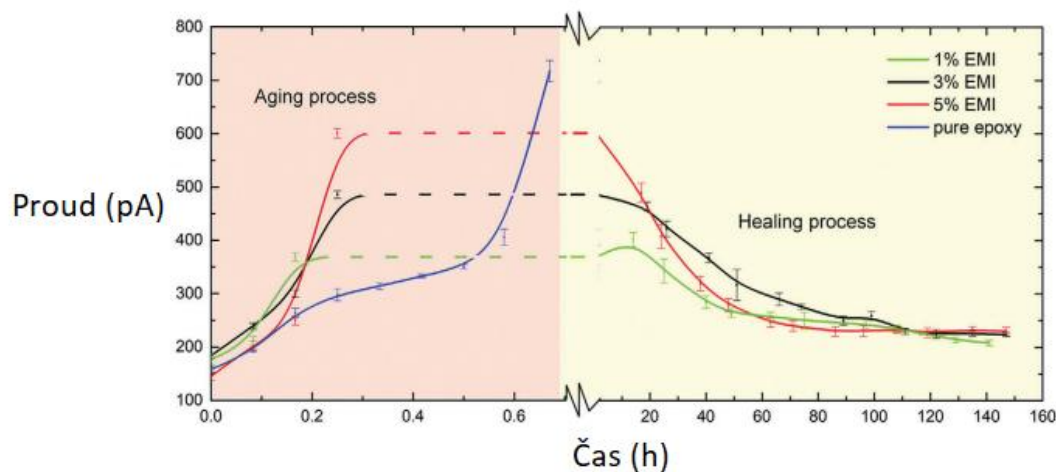
Závěr kapitoly se zabývá budoucností a vývojem. Lze říct, že bylo, a i nadále je zkoumáno mnoho přístupů k této problematice a všechny postupy se pokoušejí co nejefektivněji a v co možná nejkratším čase uzdravit materiál bez vnějšího zásahu. Nejnovější výzkumy se například snaží o provedení pokusů, kde hlavním faktorem je polymerní architektura a její vliv na léčebné schopnosti. [15]

Lze předpokládat, že budoucí výzkum v této oblasti nebude uvažovat pouze o chemických reakcích a podmínkách, za kterých se hojení odehrává, ale také o vlivu mechaniky a struktury samotné polymerní sítě. Předběžné výsledky zdůrazňují zásadní význam jak fyziky, tak chemie pro získání velmi účinných vnitřních samoléčebných systémů.[15]

3 Využití samouzdravujících materiálů v elektrotechnice a energetice

Tato kapitola se zabývá využitím samouzdravujících materiálů v elektrotechnice a energetice, a také problémům, které jsou spojeny s použitím polymerů v tomto odvětví.

Polymery jsou hojně využívány jako dielektrické a elektroizolační materiály od elektronických zařízení až po různé energetické systémy. Důvodem je jejich obecně vysoká elektrická pevnost a nízké dielektrické ztráty. Jejich dalšími nezpochybnitelnými výhodami jsou jednoduché zpracování, nízká hmotnost a cena. Na druhou stranu nevýhodou je tzv. elektrické stromečkování považující se za jeden z hlavních problémů u polymerní izolace. Při působení elektrického pole vysoké intenzity dochází vlivem nečistot a různých anomálií k tvorbě těchto tzv. stromečků. V místech, kde se nachází znečištěný polymer, dochází k vyššímu elektrickému namáhání, které následně vede k mikroskopickému rozpadu materiálu v blízkosti těchto oblastí. To vede ke vzniku dendritických mikrokanálek, výše nazvaných jako elektrické stromečky, které způsobují rozpad polymerní matrice v závislosti na chemické povaze materiálu. Právě tyto problémy lze řešit pomocí samouzdravujících materiálů. Jak je vidět na *obr. 8. [16,17]*



Obr. 8: Průběh proudu při použití různé hodnoty léčivé látky [16]

Při použití čistého epoxidu, kde nedochází k hojení, se vodivé kanálky zvětšují a postupem času jimi prochází stále větší proud. Dodáním léčivé látky Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) karbamát (EMI) v podobě mikrokapslí dochází k uzavírání vodivých

cest a zaléčení zmíněného stromečku. Na *obr. 8* lze vidět procentuální obsažení EMI v epoxidu. [16]

3.1 Izolátory

Bylo zjištěno, že naprostá většina samouzdravujících polymerů má i izolační vlastnosti. Tyto izolační samoopravné polymery mohou být přímo použity jako materiál vhodný k zapouzdření zařízení, jako dielektrické vrstvy a také jako nosné substráty u desek plošných spojů. [17,18]

Samoopravitelné polymery jsou zvláště užitečné ve vysokonapěťových aplikacích, kde je vysoké riziko elektrického průrazu a poškození. Tyto materiály mohou pomoci zabránit elektrickým požárům, výpadkům proudu a poruchám zařízení, což z nich činí základní součást vývoje spolehlivých a udržitelných elektrických systémů. [17,18]

Jedním z polymerů použitých jako izolace může být polyuretan obsahující mikrokapsle s uzdravovacími látkami, který lze považovat za jeden z nejčastěji používaných self-healing polymerů. Chemické složení polyuretanů může zahrnovat polyolové prekurzory, kterými mohou být polyetherpolyoly nebo polyesterpolyoly, a izokyanátové prekurzory, např. methylenbisfenyldiizokyanát. Jako jednu z uzdravovacích látek můžeme zmínit polyol nebo epoxy. [17,18]

Některé polymery využívají supramolekulárních interakcí, jako jsou vodíkové vazby nebo iontové interakce, k dosažení self-healing efektu. Příkladem je polymerní materiál založený na hostitelsko-guestovských interakcích, kde hostitelská složka obsahuje příslušné vazebné místo a guestovská složka obsahuje molekulu schopnou se do hostitelského místa vázat. [17,18]

Polymerní gely jsou také využívány jako self-healing izolátory. Tyto gely mají schopnost sebeorganizace a samouzdravování díky své síti polymerových řetězců. Při poškození se gel může regenerovat prostřednictvím samovolného znovuspojení a přeskupit je. Řetězce jsou vytvořeny pomocí polymerových sítí a tzv. cross-linkerů, které zajišťují stabilitu sítě. Chemické složení polymerů může zahrnovat různé polymerové prekurzory a cross-linkery, které jsou schopny vytvořit stabilní síť. [17,18]

Epoxidové polymery, které obsahují uzdravovací katalyzátory, mohou uzdravit poškození aktivací chemické reakce, která vede k uzavření trhlin a obnovení izolačních vlastností. Tyto polymery reagují na fyzikální nebo chemické podněty, jako je teplota nebo UV záření, aby spustily uzdravovací proces. [17,18]

3.2 Energetické úložiště

S extrémně vysokou teoretickou hustotou energie představují lithium-sírové (Li-S) slibné energetické úložiště další generace. Polymerní pojiva jako součást katod jsou zásadní pro dosažení stabilizované elektrochemie. Zde bylo vyrobeno samouzdravující, vodou založené a dvojitě překřížené pojivo z izolátu sójového proteinu (SPI) a polyakrylamidu (PAM) pro sírovou katodu. Je snadno syntetizováno kopolymerizací methakrylovaného SPI a akrylamidu. Bylo prokázáno, že methakrylovaný SPI působí jako makro-překřížovatel, který se kombinuje s dynamickým překřížením pomocí vodíkové vazby z PAM, což poskytuje SPI-PAM polymernímu pojivu uspokojivou pevnost vazby a vynikající schopnost samouzdravování. Navíc SPI-PAM vykazuje vynikající schopnost kotvení lithiových polysulfidů, která zabraňuje rozpouštění a difuzi lithiových polysulfidů v elektrolytu. Li-S baterie s takovým robustním pojivem SPI-PAM mohou stabilizovat nabíjení a vybíjení po dobu 400 cyklů při vysoké rychlosti nabíjení 6 C. Průměrná ztráta specifické kapacity na cyklus je pouze 0,0545 % a dokonce při ultra vysoké hustotě proudu 20 C zůstává specifická kapacita stále na úrovni $148,2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. S nasycením sírou $2,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ prokázaly sírové katody založené na SPI-PAM vynikající cyklické výkony při 0,5 C po dobu 200 cyklů a kapacita zůstává na úrovni $707,7 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Tyto druhy ekologických pojiv z biologických zdrojů modifikovaných s PAM mají široké využití v bateriích Li-S s vysokou energetickou hustotou. [17]

Dalším využitím je vytvoření tenké pevné membrány, která disponuje samoléčící polymerní maticí. Ta proniká dutinovým prostorem anorganické pevné látky. Koncept je aplikován jako separátor v baterii s celosklovitým elektrolytem s katodou na bázi FeS_2 a dosahuje vynikajícího výkonu po dobu více než 200 cyklů. Zpracování v suchých podmínkách představuje paradigmatický posun pro začlenění vysoké hmotnosti aktivního materiálu do smíšených matricových membrán. [17]

3.3 Dielektrická vrstva kondenzátoru

Dielektrickou vrstvu lze vytvořit za pomoci samouzdravujícího polymeru, který používá zasítování mastnými dimerními kyselinami a močovinou na bázi supramolekulárních vodíkových vazeb. Tento polymer vykazuje velmi podobné vlastnosti jako běžná termoresponzivní pryž a vykazuje obnovitelnou roztažitelnost až o několik set procent a malé tečení při zatížení. Tento polymer by se mohl sám uzdravit bez potřeby vnějšího vlivu při pokojové teplotě. Proces by pak mohl opakovat mnohokrát. Při nanesení uhlíkových

nanotrubiček na tento samoopravný polymerní substrát lze připravit samoopravné elektrody superkondenzátorů. [17,18]

V dalším příkladu byl jako zapouzdřovací materiál pro super kondenzátory ve tvaru vlákna použit samozacelující se polyuretanový polymer. Výsledné super kondenzátory, které těžily ze self-healing efektu polyuretanové skořepiny, vykazovaly dobrou stabilitu a vynikající samoopravné vlastnosti. Vzhledem k rychlému vývoji flexibilních, přenosných, nositelných zařízení pro sběr a uchovávání energie existuje naléhavá potřeba vyvinout multifunkční samoopravné zapouzdřovací materiály (vysoká flexibilita, vynikající samoléčitelnost, žádoucí fyzikální a/nebo chemické vlastnosti) pro zvýšení odolnosti a spolehlivosti těchto zařízení. [17,18]

3.4 Využití samouzdravujících polymerů v polovodičových součástkách

Samoopravné polymery by mohly být potenciálně použity jako polovodiče v elektronických zařízeních, což poskytuje řadu výhod oproti tradičním polovodičovým materiálům. Použití by mohlo zvýšit odolnost a životnost elektronických zařízení. Další výhodou samoopravných polymerů jako polovodičů je jejich flexibilita. Tradiční polovodičové materiály, jako je křemík, jsou tuhé a křehké, což může omezit jejich použití v určitých aplikacích. Na druhé straně samoopravné polymery jsou typicky flexibilnější a mohou být navrženy tak, aby odpovídaly různým tvarům a velikostem. [17]

Existují však také některé problémy spojené s používáním samoopravných polymerů jako polovodičů. Například jejich vodivost nemusí být tak vysoká jako u tradičních polovodičových materiálů. Navíc samotný proces hojení by mohl potenciálně ovlivnit vodivost materiálu. [17]

Jedním z případů samouzdravujícího polymeru u polovodičů je síťový organokovový polymer s vodivostí přibližně $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Byl zkřížen reverzibilními vazbami mezi N-heterocyklickými karbeny (NHC) a přechodnými kovy, které jsou elektricky vodivé a strukturně dynamické. Při rozřezání tenkého vodivého filmu se vytvořily mikrotrhliny a počet průběhů elektronové perkolace se snížil, což vedlo k nárůstu elektrického odporu. Při tepelném (150 °C) a výparovém ošetření rozpouštědlem se vodivý tenký film mohl samoléčit mikrotrhliny díky znovuvytvoření přerušovaných vazeb NHC-kov. [17,18] Vedle komplexů N-heterocyklického karbenu-kovu popsal Giuseppeonův tým novou třídu hojitelných supramolekulárních polymerů jako organických kovů založených na fotoindukovaných přenosových komplexech náboje v prostoru. Jednorozměrné

supramolekulární nanodráty samoorganizované z tris-amidových triarylaminů vykazovaly podobné vlastnosti přenosu náboje jako v kovových vodivých konjugovaných polymerech a projevovaly elektrickou vodivost. Důležitější je, že difúze světlem indukovaných supramolekulárních polaronů v nanodrátech efektivně opravovala strukturální defekty, tj. boční nebo rotační nesouhlasné uspořádání vazeb, pod vlivem krátkého světelného pulzu (15 s). Tato práce poskytuje nový přístup k návrhu intrinsicky samoléčících vodičů. [17]

Druhý případ byl popsán nedávno. Jedná se o použití intrinsicky protažitelného a samoléčitelného polovodičového polymeru prostřednictvím zavedení nekovalentních vazeb na bázi vodíkových můstků. Protažitelné a samoléčitelné polovodičové polymery byly založeny na opakujících se jednotkách 3,6-di(thiofen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dionu (DPP) a nekonjugovaných jednotkách vodíkového vazebnictví 2,6-pyridin-dikarboxamidu (PDCA) v polymerovém základu. Efekt energetické disipace nekovalentního vodíkového vazebnictví pod stresem umožnil konjugovanému polymerovému filmu udržet svou vysokou pohyblivost pole-faktoru (více než $1,32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) i po 100 protaženích při 100% deformaci. [17,18] Dynamická povaha vodíkových vazeb filmu mu dodala schopnost hojení a opravy nanotrhlých míst v poškozeném filmu. Plně protažitelné tenké organické polovodičové tranzistory (OTFT) vyrobené se samoléčitelným a protažitelným polovodičovým polymerem vydržely 500 protažení při 25% deformaci, aniž by došlo k nějakému zjevnému poklesu výkonu. [17,18]

3.5 Solární panely

Samoléčitelné materiály se v solárních panelech používají jako ochranná bariéra. Solární články z olověných halidových perovskitů založené na $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ získaly velkou pozornost díky své vysoké účinnosti přeměny energie (PCE), která se přibližuje rekordním hodnotám olykrytalických křemíkových modulů. Nicméně materiály olověných halidových perovskitů se snadno rozpouštějí a degradují při vystavení vlhkému prostředí, což znamená nízkou stabilitu pro dlouhodobý provoz. [17,18] K řešení tohoto problému byl vytvořen první samoléčitelný solární článek z perovskitů založený na izolačním polymerovém nosném skeletu. Jako materiál nosného skeletu byl zvolen polyethylenglykol (PEG), který byl přidán do prekurzorového roztoku PbCl_2 a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ pro vytvoření kontinuální vrstvy absorpčního perovskitu na základě PEG skeletu pomocí mírně teplotního procesu. Propletené dlouhé řetězce molekul PEG sloužily jako třírozměrná nosná matrice pro perovskitové krystaly a mohly se těsně ukotvit na povrchu perovskitových krystalů pomocí

vodíkových můstků. Tyto molekuly PEG dokázaly účinně absorbovat vodu a vytvořit kompaktní vlhkostní bariéru kolem zrn perovskitových krystalů, čímž minimalizovaly pronikání vody do perovskitového filmu. Tím došlo k ochraně před vodou. [17,18]

3.6 Nanogenerátory

Největší potenciál self-healing polymerů při výrobě elektrické energie z mechanické spočívá v triboelektrických nanogenerátorech. Ty disponují dobrou výkonností pro sběr mechanické energie, jsou proto zajímavé a důležité pro další vývoj. Jsou také zvláště atraktivní pro použití v nositelných zařízeních. V běžných tohoto typu se využívají vzorované triboelektrické vrstvy s mikro a nanostrukturou ke zvýšení výkonu pomocí zvětšení kontaktní plochy. [17] Avšak tyto struktury vrstev mohou být po dlouhé době provozu snadno poškozeny, což vede ke zhoršení celkového výkonu. Nejslibnějším řešením by bylo dodat triboelektrickým nanogenerátorům schopnost samoléčení, která by umožňovala opravu poškozené vrstvy a následné obnovení celkového výkonu nanogenerátorů. Byly navrženy generátory s paměťovým tvarem na bázi polymeru, které prokázaly schopnost samoléčení a obnovení svého výkonu po degradaci. Do nanogenerátorů byl integrován tvarově paměťový polymer polyuretan (PU) jako mikrovzorovaná triboelektrická vrstva, protože má mírný negativní triboelektrický účinek a schopnost vrátit se do své původní podoby z deformovaného stavu. Po ohřátí PU nad skelný přechod po dobu 30 s by se výsledné triboelektrické nanogenerátory mohly vrátit do své původní struktury a zachovat své schopnosti sběru mechanické energie. Navíc by bylo možné po sobě následovně opakovat degradaci a hojení více než 30krát. Odolnost a životnost triboelektrických nanogenerátorů byla významně zlepšena díky strategii samoléčení založené na tvarově paměťovém polymeru. [17,18]

4 Přehled diagnostických metod

Ověření samoopravného procesu je klíčové pro zajištění účinnosti a výkonu materiálu. K vyšetření a kvantifikaci rozsahu samoléčení lze použít různé diagnostické metody. V této kapitole je přehled některých nejčastěji používaných diagnostických metod pro ověření samoléčebného procesu. [19]

4.1 Vizuální kontrola

Vizuální kontrola je jednou z nejjednodušších a nejpoužívanějších metod pro ověření samoléčení. Zahrnuje pozorování materiálu před a po procesu samoopravování, zda nevykazuje viditelné známky poškození, jako jsou praskliny nebo deformace. Tato metoda je užitečná pro detekci makroskopického poškození a změn vzhledu. Nedokáže však detekovat mikroskopické poškození, takže není vhodný pro detekci všech typů poškození. [19]

4.2 Mechanické testování

Mechanické testování se používá ke kvantifikaci mechanických vlastností samoopravných materiálů. Lze provádět různé typy mechanických zkoušek, jako je zkouška tahem, ohybem a zkouška únavou materiálu. [20]

Tahový test měří pevnost a pružnost materiálu. Vzorek polymeru je vystaven tahovému napětí, kdy se změří jeho mechanické chování, jako je pevnost v tahu, mez pevnosti a prodloužení při poruše. Tyto vlastnosti mohou poskytnout informace o odolnosti polymeru vůči poškození a jeho schopnosti se samouzdravit. Při **testu ohybovém** je vzorek polymeru vystaven ohybovému napětí. Měří se jeho schopnost odolat ohybovému namáhání, ohybová pevnost a ohybový modul elasticity. [20] Tento test může odhalit jakékoliv slabé body nebo trhliny v polymeru a poskytnout informace o jeho samouzdravovací schopnosti. Posledním zmíněným jsou **únavové testy**, ty se používají k posouzení odolnosti polymeru vůči opakovaným cyklům zatížení. Vzorek polymeru je namáhán opakovanými cykly napětí a zjišťuje se jeho životnost a chování během cyklického zatěžování. Tento test může odhalit jakékoliv změny v mechanických vlastnostech polymeru v průběhu času, včetně jeho schopnosti samouzdravit poškození způsobené cyklickým namáháním. [20]

Výsledky z popsaných testů lze použít k vyhodnocení stupně obnovy mechanických vlastností a ke zjištění, zda byl proces samoopravování úspěšný. Tato metoda je užitečná pro detekci obnovy mechanických vlastností materiálu. [20]

4.3 Chemická analýza

Chemická analýza se používá k identifikaci chemických změn, ke kterým dochází během samoléčebného procesu. Jednou ze základních technik ověření self-healing efektu je chromatografická metoda. Používá se více typů, jako například je plynová chromatografie (GC) a kapalinová chromatografie (HPLC). [20,21] Tyto metody umožňují kvantifikaci a identifikaci uzdravovacích látek a sledování jejich koncentrace před a po samouzdravování. Výsledky lze použít ke stanovení chemického složení materiálu před a po samoopravném procesu. Dále lze provést analýzu povrchu po Samouzdravování. Tato chemická metoda může být provedena pomocí technik, jako je rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Tyto metody umožňují vizualizaci změn v povrchové morfologii a chemickém složení polymeru po samouzdravování. [20,21]

4.4 Elektrická analýza

Elektrická analýza se používá k hodnocení samoopravného procesu materiálů, které mají elektrické vlastnosti. [20,21]

Elektrická impedanční spektroskopie (ESI) se zaměřuje na zkoumání impedanční odezvy materiálu na proměnné elektrické signály v různých frekvenčních oblastech. Tato analýza umožňuje sledovat změny v impedanci, vodivosti a kapacitě polymeru, které se mohli při zaléčení objevit. Při správně fungujícím self-healing mechanismu se očekává, že poškození v materiálu bude kompletně uzdraveno, což by mělo vést k obnovení počátečních elektrických vlastností. [20,21]

Druhou metodou je měření elektrické odolnosti polymeru po samouzdravování je užitečnou metodou pro posouzení izolačních vlastností materiálu. Poškození polymeru může vést ke snížení elektrické odolnosti, což znamená zvýšenou propustnost elektrického proudu. Při správném zafungování self-healing efektu by měly být elektrické odolnosti vlastnosti stejné jako u původního stavu. [20,21]

Velmi podobnou metodou je potom měření elektrické vodivosti polymeru po samouzdravování. Ta poskytuje informace o obnově vodivých cest v materiálu. Pokud je self-healing mechanismus úspěšný, očekává se, že vodivost polymeru bude obnovena nebo dokonce zlepšena po poškození. [20,21]

Poslední z metod využívající elektrickou analýzu je elektrická stabilita. Touto metodou se zjišťuje stav elektrických vlastností polymeru v časovém průběhu. Opakované poškození

a samouzdravování mohou mít vliv na dlouhodobou stabilitu self-healing mechanismu. [20,21]

Sledování změn elektrických parametrů, jako je vodivost nebo impedance, po opakovaném cyklu poškození a samouzdravování poskytuje informace o odolnosti a spolehlivosti polymeru při dlouhodobém používání. Výsledky lze použít k určení, zda samoopravný proces obnovil elektrické vlastnosti materiálu. [20,21]

4.5 Analýza akustické emise

Analýza akustické emise (AE) se používá k detekci akustických signálů produkovaných během samoopravného procesu. Tato metoda zahrnuje detekci a analýzu zvukových vln produkovaných materiálem během procesu hojení. Výsledky lze použít k detekci procesu hojení a k vyhodnocení účinnosti samoléčebného procesu. AE analýza umožňuje detekovat vznik akustických signálů, které se objevují při poškození polymeru. Tyto signály mohou být způsobeny růstem trhlin, porušením vazeb, nebo jinými degradačními procesy v materiálu. Identifikace a analýza těchto signálů umožňuje určit rozsah a umístění poškození v polymeru. [22] Po detekci poškození může AE analýza sledovat akustické signály, které vznikají během procesu samouzdravování. Při aktivaci self-healing mechanismu se mohou objevit charakteristické akustické signály, které svědčí o probíhajících reakcích a uzdravování poškozené oblasti. Analyzováním vlastností akustických signálů lze posoudit úspěšnost samouzdravování polymeru. Pokud je self-healing mechanismus efektivní, očekává se, že intenzita akustických signálů spojených se samouzdravováním bude postupně slábnout, zatímco signály spojené s poškozením budou časem snižovat. [22]

Závěrem této kapitoly lze říct, že ověření samoopravného procesu je klíčové pro zajištění účinnosti a výkonu materiálu. K vyšetření a kvantifikaci rozsahu samoléčení lze použít různé diagnostické metody. V závislosti na typu materiálu a poškození, kterým prošel, lze použít různé diagnostické metody. Kombinací těchto metod lze poskytnout komplexnější zhodnocení samouzdravovacího procesu. [19,20,21]

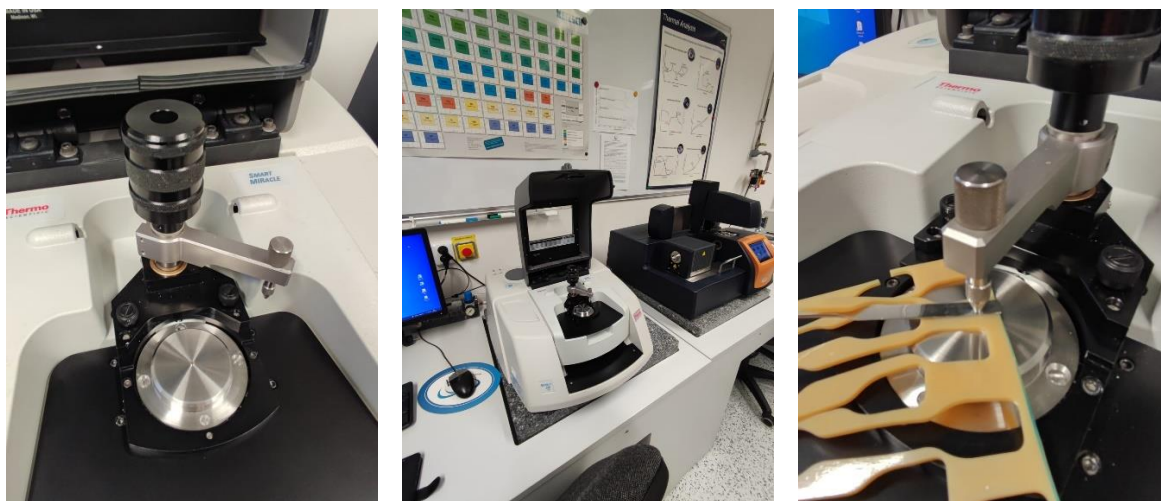
5 Použité metody pro provedení experimentu

První úkol, po poskytnutí materiálu bylo, pomocí níže popsaných metod, určit o jaký materiál se jedná. Pro primární určení materiálu byla nejvíce využita infračervená spektroskopie a termická analýza. Dále byla během série pokusů použita diferenční skenovací kalorimetrie, širokopásmová dielektrická spektroskopie a mechanická tahová zkouška. Všechny tyto analýzy jsou popsány v kapitole níže.

5.1 Infračervená spektroskopie

Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR) je analytická metoda, která umožňuje podrobné studium struktury a chemického složení vzorků. Princip FTIR spektroskopie spočívá v rozložení infračerveného záření na široký spektrální rozsah a jeho následné transformaci pomocí Fourierovy transformace. Infračervené záření interaguje s látkou a dochází k absorpci specifických vlnových délek, které jsou charakteristické pro chemické vazby a strukturu látky. Získaná spektra obsahují informace o absorpčních pásmech, která slouží k identifikaci jednotlivých komponent vzorku. [23,25]

FTIR spektroskopie se často provádí pomocí spektrometrů vybavených interferometrem, který generuje interferogramy. Interferogram je záznam intenzity světla jako funkce optické dráhy rozdílu v interferometru, který je následně převeden zpět na infračervené spektrum pomocí Fourierovy transformace, která získává frekvenční informace obsažené v interferogramu. Výsledkem je infračervené spektrum, které ukazuje absorpční pásma vzorku a poskytuje informace o chemickém složení. [23,25]



Obr. 9: Přístroj pro měření Fourierovy transformační infračervené spektroskopie

Tato metoda je známá svou vysokou přesností a citlivostí. Může detekovat i malé množství látek ve vzorku a rozlišit mezi různými izomery, polymery nebo strukturami. FTIR se také často kombinuje s dalšími analytickými technikami, jako je mikroskopie, termická analýza nebo plynná chromatografie, pro ještě podrobnější charakterizaci vzorků. [23,25]

Pro měření infračervenou spektroskopií je rozsah vlnových délek rozdělen na blízkou, střední a vzdálenou oblast. Meze těchto oblastí vyjadřují tzv. vlnočtem $\bar{\nu}$ vyjádřeným cm^{-1} . Jedná se o převrácenou hodnotu vlnové délky. Blízká infračervená oblast je dána rozsahem $13000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ střední přísluší rozsah $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ a vzdálené $200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$. [23,25]

Výhody FTIR spektroskopie jsou zřejmé. Je to neinvazivní metoda, která nepoškozuje vzorek, což znamená, že může být použita na cenné nebo vzácné materiály. Oproti ostatním použitým metodám je velmi rychlá a vyžaduje minimální přípravu vzorku. Využití je převážně pro identifikaci neznámých látek, kde každá látka má své charakteristické absorpční pásma, které fungují jako její „chemický otisk“. Porovnáním spektra neznámé látky se spektry referenčních látek v databázích je možné získat informace o identitě vzorku. [23,25]

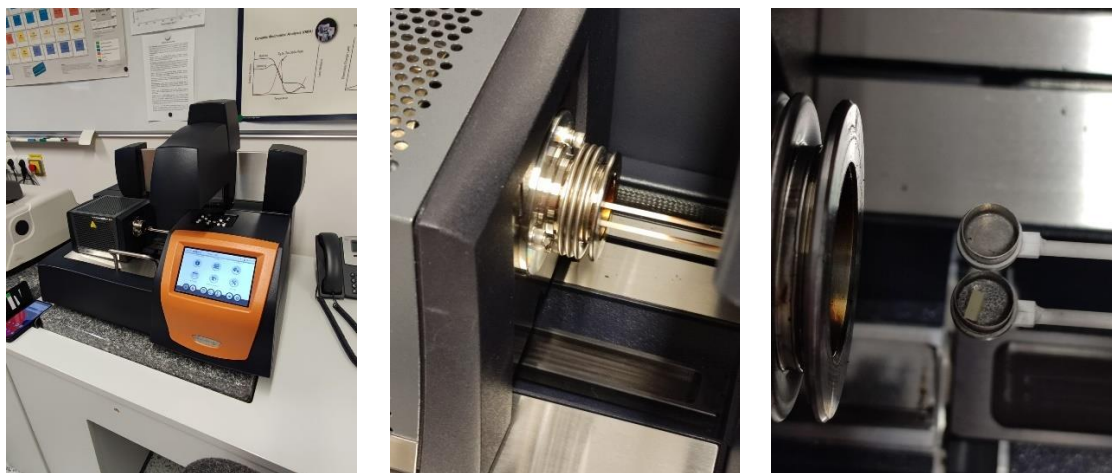
FTIR spektroskopie má také důležité místo v materiálovém výzkumu. Pomocí FTIR spektroskopie lze charakterizovat strukturu a složení materiálů včetně polymerních materiálů, keramiky, kovů a povrchů. Je využívána k analýze struktury povrchů, detekci přítomnosti nečistot nebo příměsí a sledování změn v materiálech v důsledku stárnutí, vystavení prostředí nebo mechanického namáhání. [23,25]

5.2 Termogravimetrie (TGA)

Termogravimetrie (TGA) je analytická metoda používaná k monitorování hmotnostních změn vzorku v závislosti na teplotě. Vzorek je umístěn v termické cele, která je pak umístěna v peci. Teplota je postupně zvyšována při neustálém monitorování hmotnosti vzorku. [24,25]

Hmotnostní změna vzorku může být způsobena různými faktory, jako je odpařování, termický rozklad, oxidace, chemické reakce nebo fázové přeměny. Tyto události mohou vést ke ztrátě hmotnosti (expanzi) nebo získání hmotnosti (kontrakci) vzorku. Hmotnostní křivky získané z TGA měření umožňují identifikaci a kvantifikaci složek ve vzorku a analýzu jejich termických vlastností. Jednou z funkcí TGA je tedy možnost stanovit vlhkost vzorku, jelikož při měření se určitá ztráta hmotnosti přiřazuje odpařování. [24,25]

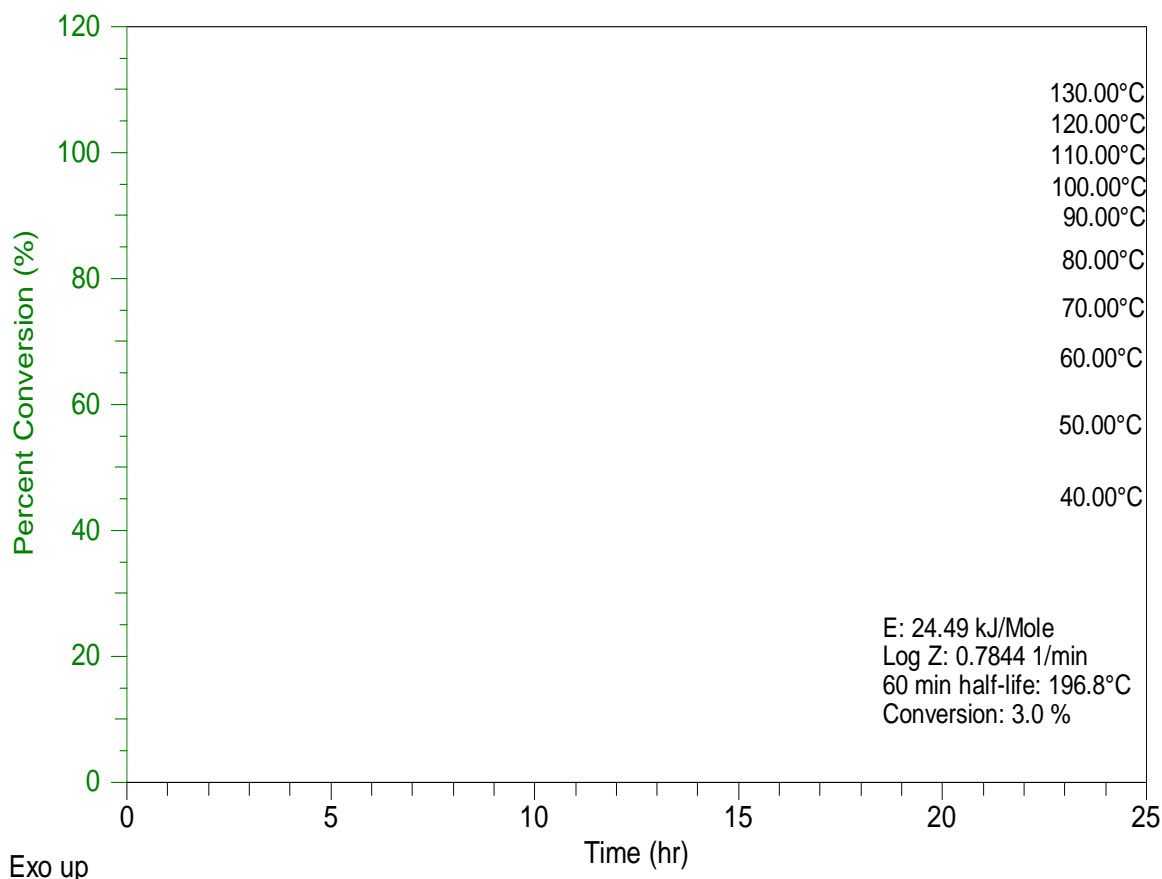
Dalším důležitým výstupem metody je schopnost analyzovat složení vzorku a určit obsah organických a anorganických složek. Při termickém rozkladu organických látek dochází ke ztrátě hmotnosti, zatímco oxidace anorganických látek může vést ke získání hmotnosti. [24,25]



Obr. 10: Přístroj pro měření termogravimetrie

Termogravimetrie umožňuje studium tepelné stability materiálů. Tím, že se sleduje hmotnostní změna vzorku s rostoucí teplotou, lze identifikovat teploty, při kterých dochází k termickým rozkladům, tání, krystalizaci nebo jiným tepelným událostem. Tento typ analýzy poskytuje důležité informace o tepelném chování vzorku a jeho stabilitě. [24,25]

TGA je možné využít k hodnocení kinetiky rozkladu. Měření může poskytnout informace o rychlosti rozkladu vzorku. Při postupném zvyšování teploty se měří změna hmotnosti vzorku v čase. Z těchto dat lze odvodit kinetické parametry, jako je aktivační energie a reakční rychlost. [24,25] To je užitečné pro posouzení stability materiálu a předpověď jeho chování při různých podmínkách. Tímto způsobem se navrhuje doba a teplota experimentu pro zkoumaný materiál. Naměřený graf *Obr. 9* lze vytvořit pomocí různé rychlosti zahřívání vzorků při konstantním úbytku hmotnosti 3 %. [24,25]



Obr. 11: Kinetické parametry pro určení doby a teploty stárnutí vzorku XNBR

Další aplikací TGA je studium hořlavosti a hoření materiálů. TGA může poskytnout informace o teplotě, při které dochází k termickému rozkladu materiálu a uvolnění hořlavých plynů. Tímto způsobem může být posouzena hořlavost materiálu a jeho potenciální rizika. [24,25]

5.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC analýza)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je analytická metoda používaná k měření tepelných a fázových změn v materiálech. Je to jedna z nejčastěji používaných technik v oblasti termické analýzy. [25] DSC umožňuje studovat tepelná chování vzorku při zvyšování nebo snižování teploty, což poskytuje důležité informace o jeho termodynamických vlastnostech. Principem je porovnání teploty vzorku s referenčním materiálem během tepelného cyklu. Vzorek a referenční materiál jsou umístěny ve dvou oddělených komorách a zahřívány nebo chlazeny. Při této manipulaci se zjišťuje rozdíl teplot mezi vloženým vzorkem a referencí. Tato hodnota je zaznamenána jako funkce času nebo teploty a vyjadřuje tepelné vlastnosti vzorku. [25]

Pomocí této metody lze získat informace o teplotě tání pevných látek. Při zvyšování teploty dojde k absorpci energie vzorkem a teplota vzorku se zvýší nad referenční teplotu. Na grafu DSC se teplota tání projeví jako exotermický nebo endotermický skok, což poskytuje informaci o teplotě tání a entalpii tání vzorku. Dále umí detekovat tepelný rozklad, který je charakterizován exotermickou reakcí, při které dochází k uvolnění tepelné energie. Tento proces je popsán grafem, který ukazuje exotermický peak odpovídající rozkladu vzorku. [25]



Obr. 12: Přístroj pro měření diferenciální skenovací kalorimetrie

Pro měření vzorku bylo nejdůležitější získání informací o skelném přechodu, což je termodynamický jev, který se vyskytuje u polymerů. Jde o přechod z amorfní fáze, ve které jsou řetězce polymeru nespojené a zablokované, do fáze, ve které se řetězce začínají pohybovat, což vede ke zvýšení pohyblivosti řetězců a snížení viskozity materiálu. Skelný přechod je tedy spojen se změnou elastických vlastností polymeru. [25]

5.4 Širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS metoda)

Širokopásmová dielektrická spektroskopie (BDS) je analytická metoda používaná k měření elektrických vlastností materiálů v širokém frekvenčním rozsahu. Tato technika umožňuje detailní studium dielektrické odezvy materiálů na změny frekvence a teploty. [26]

Princip BDS spočívá v aplikaci proměnného elektrického pole na vzorek a měření odezvy vzorku v závislosti na frekvenci. Tento proces se provádí pomocí impedančního analyzátoru, který generuje a měří elektrické signály v širokém frekvenčním rozsahu. Impedance vzorku je složena z odporových a reaktančních složek, které jsou způsobeny kapacitou a indukcí vzorku. BDS měření poskytuje informace o dvou hlavních parametrech.

První z nich je permitivita (elektrická konstanta) a druhý je ztrátový úhel $\tan \delta$ (dielektrická ztráta). Permitivita popisuje, jak materiál reaguje na elektrické pole a je charakterizována schopností uchovávat energii v elektrickém poli. Dielektrická ztráta se vztahuje k energetickým ztrátám ve vzorku v důsledku elektrického pole. [26]

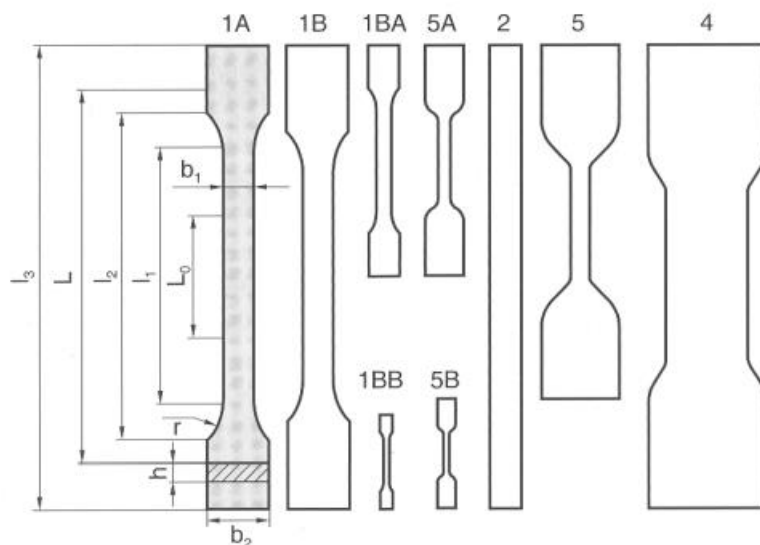


Obr. 13: Přístroj pro měření Širokopásmová dielektrická spektroskopie

BDS umožňuje zkoumat různé druhy materiálů. V oblasti polymerní vědy se využívá k studiu struktury a dynamiky polymerů, monitorování polymerizačních procesů a charakterizaci polymerových materiálů. Měření lze provádět v širokém frekvenčním rozsahu od nízkých frekvencí (typicky v řádech mHz nebo méně) až po mikrovlnné frekvence (řádově GHz). To umožňuje studovat různé elektrické jevy a procesy, jako je relaxace dipólů, iontová vodivost, reakce povrchových vrstev, polymerní dynamika a mnoho dalších. [26]

5.5 Mechanická tahová zkouška

Tato metoda je používána k posouzení mechanických vlastností za různých tahových podmínek. Výsledné mechanické charakteristiky nejsou absolutní konstantou, jedná se o veličiny, které závisí na tvaru zkoušeného materiálu. Proto je důležité zachovávat ho konstantní při celém průběhu měření. Tvar lopatiček se pro jednotlivé typy materiálů může lišit, ale tvary jsou vždy definovány normou ČSN EN ISO 527-2. [27]



Obr.14: Přehled používaných tahových vzorků podle normy [1]

Tahové charakteristiky materiálu jsou jeho nejzákladnějšími mechanickými vlastnostmi. Na zkoušené těleso působí síla v jednom směru a tím je možné zobrazit průběh deformace, resp. poměrného prodloužení v závislosti na normálovém napětí. Zkušební těleso je uchyceno do čelistí zkušebního stroje. [1] Během zkoušky se zaznamenává závislost působící síly na poměrném prodloužení zkušebního vzorku, které se snímá za pomoci roztažení uchycovacích čelistí. Pro výpočet mechanického napětí (σ) platí rovnice:

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ (MPa, N, mm}^2\text{)} \quad (1)$$

Kde platí že: $F = \text{Síla}$, $S = \text{plocha}$ [1]

A pro výpočet relativního prodloužení platí:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100\% \text{ (\%, mm, mm)} \quad (2)$$

Kde platí že: $\Delta L_0 = \text{Prodloužení}$, $L_0 = \text{Počáteční roztažení uchopovacích čelistí}$ [1]

Z obou výše uvedených rovnic lze následně vypočítat Youngův modul:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ (MPa, MPa, -)} \quad (3)$$

Kde platí že: $\sigma = \text{Mechanické napětí}$, $\varepsilon = \text{Relativní prodloužení}$ [1]

6 Charakteristika měřeného materiálu XNBR

Základním úkolem ze zjištěných a poskytnutých informací bylo určit, jaký materiál je pro experiment k dispozici.

6.1 Charakterizace XNBR

Jediná informace o dodaném materiálu byla, že se jedná o self-healing materiál, který poskytl Institute of Polymer Science and Technology (ICTP-CSIC) Madrid. Pomocí Fourierovy transformační infračervené spektroskopie FTIR a databáze materiálů dodané k softwaru OMNIC, který ovládá tuto metodu měření bylo určeno, že se jedná z 83 % o materiál NBR (Nitrile Butadiene Rubber) neboli akrylonitril-butadien-kaučuk. Z dostupných informací pak bylo rozhodnuto, že se jedná o materiál XNBR (Karboxylovaný akrylonitril-butadienový kaučuk).

Karboxylovaný akrylonitril-butadienový kaučuk (XNBR) je terpolymer (polymer složený ze tří různých monomerů) složený z akrylonitrilu, butadienu a monomerů obsahujících karboxylové skupiny, jako jsou kyselina akrylová a metakrylová. XNBR obsahuje různé aktivní funkční skupiny, včetně nitrilových skupin ($-\text{CN}$), karboxylových skupin ($-\text{COOH}$) a alkenových skupin. [28] Všechny tyto skupiny se mohou účastnit při reakci křížového vázání, což vede k vytváření různých typů vazeb, především kovalentních a iontových. Laterální karboxylové funkcionality $-\text{COOH}$ poskytují další místa pro vytvrzování a umožňují použití vytvrzovacích činidel, která s nimi mohou reagovat a přispívat k vytváření iontových vazeb. Tradiční vytvrzovací činidla pro XNBR, která vedou k iontovému křížování, jsou obecně založena na solích a oxidech vícehodnotných kovů (například ZnO , MgO , CaO), kde reakce křížování probíhá prostřednictvím vytváření odpovídající soli kovového iontu. [28]

Nejčastěji se používá síťování karboxylovaných nitrilových kaučuků (XNBR) s oxidem zinečnatým (ZnO). Tím vznikly iontové domény sdružené do iontových shluků. Tyto shluky mají výhodu, že jsou reverzibilní za použití vnějšího podnětu, jako je teplota, což materiálu poskytuje určitou samoléčivou schopnost a umožňuje prodloužení životnosti. Zasíťování se vyznačuje vysokou pevností v tahu, samočinným vyztužením, tvrdostí, odolností proti roztržení, dobrou odolností proti oděru a vysokou pevností v tlaku, plasticitou při zvýšených teplotách a špatným ohybem. [28]

7 Návrh a popis experimentu

7.1 Návrh experimentu

Zadáním práce bylo, podle určeného materiálu dohledat rešeršní informace a určit nejvhodnější zkoušky, ve kterých se prokáže schopnost materiálu opětovné obnovy.

Cílem experimentu bylo zjistit pomocí metod z *kap. 6* mechanické, elektrické a chemické vlastnosti dodaného stavu a následně vystavit XNBR-ZnO podmínkám, které nejsou pro tento druh materiálu vhodné, tzv. stárnutí. Pro tento experiment byla pro proces stárnutí využita metoda zvyšování teploty, které je materiál vystaven, jelikož teplota je považována za jednu z nejčastějších příčin stárnutí polymerů. Rešerší bylo zjištěno, že materiál má protokol léčení jednu hodinu a 100 °C. [28] Na základě této informace a pomocí metody kinetiky rozkladu dodaného stavu vyhodnocené pomocí TGA *obr. 11* byla určena teplota, při které by mělo docházet k postupné ztrátě původních vlastností. Touto teplotou byla hodnota 120 °C.

Druhou částí pokusu bylo vystavit materiál konstantní teplotě 120 °C po různě dlouhé časové úseky. Po zjištění původních vlastností materiálu byly určeny následující doby: 48 hodin, 96 hodin a 192 hodin (8 dní). A následně došlo k opětovnému měření výše uvedených vlastností.

7.2 Popis experimentu

Z poskytnutých desek materiálu v dodaném stavu bylo zapotřebí vystříhat potřebný tvar v podobě lopatiček A5 z *obr. 14* v pěti kusech na jeden čas stárnutí. Množství vzorků bylo určeno na základě článků a vypracovaných experimentů na XNBR a NBR materiálech. Počet měření byl omezen množstvím poskytnutých desek materiálu. V dalším kroku byla potřeba vzorky vysušit ve vakuové peci a během celého experimentu je bylo nutné uchovávat v exikátoru, z důvodu udržení konstantní snížené vlhkosti.

Měření probíhalo na čtyřech skupinách vzorků:

- 1) vzorky v dodaném stavu
- 2) vzorky po 1. stárnutí 48 hodin
- 3) vzorky po 2. stárnutí 96 hodin
- 4) vzorky po 3. stárnutí 192 hodin

Stárnutí probíhala při teplotě 120 °C v horkovzdušné peci.

V každé skupině vzorků pak probíhala analýza metodami popsány v *kap. 6*. Zjištěná data z průběhů každého měření byla průběžně zaznamenávána. Po zjištění základních vlastností materiálu byl materiál mechanicky poškozen (trhnutí I), po kterém následovalo zaléčení a opětovné poškození (trhnutí II), aby se ověřila kvalita léčení. Léčení probíhalo podle protokolu léčení, a to po dobu jedné hodiny při 100 °C v horkovzdušné troubě. Celé léčení muselo probíhat při zatížení vzorků. [28,29] Po naměření veškerých potřebných dat následovalo vyhodnocení výsledků.

Grafické znázornění průběhu celého experimentu je uvedeno v Ganttově diagramu, který bylo nutné vytvořit před začátkem série pokusů. Diagram přehledně zobrazuje, kdy se prováděla jaká zkouška od přípravy vzorků, až po vyhodnocení výsledků. Vzhledem k rozsahu byl rozdělen do částí, pro každé stárnutí zvlášť.

Tab. 1: První část Ganttova diagramu:

Ganttův diagram		0. týden							1. týden (17. - 23.4.2023)							2. týden (24. -30.4.2023)						
sel healing - stárnutí		po	út	st	čt	pá	so	ne	po	út	st	čt	pá	so	ne	po	út	st	čt	pá	so	ne
	příprava																					
	vysoušení																					
dodaný stav	STA																					
	DSC																					
	BDS																					
	FTIR																					
	trhnutí I.																					
	zaléčení																					
	trhnutí II.																					
1. stárnutí																						
	STA																					
	DSC																					
	BDS																					
	FTIR																					
	trhnutí I.																					
	zaléčení																					
	trhnutí II.																					

Tab. 2: Druhá část Ganttova diagramu:

Ganttův diagram		3. týden (1. - 7.5.2023)							4. týden (8.-14.5.2023)							5. týden (15.-21.5.2023)						
sel healing - stárnutí		po	út	st	čt	pá	so	ne	po	út	st	čt	pá	so	ne	po	út	st	čt	pá	so	ne
1.stárnutí																						
STA DSC BDS FTIR trhnutí I. zaléčení trhnutí II.																						
2.stárnutí																						
STA DSC BDS FTIR trhnutí I. zaléčení trhnutí II.																						
3.stárnutí																						
STA DSC BDS FTIR trhnutí I. zaléčení trhnutí II.																						
zpracování																						

8 Zhodnocení výsledků měření

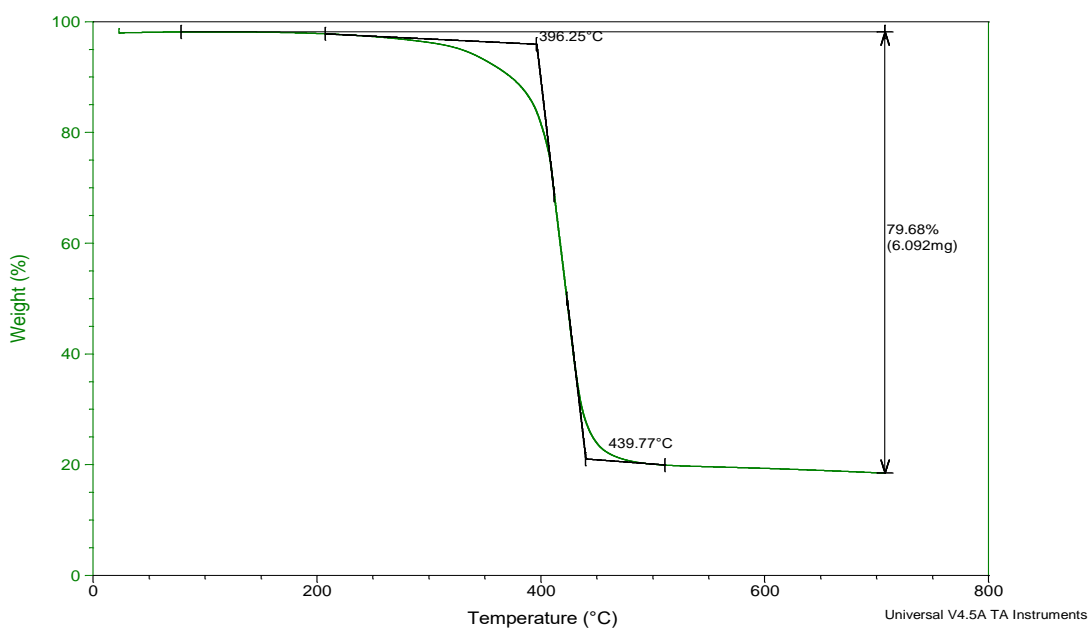
Tato kapitola se zabývá podrobným vyhodnocením veškerých analýz, které byly prováděny a následným porovnáním výsledků pro jednotlivá stárnutí.

8.1 Termogravimetrická analýza

Pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) na přístroji TA SDT 650 bylo určeno, při jaké teplotě začíná a končí dekompozice měřeného materiálu. Nejprve bylo nutné očistit a vytárovat velmi přesná vahadla, která určují procentuální úbytek hmotnosti a začátek a konec rozkladu. Na vahadla se umístily platinové kalíšky. Do jednoho z nich se vložil měřený vzorek, který se zvažil, a druhý kalíšek se nechal prázdný jako referenční. Nastavení procedury bylo 5 °C/min do 700°C. Postupné zvyšování teploty bylo nutné během měření změnit na 3 °C/min, jelikož docházelo k rychlé expanzi vzorku a tím vznikla kinetická energie, která rozpochovala vahadlo. Tento kmit nastával pravidelně pro stárnuté materiály, a to i přes změnu hodnoty balance flow z 25 mL/min na 200 mL/min v nastavené dusíkové atmosféře. Při intervalu 3 °C/min nakonec probíhalo celé měření.

8.1.1 Termogravimetrická analýza pro dodaný stav

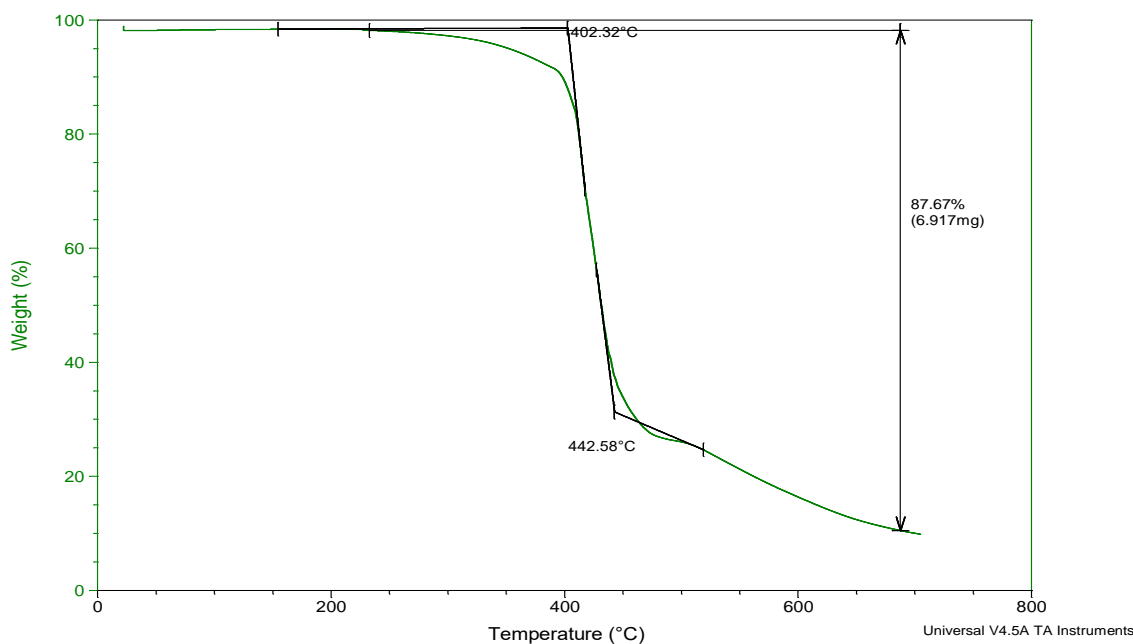
Z termické analýzy materiálu v dodaném stavu je možné určit, že dekompozice pro XNBR začíná 396,6 °C a konec je v hodnotě 439,77 °C při úbytku hmotnosti 79,68 %.



Obr. 15: Termogravimetrie pro dodaný stav

8.1.2 Termogravimetrická analýza pro 1. stárnutí

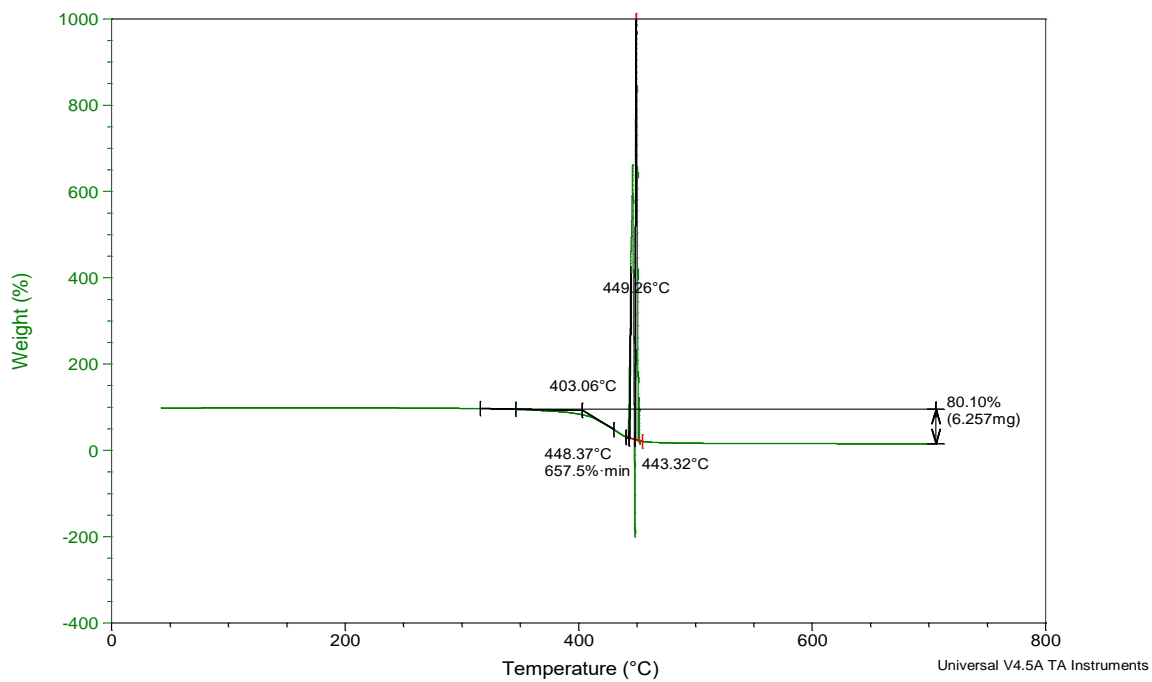
Pro první stárnutí začíná dekompozice materiálu na hodnotě 402,32 °C a končí 442,58 °C. U tohoto případu byl úbytek hmotnosti 87,67 %. Trend konce křivky je dán tím, že materiál vypěnil, ale mírněji čímž došlo k pohybu vahadla. Výsledek měření je použitelný, jelikož nás zajímá pouze dekompozice.



Obr. 16: Termogravimetrie pro 1. stárnutí

8.1.3 Termogravimetrická analýza pro 2. stárnutí

Zde z grafu je patrné, že došlo, k již zmíněnému kmitu vahadla. Graf lze i přesto použít, jelikož pro experiment je podstatný převážně začátek rozkladu, který znehodnocení není. Výsledek měření obr. 17, byl tímto pohybem částečně znehodnocen. Koncový bod grafu je založen na odhadnutí pomocí integrace špičky. Zde je začátek dekompozice na 403,06 °C a odhadnutý konec je u hodnoty 443,32 °C. Na obr. 18 je zdokumentovaný částečné rozložení a zpěněný XNBR materiál. Procentní úbytek hmotnosti u 2. stárnutí byl 80,10 %.



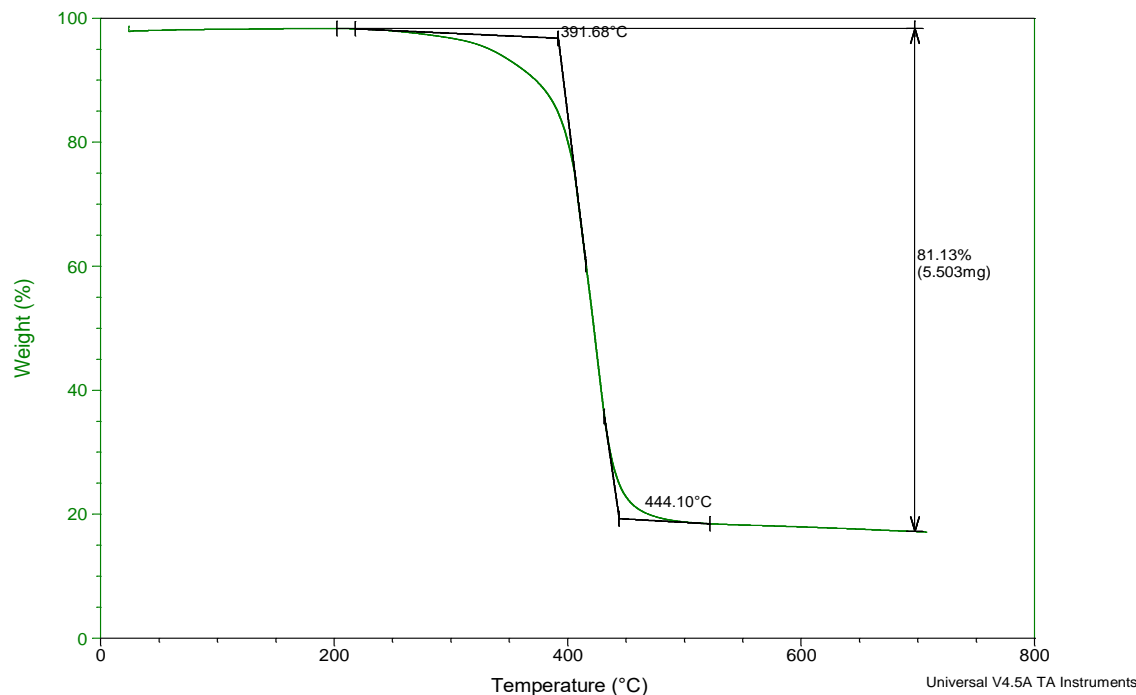
Obr. 17: Termogravimetrie pro 2. stárnutí



Obr. 18: Zpěněný materiál XNBR

8.1.4 Termogravimetrická analýza pro 3. stárnutí

Pro třetí stárnutí celý proces dekompozice začíná v 391,68 °C a končí 444,1 °C. U třetího stárnutí byl naměřen úbytek 81,13 %.



Obr. 19: Termogravimetrie pro 3. stárnutí

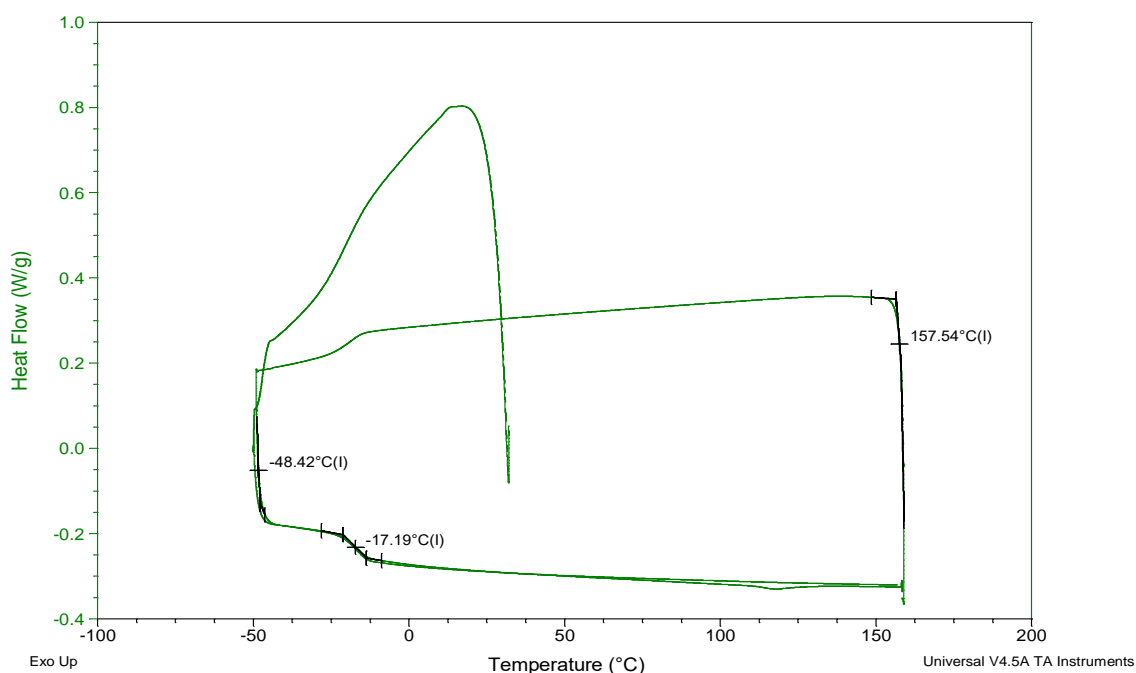
8.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Při analýze pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) došlo k měření skelného přechodu a jeho závislosti na době stárnutí. Měření proběhlo na přístroji DSC Q2000. Opět bylo nutné navážit vzorky, a navíc bylo zapotřebí změřit hmotnost kelímku i s víčkem, do kterého se následně vzorek vložil.

Navržená měřicí procedura byla stejná pro všechna stárnutí i dodaný stav materiálu. Nejprve se zvolil flow rate na 50 mL/min dusíku a došlo k ochlazení na -50 °C. Systém zůstal izotermický po dobu pěti minut, aby došlo k symetrickému prochlazení celého vzorku. Poté se nastavily tři cykly. První cyklus byl ohřátí z počáteční hodnoty -50 °C na 160 °C, druhý z dosažených 160 °C ochlazen na 50 °C a třetí bylo opět ohřátí z -50 °C na 160 °C. Důvodem bylo ověření stálosti materiálu při nízkých teplotách

8.2.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie pro dodaný stav

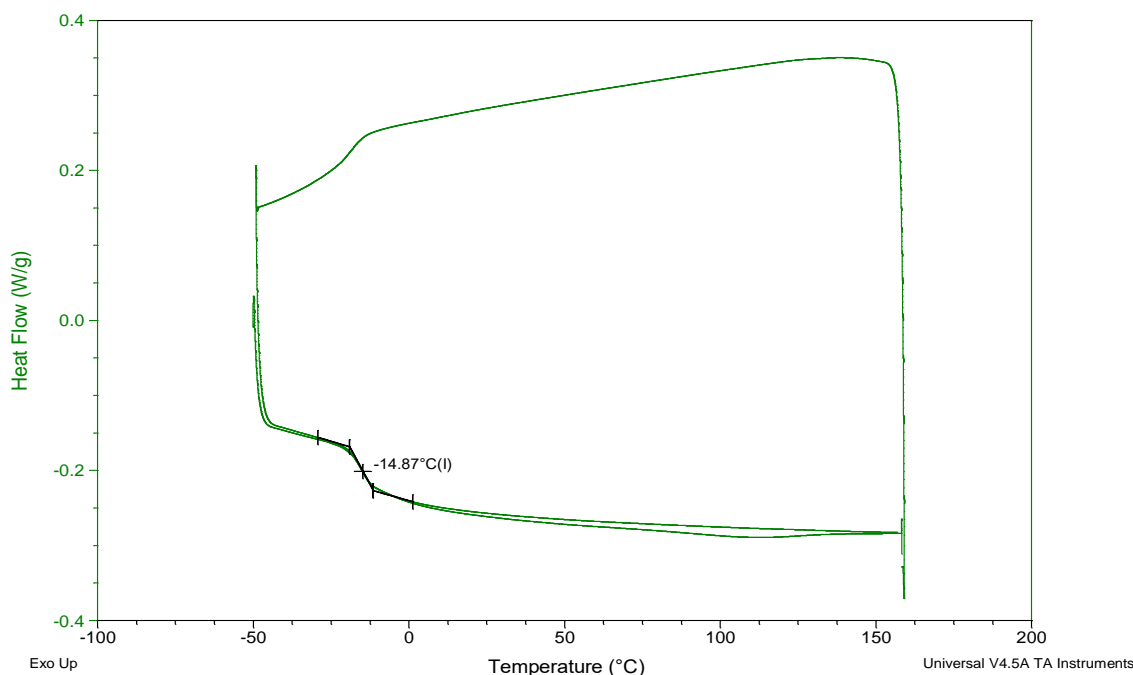
Z výsledků měření *obr. 20* diferenciální skenovací kalorimetrie pro dodaný stav je patrné, že skelný přechod nastává na hodnotě $-17,19\text{ °C}$. Začátek měření byl nastaven na -50 °C , která byla téměř dosažena, v rámci vyhodnocování byla zobrazena drobná odchylka. Při opakovaném procesu měření skleného přechodu nebyla změřena odchylka, čímž se dokázala stálost materiálu při opakovaném skelném přechodu. Dále lze pozorovat mírný posun linií v okolí hodnoty při 130 °C . Jedná se o mírný posun vzorku uvnitř kelímku.



Obr. 20: Diferenciální skenovací kalorimetrie pro dodaný stav

8.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie 1. stárnutí

U prvního stárnutí byl naměřen skelný přechod $-14,87\text{ °C}$, který zůstal identický pro opakované měření. Na *obr. 21* lze vidět průběh skelného přechodu.



Obr. 21: Diferenciální skenovací kalorimetrie pro 1. stárnutí

8.2.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie 2. stárnutí a 3. stárnutí

Pro následující dva stupně byly naměřeny téměř totožné hodnoty. U druhého stupně byla teplota $-14,34\text{ }^{\circ}\text{C}$ a pro třetí $-14,11\text{ }^{\circ}\text{C}$. Křivka tavení na grafech příloha A, B vidět téměř není.

8.3 Mechanická tahová charakteristika

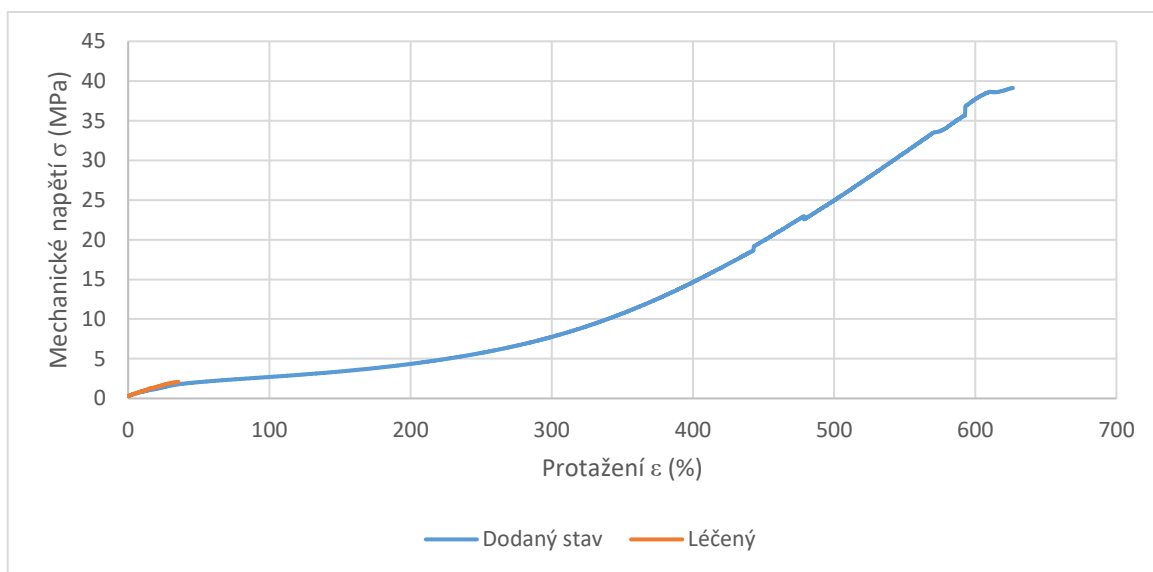
Metodou tahové charakteristiky se ověřoval mechanický stav materiálu XNBR. Měření probíhalo na trhačce materiálů a při použití softwaru TechLab, který průběžně zaznamenával sílu a protažení. Bylo zapotřebí nastavit přesné rozpětí upínacích čelistí, které činilo 45 mm. Dále bylo nutné vypočítat plochu nejtenčí části vzorku, která se pohybovala okolo 7 mm^2 a zároveň nastavit rychlost tahu která byla 200 mm/min. Do čelistí se umístily vzorky, které se natahovaly až do přetržení. Pro každou teplotní hodnotu bylo pět vzorků, tzn. pro dosažení výsledků bylo zapotřebí zprůměrovat naměřené hodnoty. Uvedené grafy zobrazují závislost mechanického napětí na protažení.

$$\text{Dále lze určit efektivitu léčení: } \eta = \frac{\sigma_{uzdravený}}{\sigma_{nepoškozený}} * 100 (\%, \text{MPa}, \text{MPa}) \quad (4)[29]$$

Na konci níže uvedených grafů jsou zřejmé skokové změny, které způsobil výpočet průměru. U vzorku s nejvyšším mechanickým napětím a relativním prodloužením už nebylo možné zmíněný průměr vypočítat.

8.3.1 Mechanická tahová charakteristika dodaný stav

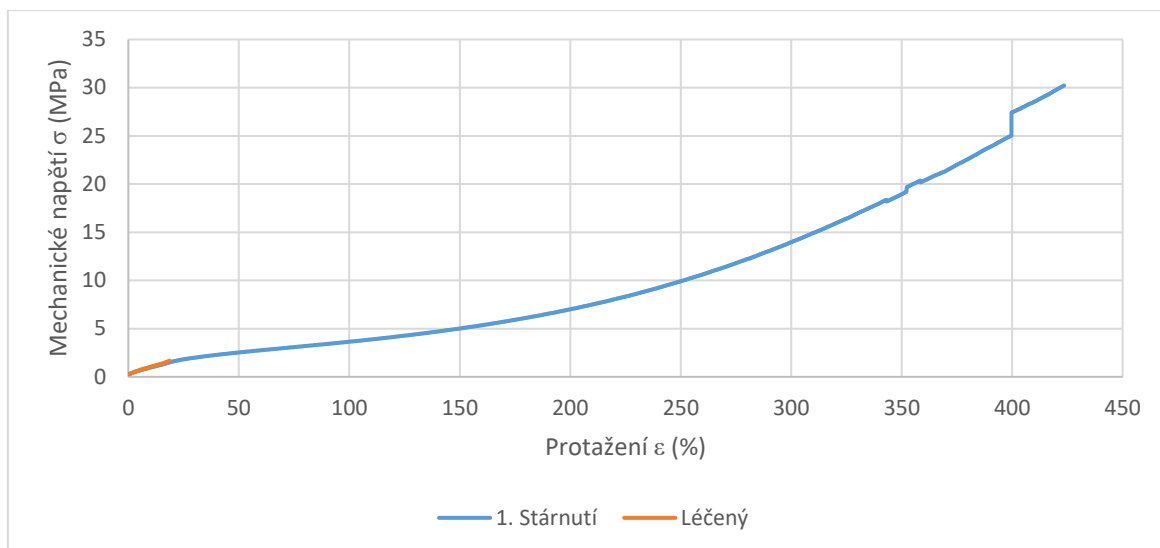
Po měření dodaného stavu bylo možné určit počáteční mechanickou tahovou charakteristiku materiálu, se kterou byly srovnány výsledky stárnutých vzorků. Z grafu obr. 22 je patrné, že mechanické napětí dosáhlo maximální hodnoty 39,11 MPa a protažení dosáhlo 626,7 %. Z těchto hodnot pak lze určit Youngův modul pružnosti v tahu. Jeho hodnota je 6,24 MPa. Pro zaléčený stav byly změřeny hodnoty mechanického napětí 2,09 MPa a protažení 35,61 %. Výsledný Youngův modul je 5,84 MPa. Z těchto údajů lze určit, že efektivita byla 5,3 %.



Obr. 22: Tahová charakteristika pro dodaný stav

8.3.2 Mechanická tahová charakteristika 1. stárnutí

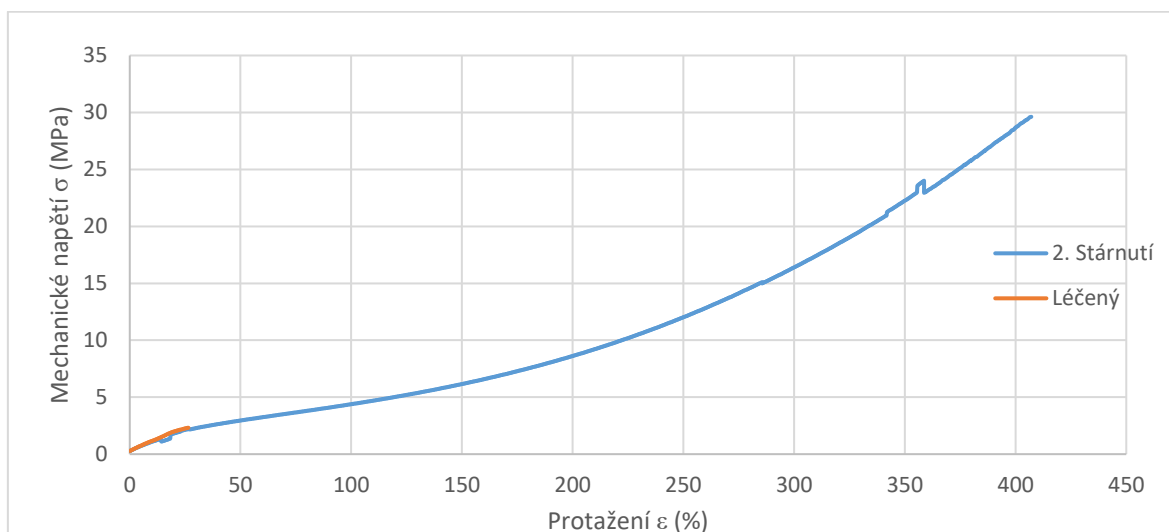
Analýza 1. stárnutí tahové mechaniky dopadlo následovně. Z grafu obr. 23 je vidět, že mechanické napětí dosáhlo maximální hodnoty 30,23 MPa a protažení dosáhlo 423,52 %. Opět pak lze určit Youngův modul pružnosti v tahu. Jeho hodnota je 6,24 MPa. Mechanické napětí bylo v zaléčeném stavu 1,67 MPa, prodloužení 18,76 % a Youngův modul 8,9 MPa. Efektivita léčení činí 5,5 %.



Obr. 23: Tahová charakteristika pro 1. stárnutí

8.3.3 Mechanická tahová charakteristika 2. stárnutí

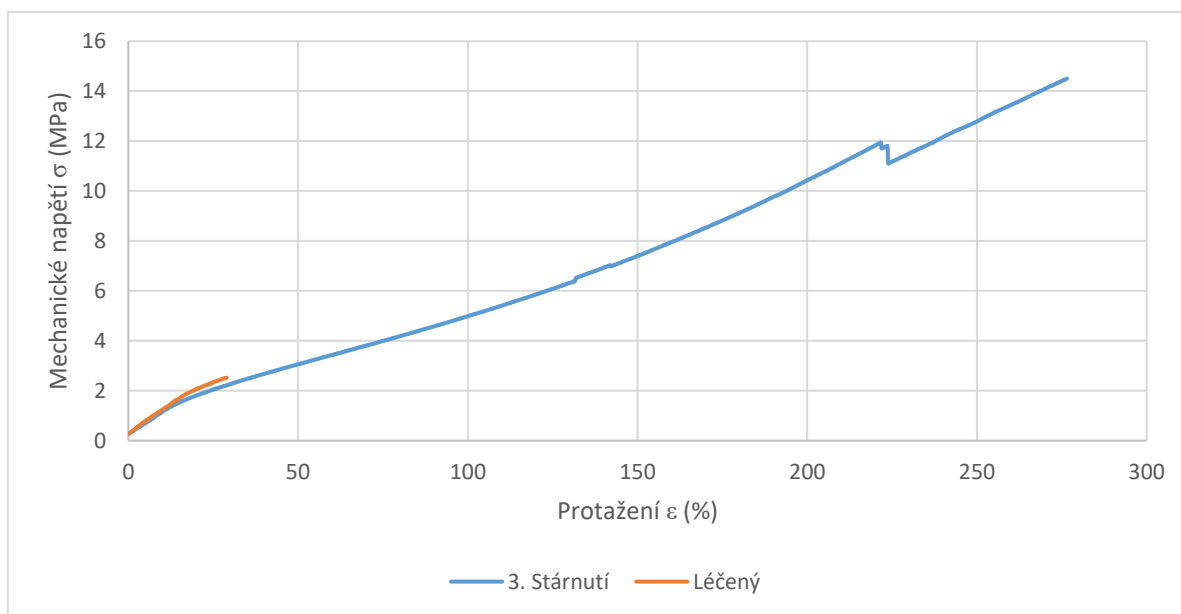
Měřením 2. stárnutí bylo možné určit, že mechanické napětí dosáhlo maximální hodnoty 29,62 MPa a protažení dosáhlo 407,11 %. Youngův modul pružnosti v tahu vyšel 7,27 MPa. Pro zaléčený stav byly změřeny hodnoty mechanického napětí 2,32 MPa a protažení 26,4 %. Výsledný Youngův modul je 8,78 MPa. Zde byla efektivita léčení vypočtena na 7,8 %. Výsledky 2. stárnutí lze vidět na obr. 24.



Obr. 24: Tahová charakteristika pro 2. stárnutí

8.3.4 Mechanická tahová charakteristika 3. stárnutí

Po měření 3. stupně stárnutí, který je zobrazený na grafu *obr. 25*. Je zde vidět, že mechanické napětí dosáhlo maximální hodnoty 14,5 MPa a protažení dosáhlo 276,56 %. Z těchto hodnot pak lze určit Youngův modul pružnosti v tahu. Jeho hodnota je 5,24 MPa. Mechanické napětí bylo v zaléčeném stavu 2,52 MPa, prodloužení 28,29 % a Youngův modul 8,7 MPa. Poslední efektivita léčení byla z naměřených hodnot určena na hodnotu 17,4 %.



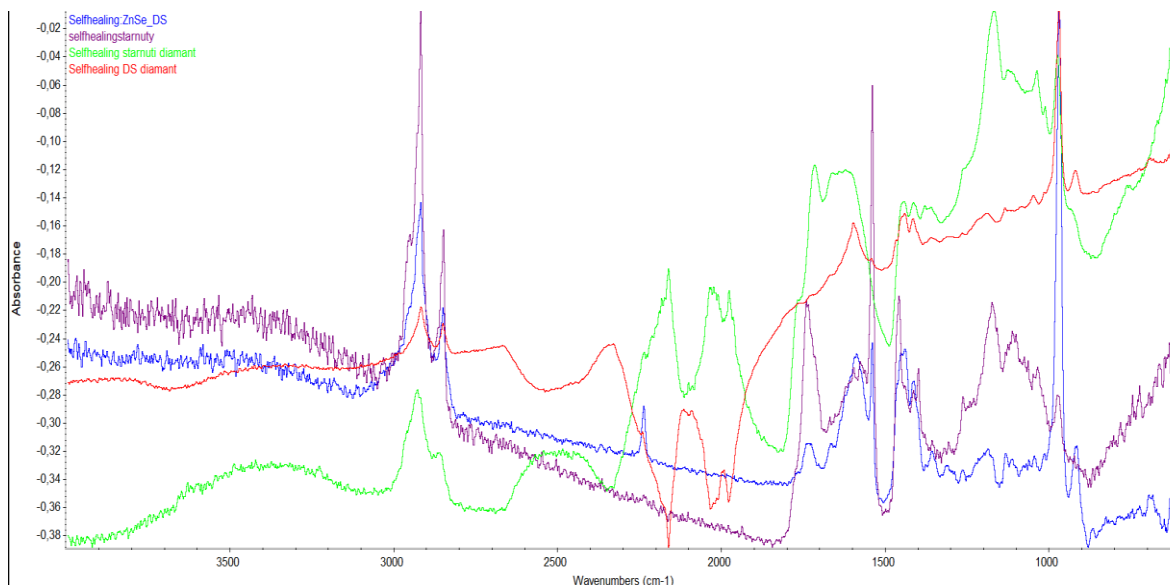
Obr. 25: Tahová charakteristika pro 3. stárnutí

8.4 Analýza pomocí Fourierovy transformační infračervené spektroskopie

Měření pomocí Fourierovy transformační infračervené spektroskopie proběhlo pomocí přístroje Thermal scientific Nicolet 380 FT-IR a vyhodnocení v softwaru OHMNIC. Na začátku měření bylo zapotřebí určit, který ze dvou poskytnutých krystalů bude použit, tak aby výsledek byl dobře čitelný a správný. K dispozici byly diamant a ZnSe (selenid zinečnatý).

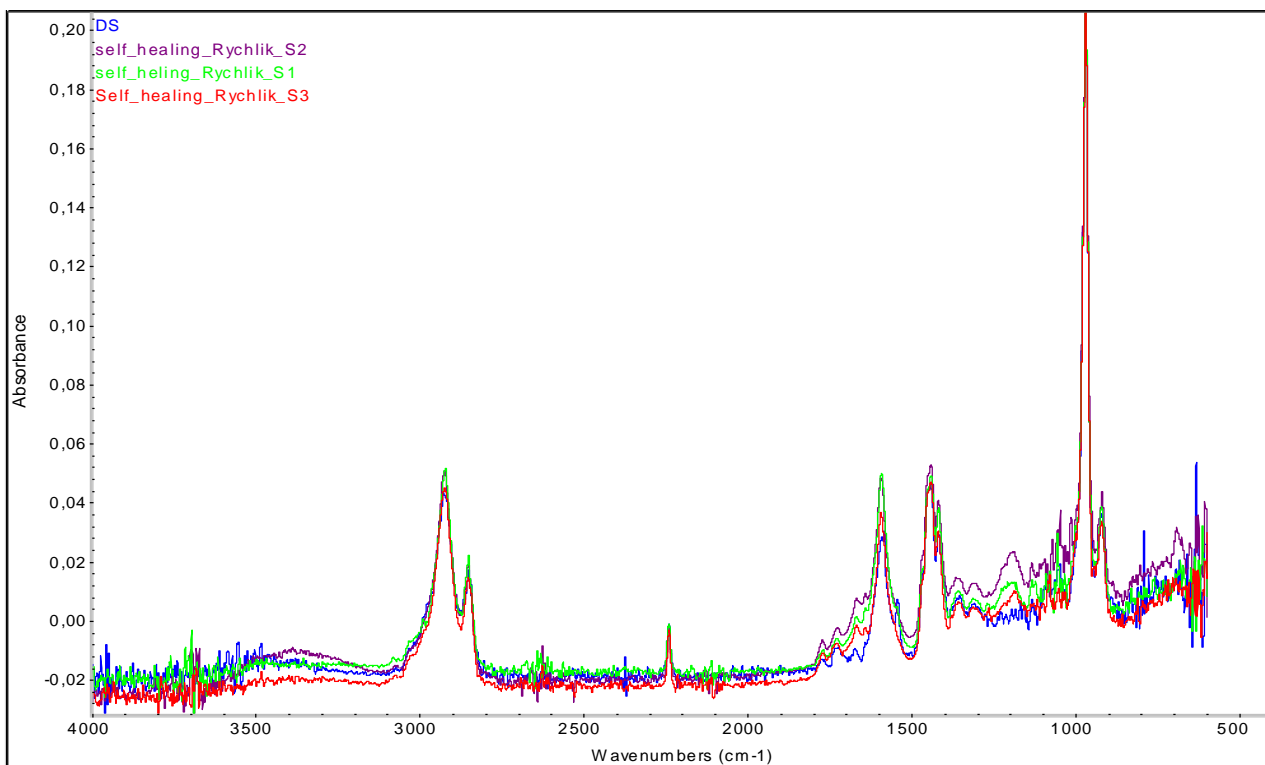
Z *obr. 26* je patrné, že pro přehlednost bylo lepší použít ZnSe, a dále se ukázalo, že diamant ovlivňoval výsledek od 2500 cm^{-1} do 1750 cm^{-1} , což bylo nutné odstranit ze spektra. Pro správný výsledek bylo dále nutné určit a zachovat stálý počet scanů, který při

měření byl nastaven na počet 32. Před měřením bylo nutné určit spektrum okolí, které se následně od výsledného odečetlo.



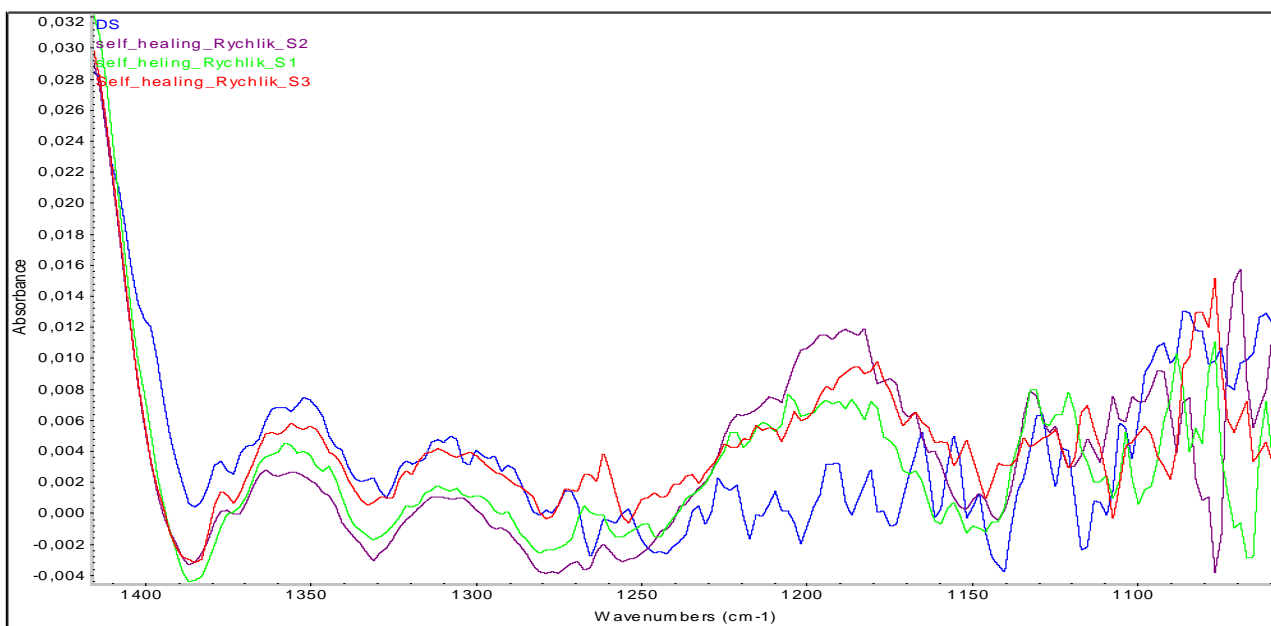
Obr. 26: Rozdíl mezi použitými krystaly

Výsledné grafy spekter *obr. 27* byly zpracovány v již zmíněném softwaru OMNIC. Šum na začátku a na konci spekter je dán zhoršeným očištěním krystalu. Na výsledném naměřeném spektru lze vidět čtyři peaky. Kolem hodnoty 3000 cm^{-1} spektra dochází k asymetrické vibraci – CH_2 skupiny. Další peak je v okolí 1600 cm^{-1} , zde jsou vibrace – COOH . Následuje peak 1600 cm^{-1} což patří k deformaci – CH skupiny. Poslední a největší peak způsobují vibrace skupiny – CH . [28,29]



Obr. 27: Naměřená spektra v softwaru z OHMNIC

V intervalu $1150\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ spektra docházelo k nejmarkantnějším rozdílům peaků. Peak při 1200 cm^{-1} spektra je spojen s protahováním vibrační vazby C-N. [28,29] Kvůli lepšímu zobrazení změny peaku je zde obr. 28, který znázorňuje přiblížení intervalu $1050\text{ cm}^{-1}\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$.



Obr. 28: Přiblížení nejmarkantnější změny v peaku 1200 cm^{-1} spektra

8.5 Analýza pomocí širokopásmové dielektrické spektroskopie (metoda BDS)

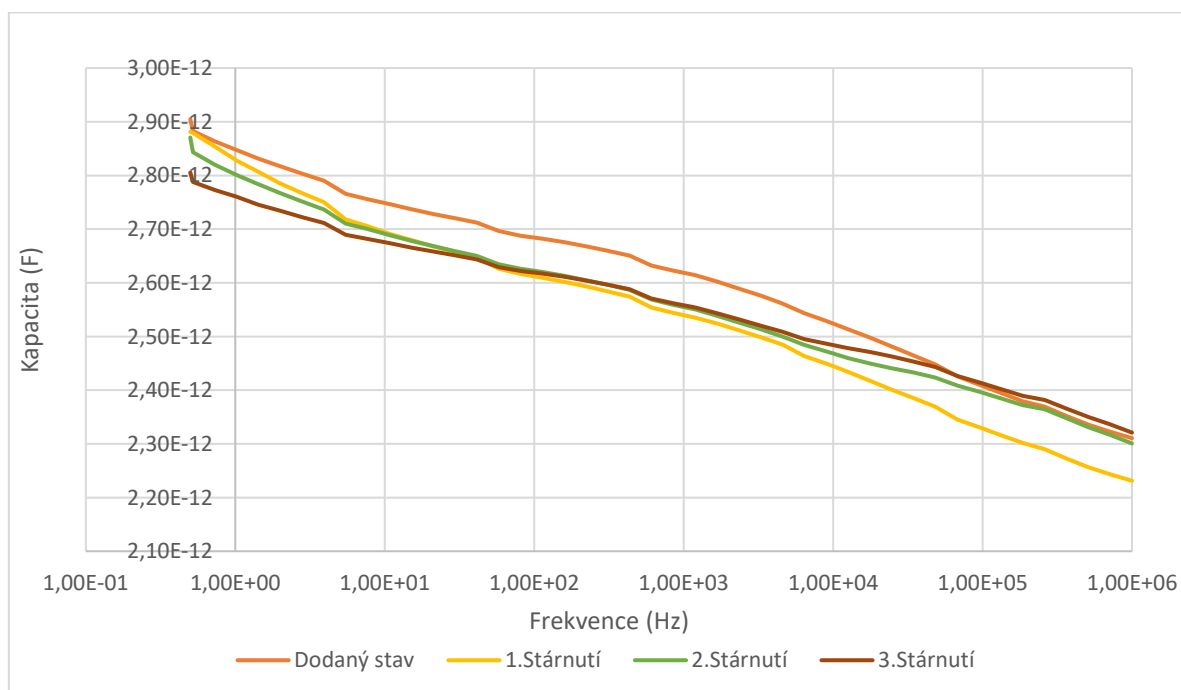
Použití této analýzy dopomohlo k určení kapacity, při závislosti na teplotě a frekvenci. Přístroj, na kterém měření probíhalo nese název Novocontrol Technologies. Nejprve bylo nutné nastavit místo uložení dat, jelikož později to již nebylo možné. Dále bylo nutné nastavit rozměr elektrod, které měly průměr dva centimetry, a rozměr měřeného vzorku s hodnotou 1,25 cm.

V systému měření se nastavily tyto teploty:

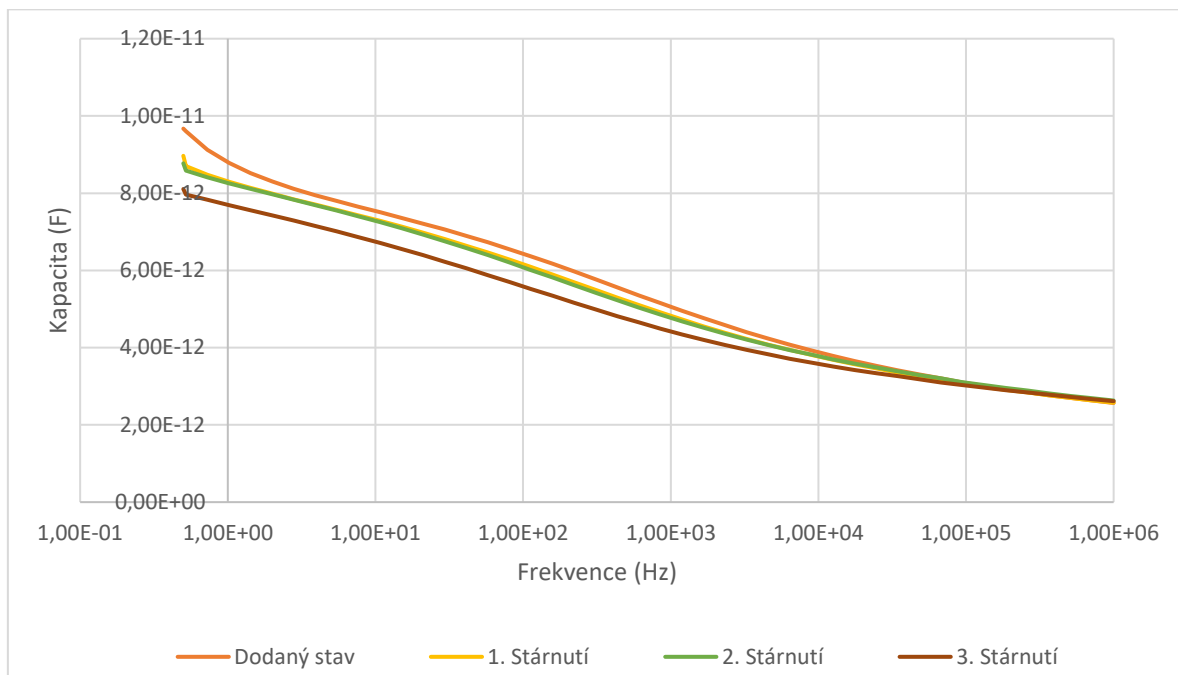
- teplotní rozsah sběru dat, který začal na teplotě $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a končil maximální teplotou měření, která byla nastavena na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Interval postupného zvyšování teploty byl nastaven na $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,
- koncová teplota pro manipulaci se vzorkem $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

V každém pětistupňovém intervalu byla nastavena frekvence pro měření kapacity vzorku. Počáteční frekvence činila 1 MHz, a koncová frekvence 0,5 Hz. Zbylé hodnoty byly logaritmičsky dopočítány. Chlazení vzorků probíhalo za pomoci dusíku.

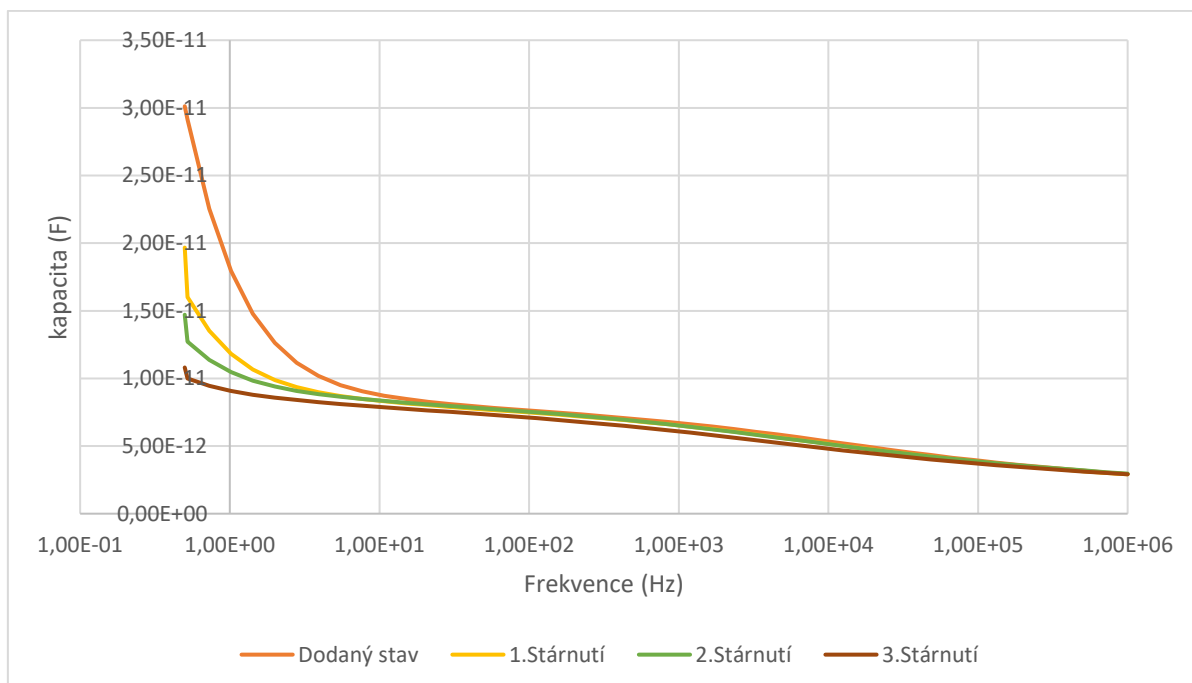
Z následujících pěti grafů *obr. 29-33* lze pozorovat, že výsledná kapacita se pohybuje po hyperbole, Tvar hyperboly je ovlivněn pohybem iontů, které jsou více pohyblivé při vyšších teplotách. Pohyb iontů ovlivňuje dielektrické vlastnosti polymerů, což snižuje efektivní kapacitu polymerů a způsobuje rychlejší pokles křivky kapacity u vyšších teplot. [31]



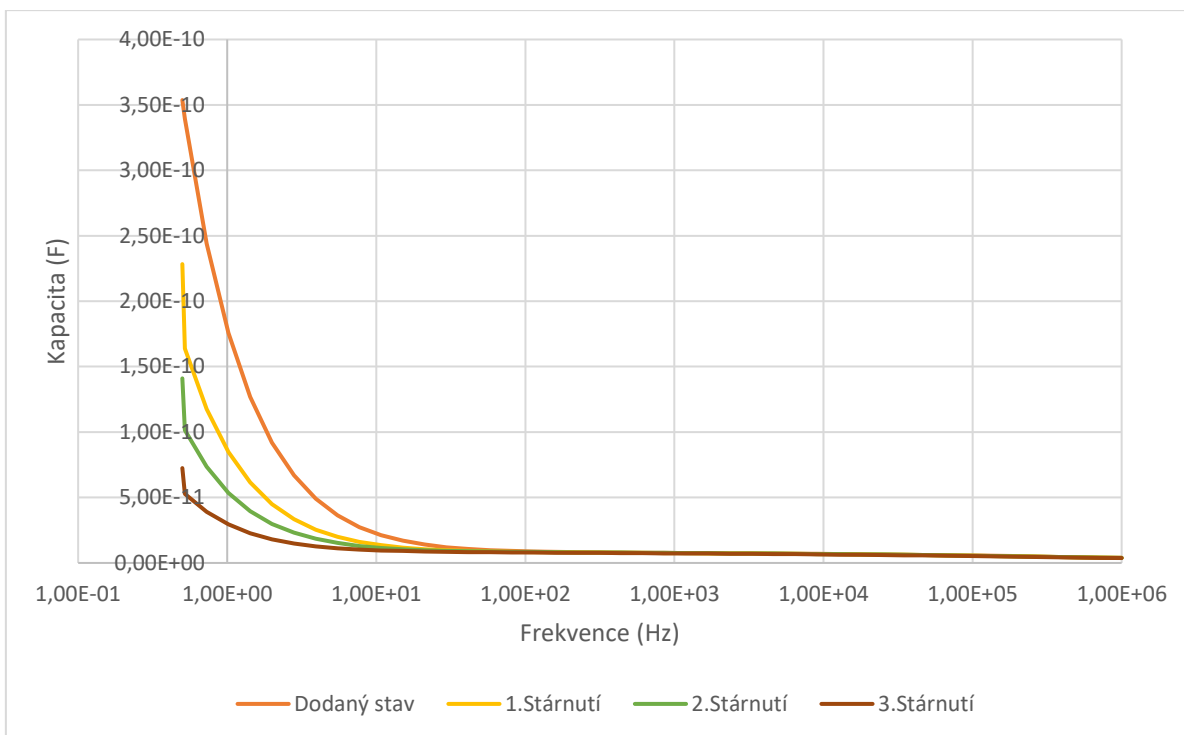
Obr. 29: Závislost kapacity na frekvenci při konstantní teplotě $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$



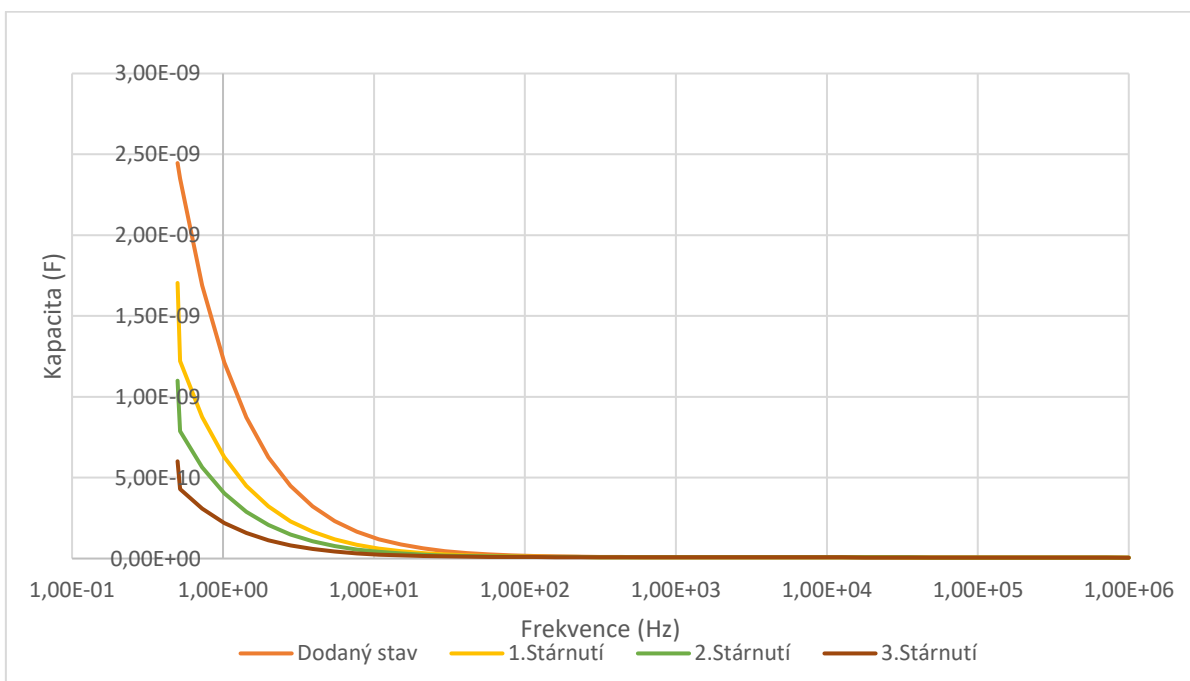
Obr. 30: Závislost kapacity na frekvenci při konstantní teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obr. 31: Závislost kapacity na frekvenci při konstantní teplotě $10\text{ }^{\circ}\text{C}$

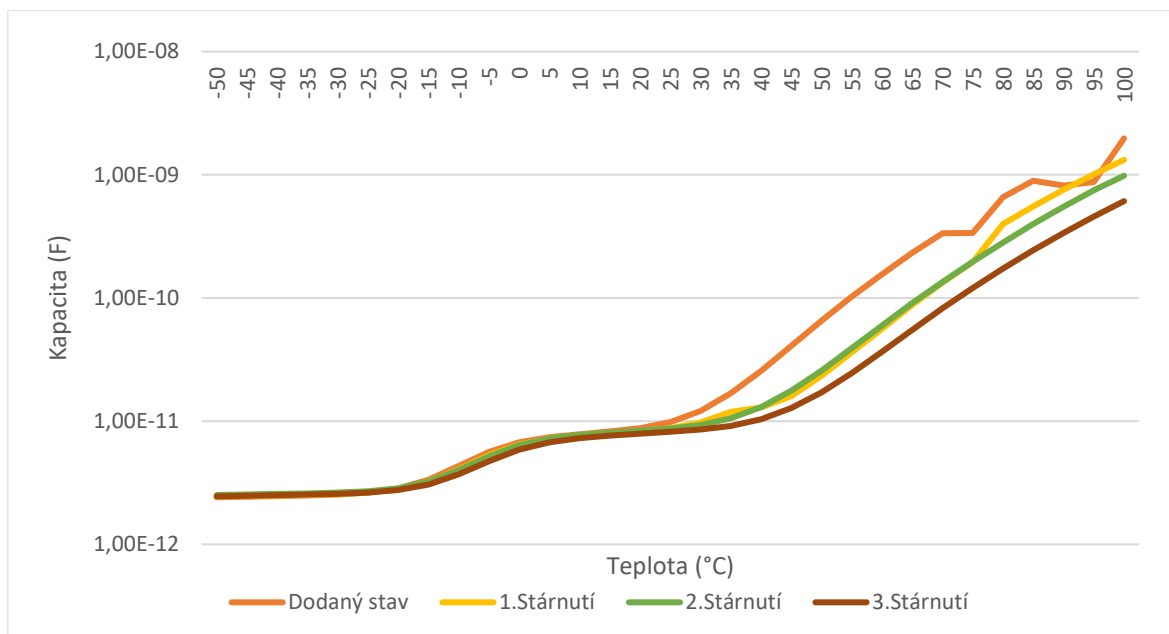


Obr. 32: Závislost kapacity na frekvenci při konstantní teplotě 25 °C



Obr. 33: Závislost kapacity na frekvenci při konstantní teplotě 40 °C

Pro využití v elektrotechnice a energetice je nejvíce podstatná kapacita při frekvenci pro 50 Hz. Obr. 34 zobrazuje závislost kapacity na teplotě pro konstantní frekvenci. Z grafu je patrné, že kolem oblasti skleného přechodu dochází k vyšší akumulaci elektrického náboje. Další nárůst kapacity je poté od 25 °C. [31]



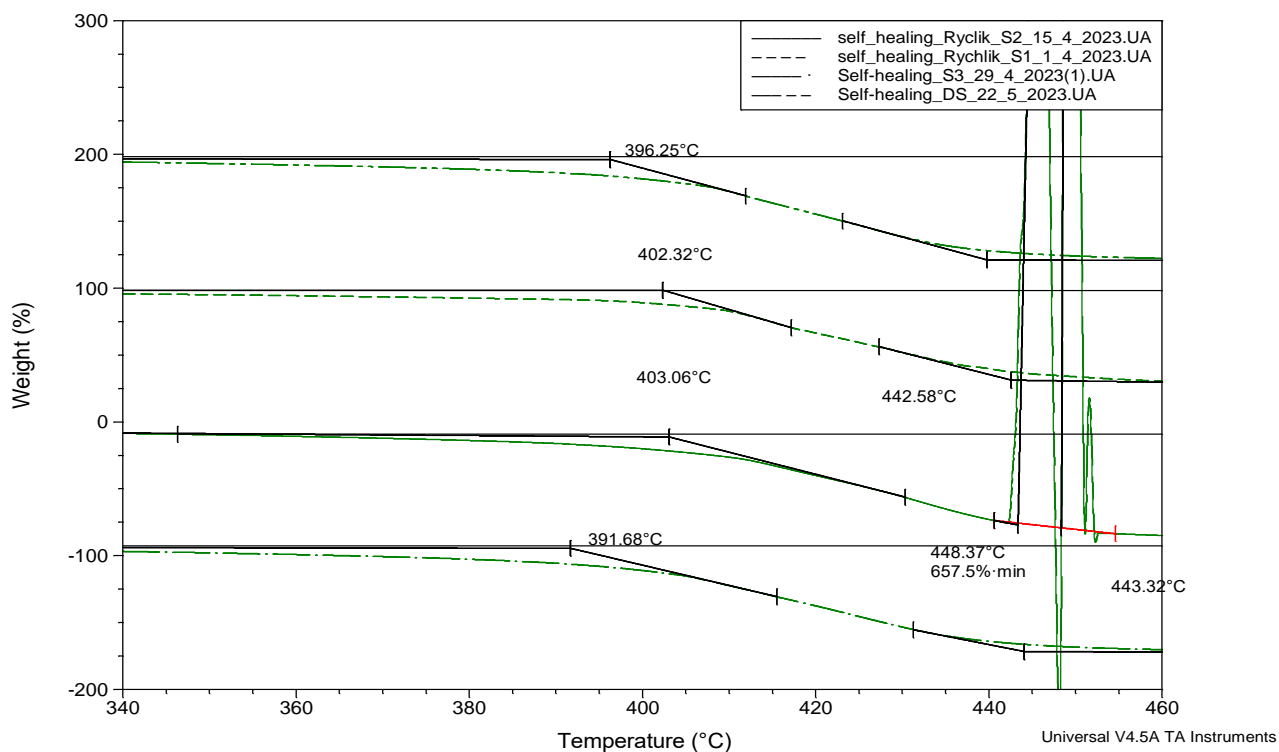
Obr. 34: Závislost kapacity na teplotě při konstantní frekvenci 57,8 Hz

8.6 Zhodnocení vlastností materiálu z dosažených výsledků

Cílem měření bylo vyhodnotit změnu vlastností při vystavení materiálu XNBR vyšší teplotě, než je doporučená. Na základě metody TGA bylo zřejmé, že se termická a oxidační stabilita příliš, pro jednotlivé stupně stárnutí a pro dodaný stav, neliší. Teploty začátku i konce dekompozice jsou podobné. Výsledné dekompozice jsou dohromady vidět na obr. 35 a tab.3

Tab.3: souhrn naměřených hodnot TGA:

Termogravimetrická analýza	počátek dekompozice	konec dekompozice	úbytek hmotnosti
	°C	°C	%
dodaný stav	396.6	439.8	79.68
1.stárnutí	402.3	442.6	87.67
2.stárnutí	403.1	443.3	80.10
3.stárnutí	391.7	441.1	81.13

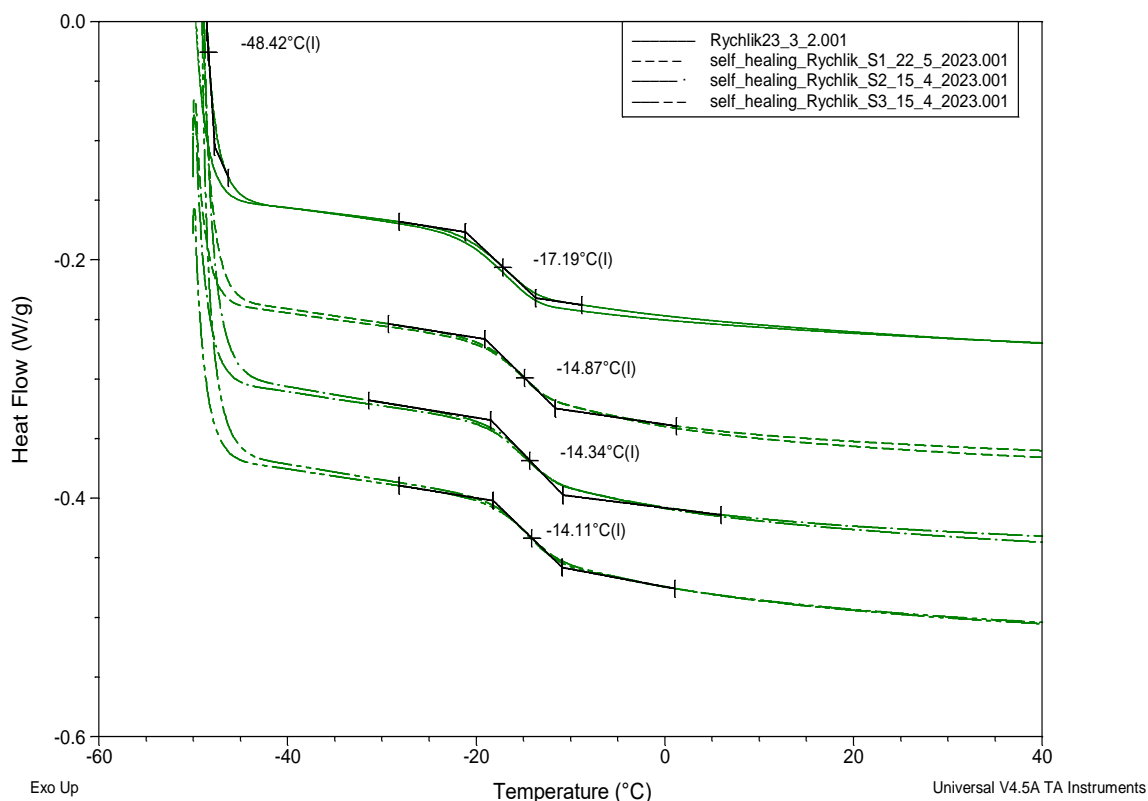


Obr. 35: Porovnání rozsahu dekompozice

Další byla vyhodnocena **metoda DSC**. Zde výsledky ukazují (tab.4), že dochází vlivem stárnutí k posunutí hodnoty skelného přechodu. Zvyšuje se vlivem úbytků aditiv, tzv. plastifikátorů, které se při zahřátí odpaří z materiálu. [30] Tím je dán viditelný posun obr. 36, kde rozdíl mezi dodaným stavem a prvním stárnutím činí 2,32 °C. Další změny už nejsou tak markantní. Skelný přechod se poté pohybuje v okolí -14,5 °C.

Tab.4: souhrn naměřených hodnot DSC:

Diferenciální skenovací kalorimetrie	skelný přechod
	°C
dodaný stav	-17.2
1.stárnutí	-14.9
2.stárnutí	-14.34
3.stárnutí	-14,11



Obr. 36: Detail skelných přechodů pro jednotlivá stárnutí

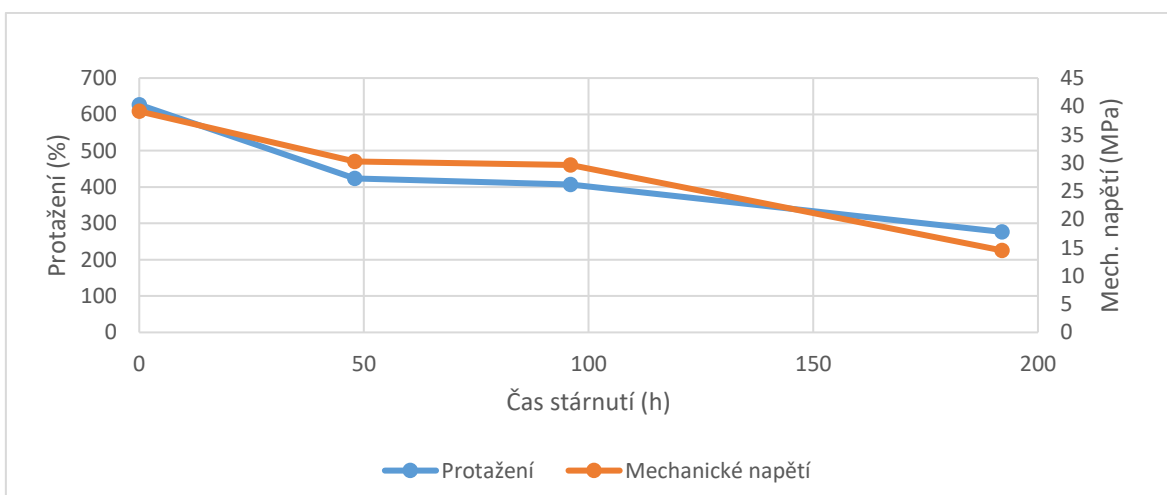
Vyhodnocení **mechanické tahové zkoušky** dokázalo předpokládaný jev, kdy podle naměřených hodnot pomocí FTIR vyšlo, že se spektrum XNBR se shoduje z 83 % s NBR, což je materiál, který ztrácí vlivem stárnutí mechanické vlastnosti. U XNBR je situace podobná. Vlivem času při konstantní teplotě dochází ke ztrátě mechanických vlastností.

Podle výsledků *obr. 37* by tento trend poklesu vlastností pokračoval. Z počátečního relativního prodloužení, vlivem stárnutí po dobu 192 hodin, kleslo z 626,7 % na 276,56 %. Kleslo i mechanické napětí. Původní hodnota dodaného stavu dosahovala 39,11 MPa, koncová naměřená hodnota byla 14,5 MPa.

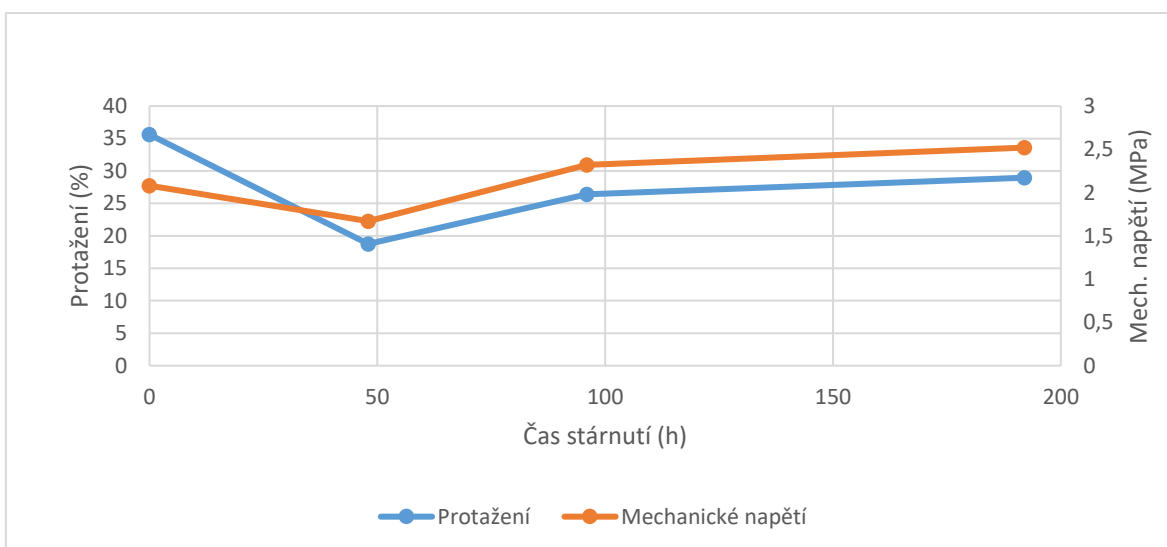
Zaléčení vzorků a opětovné změření tahové charakteristiky dokázalo, že vlivem stárnutí nedochází ke zhoršení samoléčivých účinků materiálu. Dokonce lze podle *obr. 38* dokázat, že vlivem stárnutí dochází ke zlepšení těchto účinků. Z naměřených a vypočtených hodnot pro dodaný stav byla vypočtena efektivita léčení 5,3 %. Výsledná efektivita léčení byla vztažena k mechanickému napětí daného stárnutí, nikoliv k dodanému stavu. Pro první stupeň byla 5,5 %. Pro druhý stupeň vzrostla na 7,8 %. Pro třetí stupeň vyšla nejvyšší hodnota 17,4 %. Shrnutí měření v *tab.5*. Při měření samoléčivého efektu byl použit vždy stejný postup, pro omezení chyb.

Tab. 5: Přehled dosažených výsledků pomocí mechanické tahové analýzy:

Mechanická tahová charakteristika	Hodnoty před zaléčením			Hodnoty po zaléčení			efektivita léčení
	mechanické napětí	protažení	Youngův modul pružnosti v tahu	mechanické napětí	protažení	Youngův modul pružnosti v tahu	
	Mpa	%	Mpa	Mpa	%	Mpa	
dodaný stav	39.1	626.7	6.2	2.1	35.6	5.8	5.30
1.stárnutí	30.2	423.5	6.2	1.7	18.8	8.9	5.50
2.stárnutí	29.6	407.1	7.3	2.3	26.4	8.8	7.80
3.stárnutí	14.5	276.6	5.2	2.5	28.3	8.7	17.40

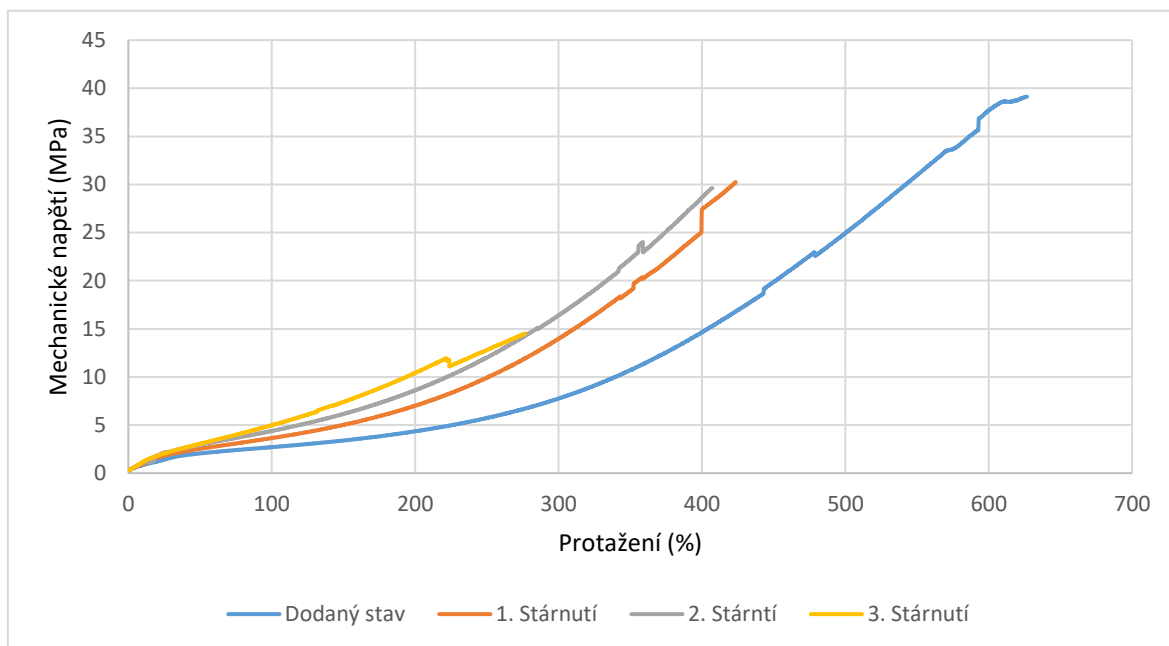


Obr. 37: Křivky protažení a mechanického napětí v závislosti na času stárnutí

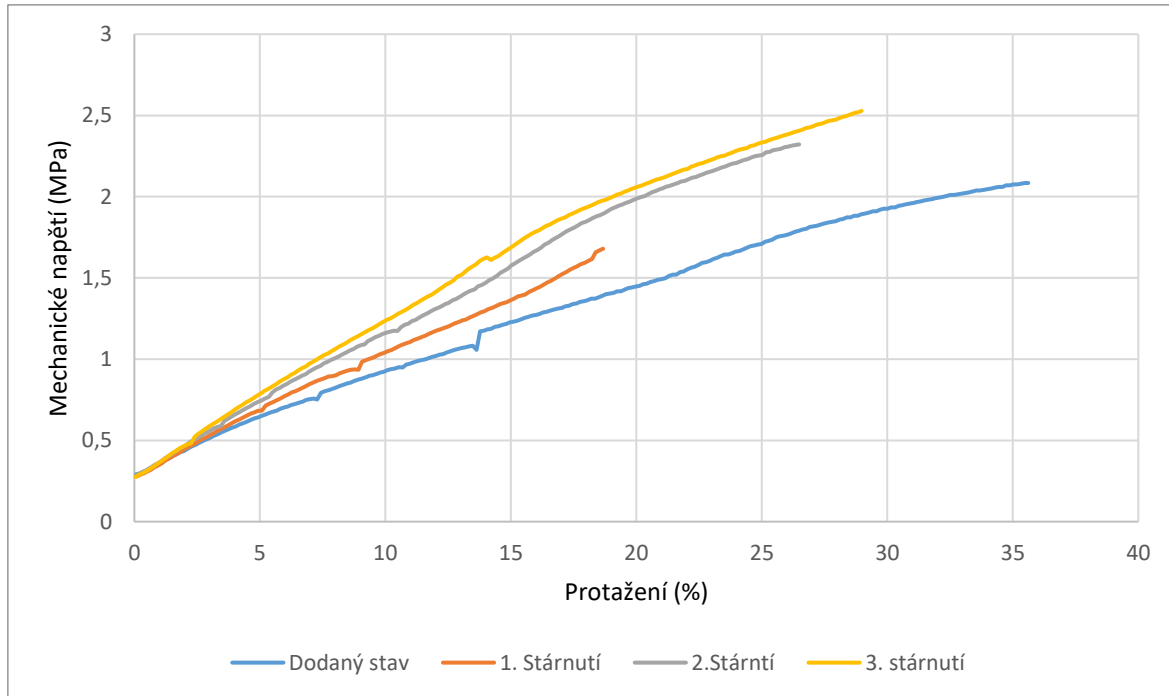


Obr. 38: Křivky protažení a mechanického napětí v závislosti na času stárnutí po zaléčení

Pro porovnání a jednotlivých stavů lze dojít k závěru, že dle trendu křivek se polymer XNBR vlivem stárnutí stává více křehkým, jak je vidět na obr. 39 a 40.



Obr. 39: Deformační křivky jednotlivých stupňů měření pro nepřetržený stav



Obr. 40: Deformační křivky jednotlivých stupňů měření pro zaléčený stav

Měření **metody FTIR** byly zjištěny dvě základní informace:

- a) Byla zjištěna 83 % shoda pomocí doložené knihovny s materiálem NBR. Na základě této informace byla provedena měření.
- b) Dále bylo dokázáno, že čím déle byl materiál vystaven vyšší teplotě, tím více se zvyšovala pevnost vibračních vazeb C-N.

Při vyhodnocení **BDS metody** bylo dokázáno, že stoupající teplotou dochází k nárůstu kapacity pro všechny stupně měření. Dále bylo zjištěno, že vlivem stárnutí klesá výsledná kapacita měřeného vzorku. Výsledná kapacita třetího stupně stárnutí, je ve všech případech menší než u dodaného stavu.

9 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala výrobou polymerů a zejména jejich self-healing efektem, který má široké použití při odstranění některých jejich nevýhod při použití v praxi.

V teoretické části práce je souhrn znalostí v oblasti tvorbě samouzdravujících polymerů na bázi vnějšího a vnitřního uzdravování a popis využití polymerů s self-healing schopností v elektrotechnice a energetice. Široké využití se očekává jejich použitím v oblasti solárních panelů, nanogenerátorů a polovodičových prvků. Teoretická část dále detailně popisuje i diagnostické metody, které slouží k analýze vlastností těchto materiálů a kvalitě self-healing efektu.

V praktické části se předložená diplomová práce zabývá popisem analýzy dodaného neznámého vzorku, jeho určení a na základě tohoto poznatku, zvolením vhodných metod, které by poskytly informace o vybraných vlastnostech dodaného materiálu. Dalším hlavním tématem bylo pak zjištění těchto charakteristik po opotřebením a následné degradaci vlastností. Jak se tyto materiály budou chovat se tato diplomová práce snažila přiblížit na self-healing materiálu XNBR. Tento materiál byl podroben řadě pokusů, při kterých se ověřovaly fyzikální, chemické a elektrické vlastnosti.

Předložená měření byla založena na čtyřech základních diagnostických metodách:

- a) termické analýze, která poskytla informace o dekompozici materiálu a skelného přechodu,
- b) mechanické tahové analýze pro určení efektivity léčení,
- c) Fourierově transformační infračervené spektroskopii (FTIR) pro určení chemických vazeb
- d) dielektrické spektroskopie (BDS), která prokázala závislost kapacity na teplotě a frekvenci.

Z výsledků proběhlých měření lze potvrdit, že vlivem stárnutí dochází ke ztrátě mechanických vlastností, části termických vlastností, jakou je skelný přechod a ztrátou kapacity. Zároveň bylo dokázáno, že dekompozice a úbytek hmotnosti nezávisí na stupni stárnutí. Byla určena schopnost léčení v podobě efektivity léčení, která po stárnutí u tohoto materiálu dosahovala vyšších procentuálních hodnot než u dodaného stavu.

Předložený výzkum má přínos v určení chování materiálu XNBR při zatížení vlivem vyšších teplot, než při kterých má normálové využití. Významným přínosem je i v rozsáhlosti experimentu, který pokryl téměř všechny měřitelné vlastnosti.

Doporučení pro případný další postup v tomto experimentu je detailnější zaměření se na proces uzdravování. Nejmarkantněji se projevila chyba, která byla dána ručním zpracováním vzorků (plošky, které vznikly při přetržení bylo nutné dát co nejpřesněji na sebe). V místě nepřesného přiložení plošek vznikala největší ztráta mechanického napětí a relativního prodloužení u vzorků. Při provedení řezu by byla možnost snadnějšího spojení ploch. Dále by bylo možné pokusit se o opětovné uzdravení. Během průběhu měření bylo provedeno i velké množství pokusů, které se nevydařily z důvodu ztráty vlastností při přetrhnutí.

Literatura

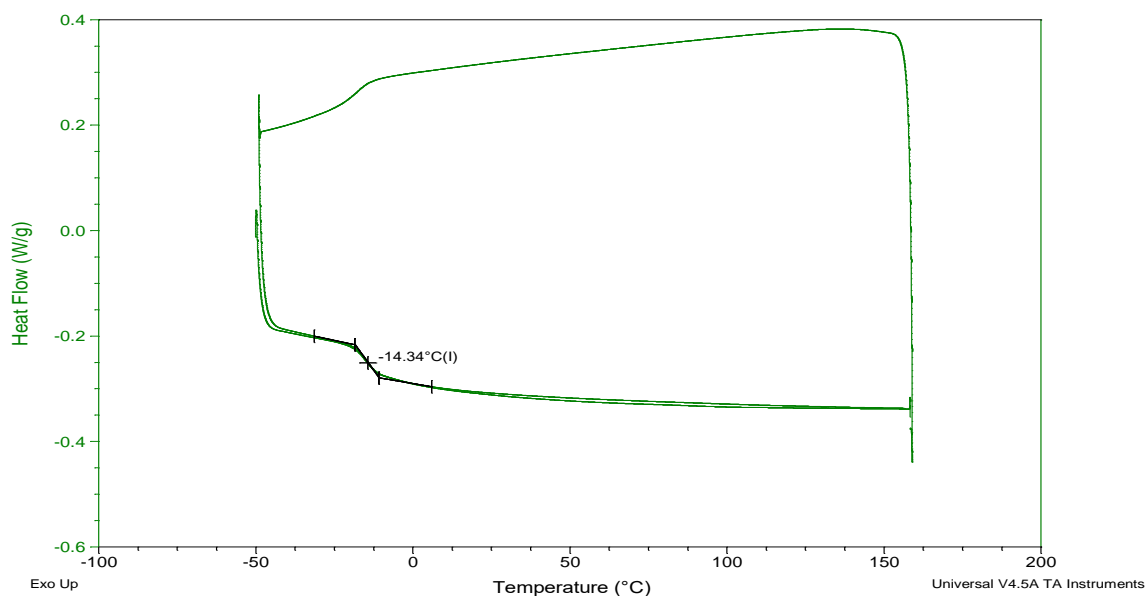
- [1] BĚHÁLEK, Luboš. Kniha Polymery [online], Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
- [2] POLANSKÝ, Radek. Přednáška z MTE_8
- [3] XOMRETY, Team, Thermoplastic elastomers [online] Dostupné z: <https://www.xometry.com/resources/materials/thermoplastic-elastomers/>
- [4] GHOSH, Swapan Kumar. Self-healing Materials - Fundamentals, Design Strategies, and Applications. B.m.: 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 1392. ISBN 9783527318292.
- [5] POLANSKÝ, Radek. Přednáška z MTE_13
- [6] Zhang, X., et al. Self-healing polymeric materials using microencapsulated healing agents. [online] Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma800028d>
- [7] Chen, X., et al. Self-healing polymers based on microencapsulated healing agents: [online] 2023 dostupné z: <https://id.elsevier.com/as/authorization.oauth2>
- [8] BINDER, Wolfgang H. Self-Healing Polymers. B.m.: 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, nedatováno. ISBN 978-3-527-33439-1.
- [9] MINGZHE, Li. Study of microcapsules for self-healing system Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=9846657>
- [10] TOOHEY, K. Self-healing materials with microvascular systems, [online] 2023, Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/nmat1934>
- [11] YONG, Zhu. Self-healing glass fiber. [online], Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/309458720_Self-healing_glass_fiberepoxy_composites_with_polypropylene_tubes_containing_self-pressurized_epoxy_and_mercaptan_healing_agents
- [12] HUCKER, Martyn. Hollow glass fiber and their composites. [online] 2023, Dostupné z: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/096369359900800406>
- [13] POLYMERS DATABASE. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Self-healing%20Polymers2.html>
- [14] GARCIA, Santiago. Effect of polymer architecture on the intrinsic self-healing character of polymers [online], Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714000366>

- [15] CHOUI, Nadim. Overview of self-healable polymers [online] 2023 Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/marc.202200164>
- [16] GAO, Lei. Self-healing of electrical degradation in dielectric polymer [online] 2023. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201700890>
- [17] CHEN, Dongdong. Self-Healing Materials for Next-Generation Energy Harvesting and Storage Devices [online] 2021 Dostupné z: Self-Healing Materials for Next-Generation Energy Harvesting and Storage Devices
- [18] HAGER, Martin. Self-healing materials. [online] Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201003036?saml_referrer
- [19] WHITE, Scott. Autonomic healing of polymer composites [online] Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/35057232>
- [20] JAYABALAKRISHAN, D. Self-Healing materials—A review. European Polymer Journal [online] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321015352>
- [21] YU, K., Chen, X. Self-healing polymers: From electrical stimuli-responsive polymers to healable supramolecular polymers. 2019. Progress in Polymer Science.
- [22] FEITEIRA, J. Monitoring crack movement in polymer-based self-healing concrete through digital image correlation, acoustic emission analysis and SEM in-situ loading [online]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516314368>
- [23] DUTTA, Astha. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. [online] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323461405000042>
- [24] Vyšata, J., Termogravimetrie. Chemické listy [online] Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_890-895.pdf
- [25] MENTLÍK, Václav, Radek POLANSKÝ, Josef PIHERA, Pavel PROSR a Pavel TRNKA. Diagnostika elektrických zařízení. B.m.: BEN Technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.
- [26] KREMER, Friedrich a Andreas SCHONHALS. Broadband dielectric spectroscopy [online]. ISBN 9783642628092. Dostupné z: doi:10.1016/b978-0-12-823518-8.00001-3
- [27] ČSN EN ISO 527-1 Plasty – Stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy. 2012

-
- [28] HERNÁNDEZ, M., An effective and sustainable approach for achieving self-healing in nitrile rubber, *European Polymer Journal* [online] Dostupní z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305720317468>
- [29] HERNÁNDEZ, M., A. M. GRANDE, S. VAN DER ZWAAG a S. J. GARCÍA. Monitoring Network and Interfacial Healing Processes by Broadband Dielectric Spectroscopy: A Case Study on Natural Rubber. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2016, 8(16), 10647–10656. ISSN 19448252. Dostupné z: [doi/abs/10.1021/acsami.6b02259](https://doi.org/10.1021/acsami.6b02259)
- [30] HEMPEL, E., Temperature modulated DSC for the multiple glass transition. [online] Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603102001855>
- [31] Online zdroj [online] Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/BDS-results-showing-the-segmental-relaxation-of-the-polymers-Circles-correspond-to-e_fig3_342219323

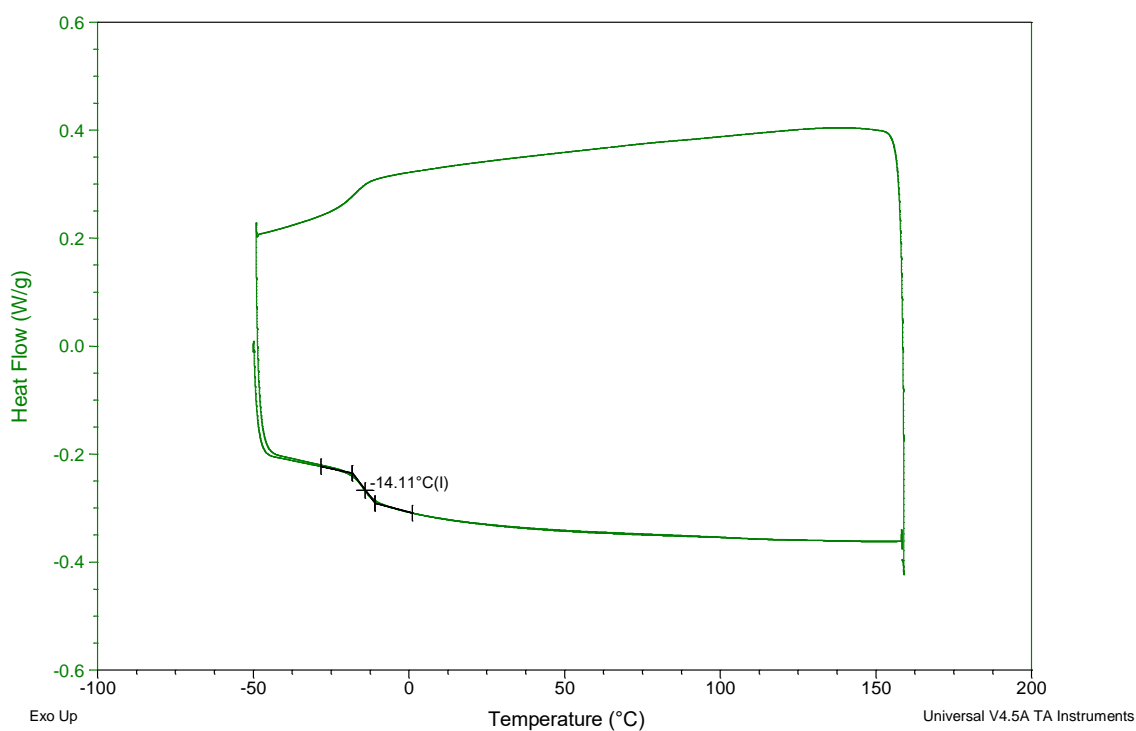
Přílohy

A – Graf pro 2. stárnutí



Diferenciální skenovací kalorimetrie pro 2. stárnutí

B – Graf pro 3. stárnutí



Diferenciální skenovací kalorimetrie pro 3. stárnutí

C – Příklad tabulky z naměření mechanické tahové charakteristiky

2		3		DS		1	
Mech(Mpa)	%	Mech(Mpa)	%	Mech(Mpa)	%	Mech(Mpa)	%
0,2854701	0,036889	0,27489712	0,036	0,2890047	0,040556	0,2793281	0,042222
0,2837607	0,037333	0,27489712	0,036889	0,2890047	0,041111	0,2782174	0,044
0,2854701	0,041333	0,27489712	0,041333	0,2890047	0,045	0,2782174	0,047111
0,2854701	0,06	0,27434842	0,059556	0,2890047	0,063889	0,280161	0,066667
0,2880342	0,1	0,27956104	0,100889	0,2922888	0,105556	0,2790504	0,108
0,291453	0,164444	0,2861454	0,163556	0,295573	0,169444	0,2837707	0,172444
0,2974359	0,252	0,29547325	0,251556	0,3014115	0,257222	0,2912675	0,26
0,3074074	0,363111	0,30150892	0,363111	0,3079797	0,369444	0,2970984	0,372444
0,3176638	0,496444	0,3122085	0,496	0,3167375	0,502778	0,3079273	0,505778
0,3319088	0,640444	0,32674897	0,64	0,3276846	0,647222	0,3184784	0,650222

D – Výsledná tabulka maximálních hodnot tahové charakteristiky

Čas:	mech1	mech2	prota1	prota2
0	39,11	2,08	626,7	35,61
48	30,23	1,67	423,52	18,76
96	29,62	2,32	407,11	26,4
192	14,5	2,52	276,56	28,97

E – Tabulka hodnot pro FTIR

1		2		2		3	
599,7828	-0,01399	599,7828	0,002127	599,7828	-0,01087	599,7828	0,013666
601,7114	-0,01497	601,7114	0,013724	601,7114	-0,00305	601,7114	0,029549
603,6399	-0,01422	603,6399	0,013332	603,6399	0,026169	603,6399	0,019356
605,5685	-0,01099	605,5685	0,009908	605,5685	0,028849	605,5685	0,009507
607,497	-0,00886	607,497	0,0152	607,497	0,011133	607,497	0,007936
609,4256	-0,01093	609,4256	0,019196	609,4256	0,00273	609,4256	0,010115
611,3541	-0,01465	611,3541	0,02613	611,3541	0,004049	611,3541	0,004538

F – Tabulka naměřených hodnot pomocí BDS

0	ds	1	2	3
1,00E+06	2,57E-12	2,58E-12	2,63E-12	2,61E-12
7,14E+05	2,63E-12	2,63E-12	2,69E-12	2,67E-12
5,10E+05	2,70E-12	2,70E-12	2,75E-12	2,72E-12
3,64E+05	2,77E-12	2,76E-12	2,82E-12	2,78E-12
2,60E+05	2,85E-12	2,84E-12	2,89E-12	2,84E-12
1,86E+05	2,92E-12	2,90E-12	2,95E-12	2,90E-12
1,33E+05	3,00E-12	2,98E-12	3,03E-12	2,96E-12
9,49E+04	3,09E-12	3,07E-12	3,11E-12	3,03E-12
6,78E+04	3,20E-12	3,15E-12	3,20E-12	3,10E-12
4,84E+04	3,30E-12	3,26E-12	3,29E-12	3,18E-12
3,46E+04	3,42E-12	3,36E-12	3,39E-12	3,26E-12
2,47E+04	3,53E-12	3,46E-12	3,48E-12	3,34E-12
1,76E+04	3,65E-12	3,57E-12	3,59E-12	3,42E-12
1,26E+04	3,78E-12	3,68E-12	3,70E-12	3,51E-12
9,00E+03	3,93E-12	3,81E-12	3,82E-12	3,61E-12
6,43E+03	4,08E-12	3,94E-12	3,94E-12	3,71E-12
4,59E+03	4,23E-12	4,08E-12	4,07E-12	3,82E-12
3,28E+03	4,40E-12	4,23E-12	4,21E-12	3,94E-12
2,34E+03	4,58E-12	4,39E-12	4,36E-12	4,07E-12
1,67E+03	4,76E-12	4,55E-12	4,51E-12	4,20E-12
1,20E+03	4,96E-12	4,73E-12	4,68E-12	4,34E-12
8,54E+02	5,15E-12	4,91E-12	4,85E-12	4,49E-12