



# Università degli studi di Padova

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Dipartimento di ingegneria industriale

Corso di Laurea Triennale in  
ingegneria Meccanica e Meccatronica

## ***Materiali compositi autoriparanti***

Self-healing Composite Materials

RELATORE: Ch.mo Prof. Enrico Bernardo

LAUREANDO: Andrea Segala

ANNO ACCADEMICO: 2015/2016



# Indice

|  |    |
|--|----|
| Introduzione.....  | 1  |
| <br>   |    |
| Capitolo 1 .....   | 4  |
| Definizione e materiali sottoposti a stimoli meccanici .....           | 4  |
| 1.1.Classificazione dei self healing materials.....                    | 4  |
| 1.2.Materiali sottoposti a stimoli meccanici.....                      | 6  |
| 1.2.1.Microencapsulation.....  | 6  |
| 1.2.1.1.Compositi con microcapsule e catalizzatore.....                | 10 |
| 1.2.1.2.Compositi con microcapsule senza catalizzatore.....            | 12 |
| 1.2.1.3.Caratterizzazione e produzione.....                            | 14 |
| 1.2.3.Sistemi vascolari .....  | 16 |
| 1.2.3.1.Network monodimensionali - fibre cave.....                     | 18 |
| 1.2.3.2. Networks bi-tridimensionali.....                              | 22 |
| <br>   |    |
| Capitolo 2 .....   | 24 |
| Materiali autoriparanti sottoposti a stimoli non meccanici.....        | 24 |
| 2.1.Materiali sottoposti a stimoli termici .....                       | 24 |
| 2.1.1.Legami covalenti reversibili - Diel-Alder .....                  | 25 |
| 2.1.2.Legami non covalenti reversibili - Polimeri supramolecolari..... | 27 |
| <br>   |    |
| Capitolo 3 .....   | 31 |
| Formulazione alternative .....   | 31 |
| 3.1.1. Ionomeri.....   | 31 |
| <br>   |    |
| Bibliografia.....  | 37 |



## Introduzione

*“Si definiscono Self-healing Materials quei materiali in grado di guarire completamente o parzialmente il danno meccanico inflitto, ad esempio, la formazione di crepe, prevedendo il ripristino delle funzionalità originali” [Dry C. (1994) Matrix cracking, repair and filling using active and passive modes for smart timed releases of internal chemicals].*

Il concetto di prevenzione del danno applicato nella Scienza dei Materiali è molto utile, tanto da spingere la ricerca al continuo sviluppo di nuovi materiali aventi funzionalità auto-riparanti. Le strutture comunemente esistenti sono concepite secondo un concetto ormai largamente associato, che è quello di prevenzione del danno, per cui si cerca di realizzare strutture il più possibile resistenti in grado di sopportare, senza danni, i carichi per le quali sono state progettate. Per parlare di materiali autoriparanti (*self-healing*) occorre introdurre un nuovo concetto che è quello di *“damage management”*, ovvero la gestione del danno. Si studiano, quindi, materiali in grado di ripararsi automaticamente e autonomamente, senza bisogno di alcun intervento esterno o, comunque, senza la necessità di sostituire il pezzo danneggiato. In quest'ottica, la nascita di una cricca non sarebbe più un problema, se seguita da un processo autonomo di rimozione e riparazione del danno. Gli attuali sforzi compiuti in tale ambito hanno condotto a risultati ancora ben lontani dal permettere di realizzare strutture capaci di autorigenerarsi in seguito a danneggiamenti più o meno importanti, ma l'ingegneria in questo campo, seppur ancora agli albori, possiede tutti i presupposti per importanti sviluppi.

Anche se, per ora, lo sviluppo dei *“Self-healing Materials”* rimane confinato all'interno di centri di ricerca accademici, le potenzialità applicative introdotte da questi materiali innovativi sono numerose, soprattutto quelle in cui è richiesta affidabilità del materiale e durata a lungo termine. Tutti i materiali, pur se non

sotto sforzo, sono infatti soggetti alla degradazione dovuta al tempo, che porta alla creazione di microfratture, che ne causano il cedimento.

Uno dei metodi di riparazione per superfici fratturate più utilizzato è la saldatura su piastra calda, ma questo sistema ha lo svantaggio di non rendere il materiale immune da danneggiamenti futuri. Inoltre il punto di contatto tra i pezzi di polimero, creato appunto per la saldatura, rimane la parte più debole del materiale. Si procede mettendo a contatto i pezzi di polimero sulla piastra calda al di sopra della temperatura di transizione vetrosa del materiale e tale contatto viene mantenuto per un tempo sufficientemente lungo da favorire l'interdiffusione attraverso la superficie della cricca e il ristabilimento del valore di resistenza iniziale del materiale.

Nel caso di compositi laminati, quando si ha delaminazione, per riparare il danno si interviene spesso iniettando una resina, metodo che può risultare però difficoltoso se la cricca non è facilmente accessibile. Se invece si ha la rottura di fibre, per recuperare un po' della resistenza iniziale del materiale, si usa un patch rinforzante. Entrambi i metodi si possono impiegare anche contemporaneamente per recuperare la resistenza nel modo più efficiente possibile. Le tecniche succitate, volte a prolungare la vita del materiale, richiedono tuttavia il continuo monitoraggio del danneggiamento e interventi manuali molto costosi. Anche se molto utilizzate, rimangono delle soluzioni temporanee.

Il materiale self-healing, in grado cioè di autoripararsi, è soggetto invece ad una guarigione spontanea. Esso imita quello che avviene in natura per gli esseri umani, i quali, in caso di tagli o ferite, si rigenerano, "riparando" il danno subito. Così la riparazione per il materiale self-healing dovrebbe attivarsi in modo autonomo, in seguito ad uno stimolo esterno come la rottura meccanica e realizzarsi in situ, senza cioè richiedere la rimozione del pezzo. Questo è un approccio ispirato alla biomimetica (dal greco "βίος μίμησις"), scienza che, prendendo spunto dalla natura, cerca di imitarne i meccanismi. I materiali autoriparanti fanno parte di una categoria più ampia di materiali, ovvero gli "smart materials". Questi materiali "intelligenti" sono frutto di un lavoro combinato tra diverse discipline, come ad esempio chimica fisica, scienza dei materiali, biochimica, ingegneria. Tali materiali sono in grado, in seguito ad uno stimolo esterno, di modificare alcune loro proprietà specifiche in modo controllato. I *Self healing materials*, infatti, riescono a "guarire" piccoli difetti o cricche, che si innescano in seguito al normale uso del componente; l'auto-guarigione, che può avvenire sia a livello microscopico che macroscopico, determina la generazione di una "fase mobile", che presenta due modalità di attivazione: tramite il verificarsi del danno o tramite degli stimoli esterni, come calore, onde elettromagnetiche, etc.. I materiali sperimentali di auto-guarigione finora testati hanno mostrato caratteristiche di auto-riparazione limitate:

possono guarire il danno parzialmente e spesso una sola volta e la maggior parte di essi necessita di un intervento esterno, affinché la “riparazione” abbia luogo. E’ dunque bene precisare che lo sviluppo di materiali di auto-guarigione “ideali” richiederà probabilmente ancora molto tempo.

L’intento di questo lavoro di tesi è quello di riportare e descrivere alcuni dei materiali self-healing scoperti ed il loro comportamento.

# Capitolo 1

## Definizione e materiali sottoposti a stimoli meccanici

### 1.1. Classificazione dei self healing materials

Il concetto di *damage management* è il principio fondamentale dei materiali autoriparanti. Negli ultimi anni sono stati condotti differenti studi, che hanno portato allo sviluppo di tecnologie diverse nell'ambito della ricerca e della produzione di materiali *self-healing*. Come anticipato, è possibile distinguere due diversi approcci:

- *materiali autoriparanti autonomi*, ovvero che non necessitano di interventi esterni per dar luogo alla riparazione, che avviene in modo automatico conseguentemente al danno;
- *materiali autoriparanti non autonomi*, che hanno bisogno di fattori esterni (calore, onde elettromagnetiche, etc), affinché la “rigenerazione” abbia luogo.

I materiali autoriparanti, a seconda che siano autonomi o non autonomi, sono soggetti ad un diverso stimolo che attiva il meccanismo di autoriparazione.

**Stimolo meccanico.** I materiali, all'interno dei quali generalmente vengono inserite microcapsule contenenti un agente di riparazione di natura polimerica, sono sistemi che rispondono ad uno stimolo meccanico. L'insorgere di una cricca o di una frattura innesca un meccanismo di riparazione con fuoriuscita del *core* (*cuore*) della microcapsula, che polimerizza all'interno della cricca, riparandola.

**Stimolo termico.** I materiali sensibili allo stimolo termico adottano reazioni pericicliche di tipo termico per riparare un danno. Sono reazioni concertate, in



cui la formazione dei legami covalenti avviene contemporaneamente alla rottura di altri legami covalenti, a causa del calore fornito al sistema. I polimeri che adoperano uno stimolo termico affinché abbia luogo la rigenerazione sono i polimeri supramolecolari e i polimeri che sfruttano le reazioni Dies-Alder. Il vantaggio di tali materiali è che possono essere riparati più volte, in quanto, come vedremo nel capitolo 2, i legami che li compongono sono reversibili e quindi riformabili per un numero potenzialmente illimitato di volte.

**Stimolo luminoso.** Legami covalenti reversibili possono essere ottenuti tramite reazioni di cicloaddizione attivate termicamente (Diels-Alder), oppure ciclizzazioni foto-iniziate attraverso irradiazione con un fascio di luce di una certa lunghezza d'onda e sfaldamento con un fascio di lunghezza d'onda minore. Molte olefine contengono composti che possono dare reazioni di ciclo-addizione a formare ciclobutano; questi nuovi legami covalenti appena formati possono essere reversibilmente "spaccati" con una irradiazione di lunghezza d'onda minore per dare le olefine iniziali.

**Stimolo elettrico.** Altro stimolo che attiva il meccanismo di autoriparazione consiste nell'introduzione nella matrice polimerica di un componente conduttivo, che può subire un riscaldamento resistivo in seguito all'applicazione di uno stimolo elettrico. Quando si forma una cricca nel materiale, il numero di strade percorribili dagli elettroni diventa limitato; questo comporta un aumento della resistenza. Con l'applicazione di un campo elettrico costante si genera calore alla sorgente del danneggiamento. Questo calore localizzato comporta un meccanismo di riparazione nella cricca e ripristina le proprietà meccaniche ed elettriche originali. Inoltre l'introduzione di questi componenti conduttivi fornisce un metodo di monitoraggio non distruttivo dell'integrità strutturale del materiale, attraverso un meccanismo di *feedback* elettronico. Tale meccanismo permette di determinare anche i più piccoli danneggiamenti, altrimenti difficilmente rilevabili.

**Stimolo elettromagnetico.** Un'alternativa ai materiali conduttivi, che richiedono un contatto elettrico per realizzare il riscaldamento induttivo, sono i composti magnetici, che possono essere incorporati nel materiale e scaldati senza contatto, tramite induzione elettromagnetica. Questo metodo di riscaldamento induttivo è stato studiato principalmente nel campo dei materiali biomedici.

**Stimolo balistico.** Gli ionomeri sono polimeri che sono costituiti fino al 20% di contenuto ionico. Gli aggregati ionici in questi materiali sono in grado di agire da

*cross-linking* reversibili e quindi di riparare un eventuale danneggiamento, ripristinando la resistenza meccanica del materiale. Utilizzando un copolimero in un test a impatto di un proiettile, si assiste a un recupero viscoelastico del materiale nella zona di impatto. Il foro del proiettile viene ricoperto e si riformano le interazioni ioniche, che ripristinano la resistenza del materiale.

Di seguito vengono richiamati diversi meccanismi di autoriparazione, che sono quelli attualmente allo studio e quindi di maggior interesse nel campo della ricerca scientifica.

## 1.2. Materiali sottoposti a stimoli meccanici

### 1.2.1. Microencapsulation

Il primo meccanismo self-healing, che viene qui riportato, basa il proprio funzionamento sul verificarsi di una opportuna reazione chimica, che porta ad un processo di polimerizzazione. Di largo impiego in molti campi, da quello farmaceutico a quello alimentare e agricolo, per sistemi a rilascio controllato, la microencapsulazione negli ultimi tempi è utilizzata anche nel settore dei materiali *self-healing*. È un processo di rivestimento di una sostanza tramite una sottilissima membrana, volto ad ottenere microcapsule di dimensioni comprese tra 1 e 200 micron. Il fine della capsula è quello di proteggere e preservare il contenuto dall'ambiente esterno. Il prodotto della microencapsulazione è detto appunto *microcapsula*, la quale è costituita da due parti: il *cuore (core)* e il *guscio (shell)* (figura 1.1). È necessario che guscio e agenti al suo interno non abbiano nessun tipo di interazione.

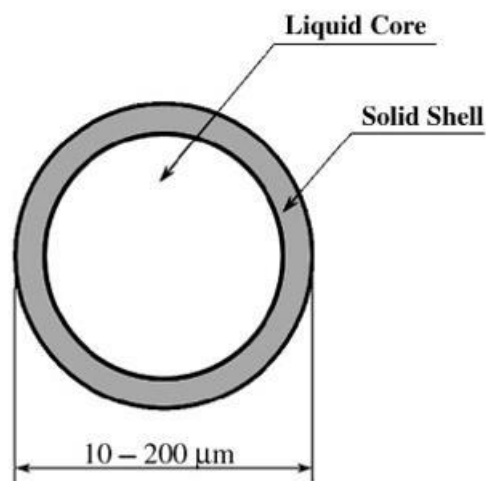


Figura 1.1: schema di una microcapsula

Questa tipologia di materiali compositi autoriparanti prevede che microcapsule contenenti agenti attivi vengano inglobate, assieme a catalizzatori, all'interno della matrice polimerica. Quando in un componente così progettato si innesca una frattura, la crepa, propagandosi nel materiale, causa la rottura delle microcapsule che trova lungo il suo percorso (figura1.2); nel momento in cui i gusci vengono rotti, gli agenti al loro interno si riversano nella matrice, dove polimerizzano in seguito al contatto con i catalizzatori, con conseguente ripristino della struttura iniziale.

### Microencapsulated Materials - self healing matrix

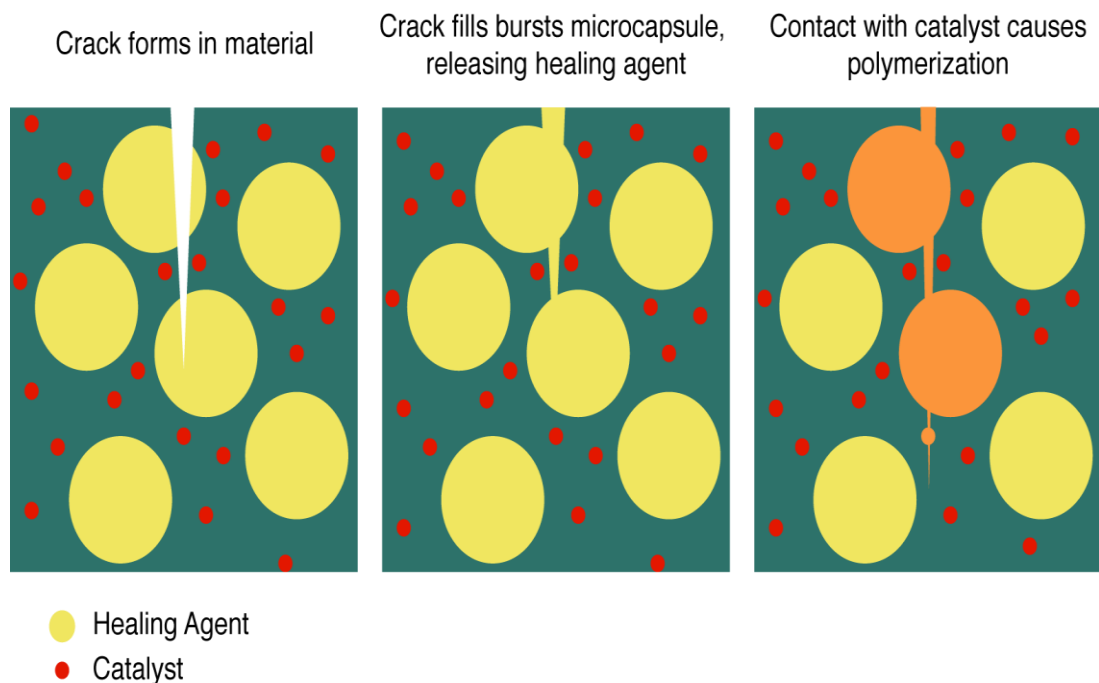


Figura 1.2: schema meccanismo self-healing microencapsulation

E' indispensabile che il contenuto delle microcapsule rimanga stabile e reattivo anche oltre la vita del componente nel quale le microcapsule sono disperse, che sia di facile incapsulazione e che abbia una certa velocità di reazione, una volta che la cricca comincia a propagarsi. Di fondamentale importanza è che le microcapsule siano abbastanza resistenti da sopportare il processo di formazione del componente, ma, allo stesso tempo, in grado di rompersi una volta che la frattura si innesca; inoltre la presenza di microcapsule disperse non deve compromettere le proprietà meccaniche della matrice.

Abbiamo visto che, perché le microcapsule incorporate all'interno di una matrice possano svolgere il loro processo di *healing*, serve innanzitutto uno stimolo meccanico che vada a romperle. Affinché si attui la rottura, la matrice deve essere uniforme e deve esserci un comportamento all'interfaccia matrice/capsula, che consenta la propagazione dello sforzo. Le capsule devono possedere delle buone proprietà meccaniche, come la resistenza a compressione, dipendenti dallo spessore della parete e dalle dimensioni, per poter ottenere un buon processo di healing. Se lo spessore della parete è troppo elevato, la microcapsula non si rompe facilmente e il processo di *healing* non avviene. Diversamente, se la parete è troppo sottile, le microcapsule possono rompersi durante il processo di produzione del composito oppure l'agente di *healing* può fuoriuscire e diffondersi nella matrice quando non è necessario. Lo spessore medio delle microcapsule varia al variare della natura polimerica della parete. In generale, come riportato in letteratura, si può passare da spessori di parete di alcune centinaia di nanometri ad alcuni micron.

La reazione a compressione delle microcapsule è oggetto di studio per verificare la qualità del prodotto finale. Capire come le microcapsule si comportano, se sottoposte ad uno stimolo meccanico, è necessario per poterle impiegare all'interno di una matrice polimerica.

Nel corso degli anni sono stati proposti e messi a punto diversi modelli che potessero descrivere il comportamento meccanico delle microcapsule. Lo studio si è concentrato sul regime elastico, così da poter valutare il modulo di Young della parete della capsula, a partire dai dati sperimentali ottenuti e confrontandoli con le curve di carico simulate. Keller e Sottos hanno descritto come una capsula con un modulo elastico più elevato di quello della matrice crei un campo di forze, che tende a deflettere le cricche lontano dalla capsula; un modulo meno elevato, d'altra parte, produce un campo di forze che "attrae" le cricche verso la microcapsula. Quest'ultima reazione facilita la rottura, garantendo che il processo di riparazione venga attivato in caso di danneggiamento meccanico del sistema. Per prevedere il comportamento delle microcapsule all'interno della matrice sono stati anche impiegati metodi di modellazione agli elementi finiti, per cercare di ricavare il modulo elastico del materiale costituente il guscio. Il problema principale dei diversi modelli analitici proposti in precedenza è che questi sono molto approssimati e richiedono la conoscenza dello spessore di parete.

La *performance* del sistema è influenzata anche dalle dimensioni delle microcapsule, dalla rigidità del composito e dalla quantità di agente di *healing* disponibile durante la propagazione della cricca. La dimensione delle microcapsule è controllata principalmente dalla velocità di agitazione durante il processo di incapsulazione e tipicamente è compresa tra i 200 e i 2000 rpm (*revolution per minute*) (figura 1.3). Maggiore è la velocità di agitazione, minore è

il diametro delle microcapsule. In questo *range* di velocità il rapporto tra diametro medio e rpm è lineare in una scala doppio logaritmica.

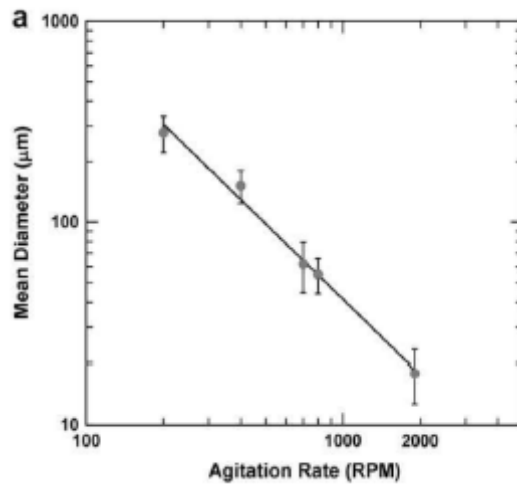


Figura 1.3: variazione dimensioni microcapsule al variare della velocità di agitazione

I sistemi compositi *self-healing*, che hanno attualmente ricevuto maggior attenzione, sono stati realizzati utilizzando microcapsule con uno *shell* di urea-formaldeide (UF), contenenti dicitopentadiene (DCPD) come agente di *healing*. Durante il processo di polimerizzazione *in situ*, l'urea e la formaldeide reagiscono tra di loro nella fase acquosa formando un prepolimero di basso peso molecolare. Man mano che il peso di questo prepolimero cresce, esso si deposita all'interfaccia dicitopentadiene-acqua. Questo polimero diventa fortemente reticolato e forma lo *shell* della microcapsula. Nanoparticelle di prepolimero urea-formaldeide si depositano sulla superficie delle microcapsule rendendola rugosa. La rugosità della superficie permette una migliore adesione tra microcapsule e matrice epossidica. Nonostante questa tipologia di microcapsule sia la più diffusa, ne vengono utilizzate anche altre, come quelle di poliuretano (PU), melamina-formaldeide, poliurea (PUrea) e a doppio *shell* poli(urea-formaldeide)/poliuretano (PUF/PU). I materiali incapsulati sono, oltre al DCPD, resine epossidiche, solventi, isocianati e olii siccativi.

Quando le microcapsule si rompono a causa della propagazione di una cricca all'interno del materiale si attiva il processo di riparazione; senza di esso non può avvenire l'*healing*. La rottura delle microcapsule induce la fuoriuscita dell'agente di *healing*, che, per azione capillare, va a riempire la cricca e subisce la polimerizzazione. In questo modo la cricca viene rallentata o fermata del tutto e la resistenza del materiale viene ripristinata almeno in parte.

I sistemi finora studiati richiedono la presenza di un catalizzatore, che attivi e acceleri il processo di polimerizzazione dell'agente di *healing*.

### **1.2.1.1. Compositi con microcapsule e catalizzatore.**

Il sistema studiato più a fondo per la riparazione indotta meccanicamente, utilizzando la microincapsulazione, utilizza il dicitlopentadiene (DCPD) come agente di *healing* liquido. Nel sistema è incluso anche un catalizzatore di Rutenio(IV), che ha lo anello, ovvero *via* ROMP (*ring opening metathesis polymerization*), andando a riparare il materiale danneggiato. scopo di attivare la polimerizzazione del DCPD *via* metatesi per apertura di

Un altro sistema per la riparazione indotta meccanicamente consiste nell'utilizzare una resina epossidica come agente di *healing* in coatings e adesivi a base epossidica, in modo da realizzare compositi, in cui la cicatrizzazione avviene con lo stesso costituente del materiale. Così si ottiene una buona adesione tra il materiale riparante e la matrice, permettendo il recupero delle proprietà meccaniche iniziali. La matrice è formata da un componente epossidico e uno amminico (induritore), che reagiscono tra di loro formando un reticolo tridimensionale. Il processo catalizzato dalla temperatura è chiamato *curing*. Nel caso di formazione e propagazione di una cricca, le capsule contenenti l'eossido si rompono, permettendo la fuoriuscita di quest'ultimo. L'agente di *healing* si espande nella cricca, e, entrando in contatto con i terminali amminici presenti in matrice, polimerizza e ripristina le proprietà meccaniche del materiale.

Il processo di *healing* è costituito da cinque fasi:

- riarrangiamento della superficie,
- approccio alla superficie,
- bagnamento,
- diffusione
- randomizzazione.

I solventi possono essere usati per assistere il processo di riparazione, principalmente durante la fase di bagnamento e diffusione. Il bagnamento della superficie del polimero e il rigonfiamento del materiale di *bulk* determinano lo scorrimento e l'*interlocking* delle catene attraverso il piano della cricca, portando al recupero delle proprietà meccaniche vergini e alla riparazione. Sono stati sperimentati diversi solventi come metanolo, etanolo o tetracloruro di carbonio, in grado di aiutare il processo di *healing* nel polimetilmetacrilato e nel policarbonato. È stato determinato che, immergendo il polimero in questi solventi, la temperatura di transizione vetrosa (Tg) del substrato polimerico diminuisce, permettendo il processo di riparazione alla temperatura ambiente. A causa dell'elevato rigonfiamento dovuto a questa immersione, i polimeri non possono però recuperare la loro originale resistenza dopo il processo di *healing*, poiché le superfici di frattura non riescono ad aderire perfettamente l'una all'altra.

La prima dimostrazione pratica di materiali autoriparanti è stata ottenuta dal *Prof. Scot White*, il quale è riuscito ad incapsulare agenti autoriparanti in una matrice polimerica contenente catalizzatori dispersi. In particolare egli usò una matrice epossidica ,nella quale disperse microcapsule contenenti un monomero, il *diciclopentadiene (DCPD)* come liquido autoriparante, e *catalizzatori di Grubbs*, costituiti da *bis(tricyclohexylphosphine) benzylidene ruthenium dichloride*, per innescare la reazione chimica. Il DCPD è caratterizzato da una bassa viscosità, da una modesta durata ed è relativamente poco costoso. Quando il DCPD, in seguito ad un danno esterno, entra in contatto con il catalizzatore disperso nella matrice, si avvia la reazione chimica *ROMP*, che sigilla e rinforza la frattura (figura 1.4). Tale reazione di polimerizzazione crea numerosi e tenaci punti di legame tra le catene polimeriche; inoltre, la bassa viscosità del monomero è fondamentale, affinché esso fluisca in tutti i piani di frattura. Il professor White dimostrò che con questo metodo, in seguito ad una frattura, si riesce a recuperare il 75% della resistenza iniziale del materiale.

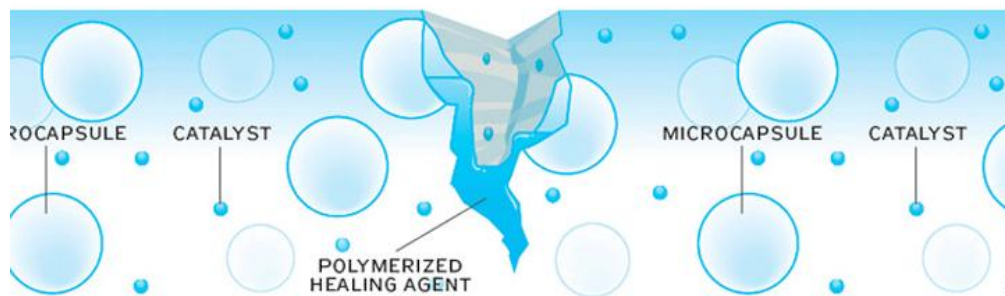


Figura 1.4: schema meccanismo di attivazione della microencapsulazione

Sempre lo stesso, in seguito, fece un altro esperimento, ovvero incapsulò il catalizzatore *di-n-dibutyltin dilaurate (DBTL)* in capsule di poliuretano e disperse il monomero "guaritore", *hydroxyl-functionalized polydimethylsiloxane (HOPDMS) and polydiethoxysilane (PDES)*, in una matrice vinilestere, dove esso costituiva una micro-fase separata (figura1.5).

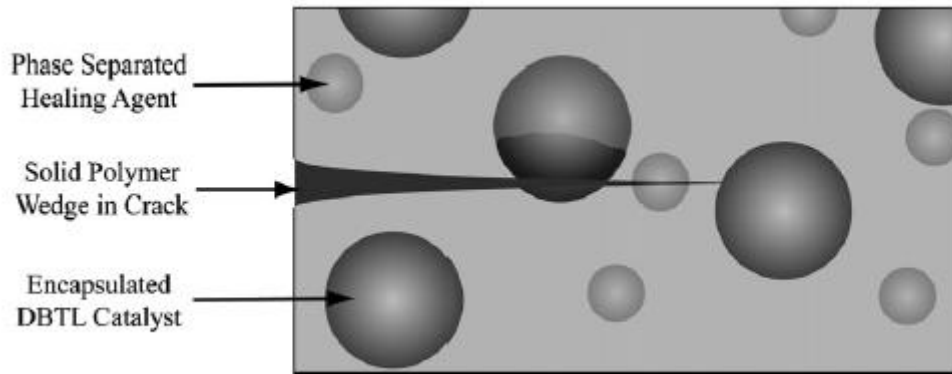


Figura 1.5: microcapsule contenenti catalizzatore e fasi separate di agenti liquido dispersa nella matrice

Una volta che la frattura si propaga, avviene una reazione di policondensazione in cui catalizzatore e monomero reagiscono, dando luogo al risanamento della cricca.

Un limite di questa soluzione di auto-guarigione è che il materiale non è in grado di riparare un numero infinito di cricche, per via della quantità limitata di monomero disperso nella matrice. Questo ovviamente ne restringe il campo di applicazione.

### **1.2.1.2. Compositi con microcapsule senza catalizzatore.**

Il catalizzatore che fa avvenire il processo di guarigione, per il costo notevole che ha, rende di conseguenza molto costosi i sistemi che lo utilizzano. Uno dei possibili approcci per avere un sistema *self-healing* senza catalizzatore è utilizzare microcapsule riempite con isocianati. Gli isocianati introducono la possibilità di progettare un sistema autoriparante veramente autonomo, in un ambiente acquoso o sensibile all'umidità, in virtù della loro elevata reattività con l'acqua. L'elevata reattività, pur essendo un valore aggiunto per realizzare un effettivo *self-healing*, costituisce un problema nella fase di microincapsulazione. Infatti nell'ambiente di reazione acquoso, l'isocianato potrebbe reagire con l'acqua prima di essere incapsulato.

Nel passato recente, solamente due articoli sono apparsi in letteratura riguardanti l'incapsulazione di isocianati liquidi in microcapsule di poliuretano attraverso un'emulsione olio in acqua (o/w). Per la prima volta, Sottos e i suoi collaboratori hanno descritto la sintesi di microcapsule di PU riempite con IPDI (isoforondiisocianato). Lo *shell* di poliuretano è stato formato attraverso una polimerizzazione interfacciale tra la fase acquosa e la fase olio. Tramite il controllo della velocità di agitazione (500-1500 rpm) sono state create microcapsule sferiche, lisce, di diametro medio compreso tra 40 e 400 micron,



stabili (con una perdita di peso di circa il 10% dopo sei mesi di stoccaggio) e con una resa di incapsulamento di circa il 70% (figura 1.6). Test di compressione meccanica mostrano un comportamento fragile a rottura ed evidenziano che la resistenza della parete della capsula decresce all'aumentare del diametro della stessa.

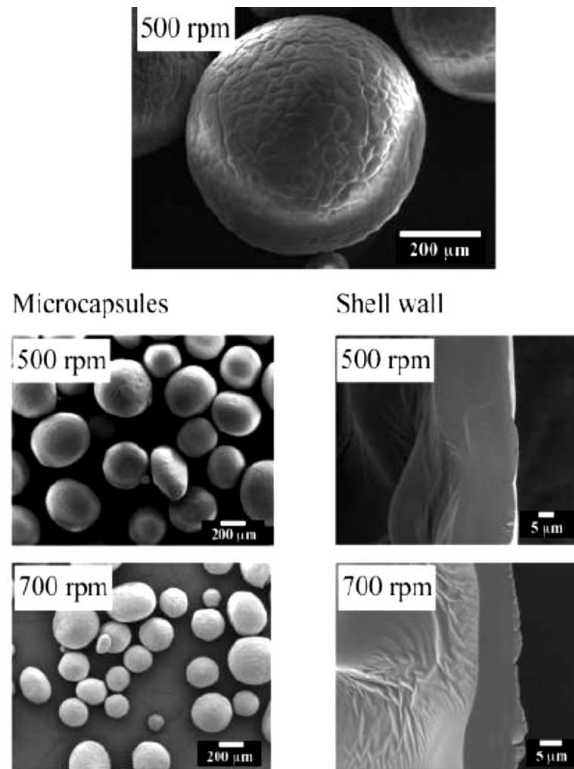


Figura 1.6: sono riportate alcune immagini SEM (microscopio ottico a scansione) di queste microcapsule.

In seguito, Yang e collaboratori hanno riportato la microincapsulazione di un isocianato più reattivo, l'HDI (esametilendiisocianato), sempre in sfere di poliuretano. Anche in questo caso è stata utilizzata la tecnica di polimerizzazione interfacciale in emulsione, all'interfaccia olio/acqua. Dall'analisi SEM (microscopio ottico a scansione) si osserva che le microcapsule sono sferiche, ben disperse, con una superficie esterna regolare e liscia. Gli stessi, poi, effettuarono prove di resistenza alla corrosione di substrati metallici rivestiti con il materiale composito formato dalla resina epossidica con incorporate le microcapsule. I risultati mostravano che il substrato danneggiato non esibiva segni di corrosione, grazie al meccanismo di *self-healing* indotto dall'isocianato fuoriuscito dalle microcapsule.

In entrambi i processi di microincapsulazione riportati è stata sfruttata la maggiore reattività di un prepolimero a base toluendiisocianato (TDI ) per incapsulare l'isocianato selezionato, quale *core* delle microcapsule. In questo modo è possibile osservare la formazione dello *shell* poliuretano attorno all'isocianato meno reattivo. Lo *shell* poliuretano, inoltre, conferisce quella resistenza necessaria per incapsulare agenti di *healing* reattivi come gli isocianati. D'altra parte la superficie liscia dei poliuretani non assicura una buona adesione alla matrice in cui le sfere vengono incorporate. L'adesione della capsula alla matrice influisce sul processo riparativo, perciò si dovrà adesso cercare di migliorare la dispersione e l'adesione delle particelle sferiche nella matrice e di rinforzare il composito.

### **1.2.1.3. Caratterizzazione e produzione**

La principale tecnica di microencapsulazione prevede la produzione di capsule di *urea-formaldeide (UF)* con, al loro interno, il *monomero DCPD* , attraverso una emulsione di olio in acqua. È stato scoperto che è possibile variare la dimensione delle capsule, aumentando o diminuendo l'agitazione dell'emulsione, e che lo spessore della parete della capsula è indipendente dai parametri di fabbricazione. Ai fini di un migliore accorpamento tra capsule e matrice è buona cosa garantire una certa rugosità della superficie della capsula, così da assicurare una migliore coesione meccanica.

Una valutazione sulla stabilità termica del monomero *DCPD* e del *catalizzatore di Grubbs* indica che si ha una decomposizione del catalizzatore intorno ai 120°C; inoltre le microcapsule di *UF* con all'interno *DCPD* si decompongono a circa 120°C. Questo significa che il sistema *DCPD/catalizzatore di Grubbs* non può essere usato per materiali compositi strutturali che prevedono un processo di formazione o applicazioni al di sopra di 120°C, cosa che, ovviamente, ne limita il possibile utilizzo. Al momento materiali, che prevedono un meccanismo di auto-guarigione di questo tipo, non hanno ancora visto un loro impiego nell'ambito di componenti che possono essere prodotti in larga scala. Questo è dovuto al fatto, come già accennato, che, con i metodi attuali, non è possibile industrializzare il processo, per via dei numerosi parametri da tener in considerazione durante la produzione delle microcapsule e dell'inglobamento di queste all'interno della matrice. Pertanto, questi materiali riescono ad esser prodotti soltanto in laboratorio.

Di seguito una tabella riassuntiva che riassume i fattori che influenzano la realizzazione di materiali autoriparanti con catalizzatore disperso:

| <b>Parametri</b>         | <b>Fattori che influiscono</b>   |
|--------------------------|--|
| <b>Microcapsule</b>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Le capsule devono avere una lunga durata</li> <li>-Il guscio debole garantisce la rottura delle capsule in caso di danno</li> <li>-Devono essere in vicinanza di catalizzatori affinché avvenga la polimerizzazione</li> <li>-Deve esserci una forte adesione tra matrice e guscio affinché, in caso di frattura del materiale, cedano anche le capsule</li> </ul> |
| <b>Agente di healing</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Bassa viscosità per permettere il flusso verso i piani di frattura</li> <li>-Bassa volatilità per consentire un tempo sufficiente per la polimerizzazione</li> <li>-L'agente riparante non deve avere nessun tipo di reazione con il guscio della microcapsula</li> </ul>  |
| <b>Polimerizzazione</b>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Deve essere veloce</li> <li>-Il rilassamento delle tensioni induce un restringimento</li> </ul>  |
| <b>Catalizzatore</b>     | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Deve sciogliersi in monomeri</li> <li>-Non si devono creare agglomerati con la matrice polimerica</li> </ul>   |
| <b>Riparazione</b>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Deve essere veloce</li> <li>-Deve poter avvenire più volte</li> </ul>  |

La microencapsulazione è anche usata per sistemi *damage-sensing*, ovvero sistemi che permettono l'individuazione di un danno. L'applicazione di un danno meccanico provoca la rottura delle microcapsule all'interno del rivestimento, con conseguente fuoriuscita del materiale incapsulato, che si diffonde sulla superficie della zona fratturata della matrice, rendendo possibile la visualizzazione del danno ed eventualmente la sua riparazione con i metodi tradizionali.

Un colorante fotocromico e pigmenti fluorescenti sono stati scelti come sostanze da incapsulare per ottenere microcapsule che, aggiunte ad una matrice polimerica, diano un composito che funga da sensore meccanico. Grazie a questi sistemi è possibile constatare, in modo non invasivo, se il materiale ha subito un danneggiamento meccanico. Una frattura del materiale provoca la rottura delle microcapsule, con conseguente fuoriuscita del colorante. Tramite irraggiamento UV è possibile localizzare la zona in cui è avvenuto il danno e successivamente

riparare o sostituire il materiale. Questi sistemi sono potenzialmente applicabili a qualsiasi tipo di matrice polimerica e quindi risultano un potente metodo di controllo non distruttivo (CND), cioè un metodo finalizzato alla ricerca ed all'identificazione di difetti strutturali senza alterare il materiale e che non richiede la distruzione o l'asportazione di campioni dalla struttura in esame.

### **1.2.3.Sistemi vascolari**

La Microencapsulazione ha lo svantaggio di non riuscire a “riparare” un numero elevato di danni subiti dal materiale, dato che l'agente riparante è presente in quantità limitata (figura1.7); non ci permette inoltre di capire quando questo agente è stato consumato completamente, non permettendo così che avvengano altre riparazioni.

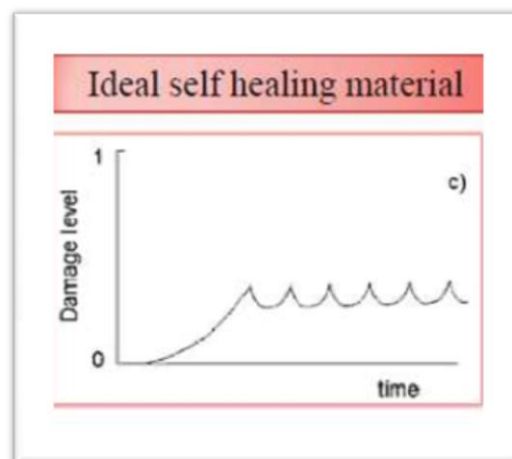


Figura 1.7: mostra il meccanismo ideale di autoriparazione in cui la “guarigione” avviene più volte

Vi sono materiali autoriparanti progettati con un sistema vascolare , grazie al quale l'agente liquido viene trattenuto da un “network” formato da capillari o canali. Il meccanismo autoriparante è simile a quello della microencapsulazione, sia per quanto riguarda la caratterizzazione meccanica, sia per i meccanismi di innesco, sia per le performances di guarigione. Ci sono però due sostanziali differenze inerenti alla fabbricazione e all'integrazione con la matrice. L'interazione tra matrice, agente riparante e network, che dipende dai metodi di fabbricazione, gioca un ruolo cruciale sullo sviluppo di sistemi self-healing.

In letteratura sono due le principali tecniche riportate per l'assemblaggio di strutture vascolari che hanno lo scopo di autoripararsi. La prima tecnica prevede

di riempire fibre di vetro cave (HGFs) (figura 1.8), con diametro interno di 50  $\mu\text{m}$ , con appropriati agenti riparanti.

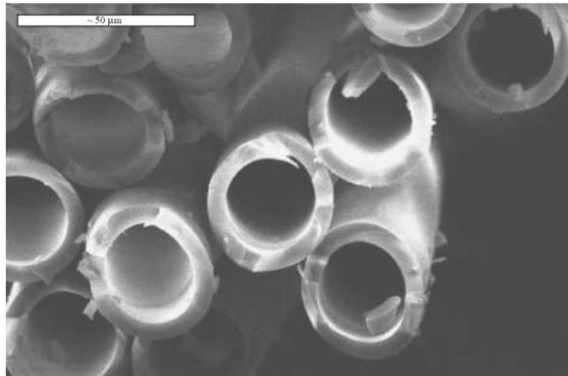


Figura 1.8: fibre cave al microscopio

Le HGFs sono ottenute facilmente usando tecniche di produzione convenzionali, sono compatibili con le più comuni matrici polimeriche e risultano inerti ai più comuni agenti attivi, come resine epossidiche *two-part* e *cianoacrilati*. Inoltre queste fibre possono essere inserite all'interno di piani costituiti da fibre di vetro piene o fibre di carbonio ed essere usate in compositi aventi la stessa dimensione e forma. Sebbene questi reticoli autoriparanti siano facilmente reperibili, possono essere impiegati solo per network unidimensionali (Figura 1.10).

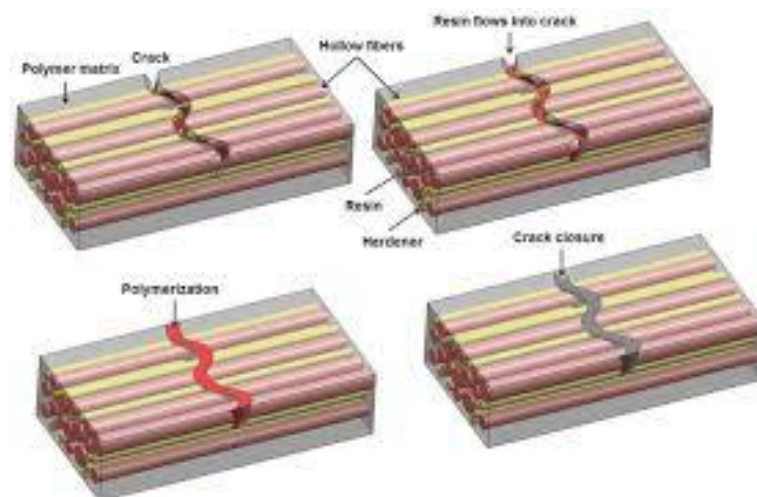


Figura 1.10: network unidimensionale con fibre cave

La creazione però di sistemi vascolari aventi network pluridimensionali (figura 1.11) comporta alcuni vantaggi, come l'aver punti di interconnessione tra i vari canali, una riserva di agente liquido attivo più ingente e maggiore affidabilità. I punti di connessione tra i vari canali permettono ad eventuali cricche di essere raggiunte dall'agente in maniera più semplice e veloce. La tecnica usata più

comunemente per creare sistemi vascolari ad alta connettività è disegnare un reticolo con dell'inchiostro e immergerlo dentro una matrice polimerica prima che questa solidifichi. In seguito l'inchiostro viene rimosso, lasciando quindi i canali liberi all'interno della matrice polimerica.

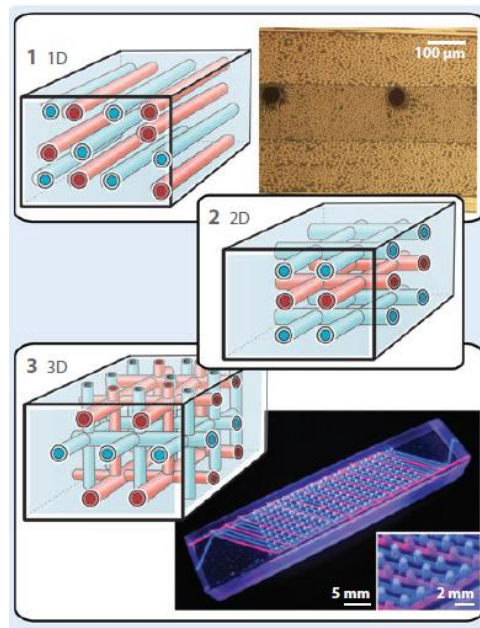


Figura 1.11: varie tipologie di networks

Contrariamente a quanto succedeva per la microencapsulazione, per materiali con sistema microvascolare, l'agente liquido è inserito nella rete di canali dopo che tale rete è stata integrata nella matrice. Di conseguenza le proprietà che condizionano la scelta dell'agente riparante sono la bagnabilità, la reattività chimica e la viscosità. Tali proprietà incidono pesantemente sulla buona riuscita del riempimento della rete di canali di agente attivo. Le proprietà meccaniche della matrice, in cui la rete di canali è immersa, dipendono dalla rigidità delle pareti dei canali, dall'attrito tra matrice e network, dalla percentuale di volume che occupa il network, dalla distribuzione e dall'uniformità dei canali.

### **1.2.3.1. Network monodimensionali - fibre cave**

Vi è una tipologia di materiali autoriparanti costituita dai laminati in composito, rinforzati da fibre contenenti resina. Si tratta di fibre di vetro o di carbonio, che sono in certi casi preferite all'utilizzo delle microcapsule, perché presentano contemporaneamente più vantaggi: contengono la resina autoriparante come le

microcapsule e, allo stesso tempo, costituiscono un rinforzo per il laminato; esse sono in grado inoltre di contenere e trasportare una più grande quantità di liquido riparante.

Si cerca sempre più di ottenere laminati capaci di resistere a sollecitazioni maggiori e suscettibili il meno possibile a cricche e delaminazione, perché eventuali danni sono di difficile determinazione e riparazione con i metodi convenzionali. Oltre a compromettere l'integrità della struttura, le cricche sono sede di attività come rigonfiamenti, che promuovono la degradazione e l'abbassamento delle qualità di resistenza del materiale. Questi danni sulla superficie sono di facile determinazione e quindi anche riparabili; diverso è se la rottura avviene a livello microscopico, dove le microcricche della matrice sono più insidiose e di meno facile ispezione.

I materiali compositi con un meccanismo di healing presentano un grosso passo in avanti per quanto concerne la resistenza alla propagazione della delaminazione e, quindi, consentono di sfruttare appieno le straordinarie potenzialità meccaniche dei materiali compositi rinforzati con fibre. Il meccanismo di autoriparazione consiste nel riempire tali fibre, che devono essere cave, con un "*healing agent*", che garantisce la riparazione del materiale senza azioni esterne, se non la causa del danno. Tale tecnologia rende il materiale più sicuro, perché esso si ripara da solo senza alterare le proprietà iniziali. Questo concetto di mettere degli agenti attivi all'interno di fibre è stato affrontato da diversi studiosi, primi fra tutti Dry et al, i quali applicarono all'inizio questo principio ai materiali cementizi e poi ai compositi polimerici. *Metil-metacrilato* venne usato come liquido autoriparante dentro a fibre porose di polipropilene inserite nel cemento per ridurre la permeabilità. Gli stessi Dry et al fecero una ricerca sempre sulle fibre cave di vetro inserite in una matrice polimerica. Le fibre di vetro erano riempite per capillarità di liquido agente ed essi ne testarono gli effetti, per vedere se il meccanismo effettivamente funzionava (figura 1.12). Motuku et al svilupparono in seguito tale concetto considerando diversi parametri critici, come il metodo di stoccaggio dell'agente e gli agenti stessi.

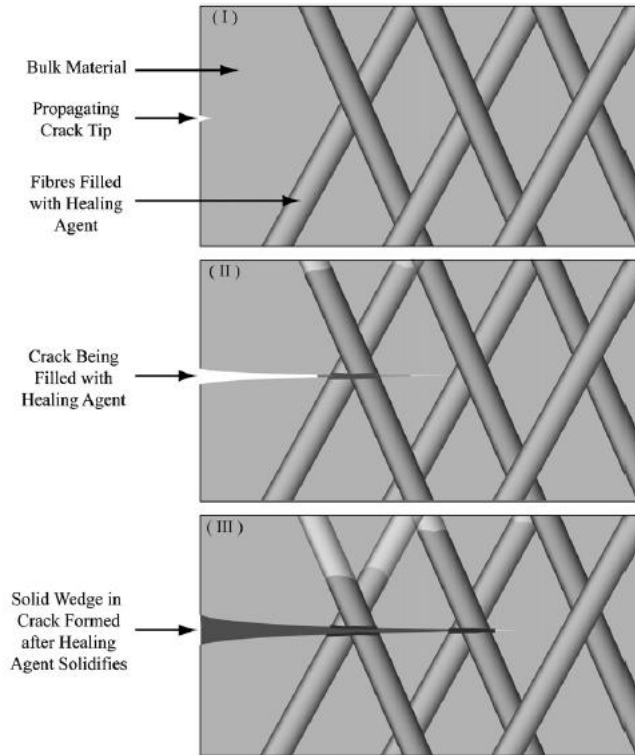


Figura 1.12: schema del meccanismo di healing per fibre cave

Come già accennato Dry e i suoi collaboratori sono stati i pionieri di tale metodo di self healing, ma nonostante l'idea innovativa, i loro esperimenti non ebbero molto successo. Bleay et al. crearono dei piani costituiti da fibre di vetro di  $15\ \mu\text{m}$  di diametro reperibili in commercio, con i quali costruirono compositi laminati, senza dare una direzione preferenziale alle fibre che formavano i piani stessi. Le fibre vennero riempite sottovuoto con svariati agenti, e attraverso radiografie a raggi X e analisi agli ultrasuoni, vennero osservate le zone danneggiate. La presenza dell'agente all'interno delle fibre non causava un comportamento diverso nelle risposte all'impatto del composito. Tuttavia il riempimento della fibra con l'agente era problematico, persino se realizzato con la tecnica di azione capillare sottovuoto. Inoltre riempire le fibre con *one-part cyanoacrylate* non fu di successo, perché il tempo di polimerizzazione era più veloce del tempo che impiegava la resina per fluire in tutti i punti della cricca. Meglio fu riempire le fibre con una resina epossidica *two-part* anche se era necessario, per inserirla nelle fibre cave, che avesse una viscosità molto bassa. Questo veniva ottenuto riscaldando gli agenti chimici e i pannelli di composito a  $60^\circ$  e aggiungendo il 40% di acetone nella resina, la cui rimozione era difficile, con, inoltre, la possibilità che nel composito si formassero bolle. Un impiego pratico di tale approccio, soprattutto in componenti di grandi dimensioni, rappresenta una sfida, vista la difficoltà di scaldare il componente e di rimuovere il solvente.



Questo metodo di realizzazione di materiali autoriparanti ha numerosi vantaggi, tra cui:

- le fibre cave possono contenere un grande volume di liquido autoriparante
- possono essere usate resine con bassa viscosità per facilitarne il flusso verso le fratture
- le fibre cave si possono ispezionare facilmente
- le fibre cave possono essere unite facilmente alle fibre convenzionali di rinforzo

Tra gli svantaggi invece:

- le fibre devono per forza rompersi per ottenere una riparazione
- usare le fibre cave con compositi in fibre di carbonio comporta un cattivo accoppiamento dato che hanno coefficienti di espansione termica differenti (CTE)
- servono numerosi steps di fabbricazione

**Valutazione dell'efficienza di riparazione delle fibre cave.** Gli studi iniziali di Dry erano focalizzati sull'investigare i meccanismi del rilascio degli agenti chimici da una singola fibra inglobata in una matrice polimerica. Il controllo della cricca della fibra da autoriparare e del rilascio degli agenti era ottenuto tramite l'applicazione di un rivestimento polimerico sulla superficie della fibra stessa. Attraverso un'appropriata scelta di rigidità e spessore del rivestimento, fu possibile osservare quando e come una fibra autoriparante falliva il suo scopo e quando invece l'agente riparatore contenuto al suo interno usciva. La fuoriuscita dell'agente nella cricca venne osservata tramite il microscopio ottico e tramite fotoelasticità. Il test di uscita dell'agente fu impiegato per esaminare l'abilità di ripolimerizzare, mentre il test d'impatto per confermare l'abilità di riempimento delle cricche.

Bleay incluse una tintura visibile ai raggi x nell'agente epossidico nelle piccole fibre di vetro per rendere più facile l'ispezione. Questo metodo rendeva possibile vedere l'area danneggiata perché la tintura individuabile ai raggi X affluiva assieme all'agente riparante. L'efficienza della riparazione in seguito ad un impatto venne valutata tramite un test; si riscontrò un recupero delle proprietà meccaniche iniziali insignificante, pari circa al 10% ,nonostante l'esposizione del campione ad una combinazione di vuoto e calore (60°).

Negli sviluppi successivi, Bond e collaboratori esposero i componenti autoriparanti a fratture d'impatto. Il riempimento e l'uscita dell'agente di healing

dalle fibre cave era una sfida perché con alcune di esse l'agente rimaneva bloccato all'interno. Ciononostante i laminati autoriparanti erano in grado di recuperare il 93% della resistenza a flessione in seguito ad un danno da impatto. Tuttavia la capacità di autoripararsi svaniva con il passare del tempo, precisamente cessava del tutto dopo 9 settimane. Bond et al. testarono anche l'effetto del riscaldamento sull'efficienza della riparazione nei compositi. I sistemi basati su compositi epossidici erano più veloci a ripararsi se li si scaldava, ma tale velocità causava un'efficienza di riparazione del 89% perché polimerizzava prima che avvenisse la completa dispersione in tutta la cricca dell'agente. Sebbene non si raggiungesse la totale rigenerazione, il risultato era comunque superiore a quello ottenuto in precedenza.

Affinché il self healing tramite fibre cave sia industrializzabile, è necessario ancora sviluppare determinati aspetti:

- metodi di riempimento e chiusura delle fibre cave
- fattibilità di usare fibre cave alternative
- agenti di healing diversi da adattare a matrici differenti
- sistemi in grado di ripararsi diverse volte e con alta reattività solo quando richiesto
- impiego di questa tecnologia per applicazioni in larga scala

### **1.2.3.2. Networks bi-tridimensionali**

Williams et al. esaminarono diversi aspetti di networks vascolari, incluso l'effetto che il diametro dei "canali" hanno sull'afflusso di agente. I ricercatori inoltre studiarono i probabili limiti del network, come, ad esempio, il blocco di un "canale" per il restringimento dell'accesso alla zona dove si trovava il danno e la dispersione di healing agent in larga scala da "canali" fratturati. Su un sistema vascolare, ispirato a modelli biologici, essi fecero in modo che nella stessa zona ci fossero più punti di accesso per garantire l'afflusso di agente. Per alcuni compositi, l'assemblaggio, fatto impilando piani unidirezionali, migliorava le caratteristiche meccaniche di resistenza e di interconnessione tra i vari piani.

Diversi studi sono stati compiuti su sistemi bi o tridimensionali, cercando di massimizzare le proprietà del network, la sua integrazione con la matrice, la sua efficacia variando il diametro dei canali e la frazione di volume occupata. Questi sistemi garantiscono l'afflusso di agente in grosse quantità, anche in caso di ostruzione di parte dei canali, cosa che difficilmente succede in presenza di sistemi unidimensionali, e permettono inoltre che avvengano riparazioni consecutive in caso di più rotture.

I network bi o tridimensionali al momento non sono oggetto di particolare attenzione perché, con le tecnologie attuali, i costi di produzione sono troppo

elevati. Pertanto il loro studio rimane confinato ai laboratori di ricerca. Maggiore interesse destano le fibre cave per la rilevante semplicità e la più ampia reperibilità dei costituenti.

## Capitolo 2

# Materiali autoriparanti sottoposti a stimoli non meccanici

### 2.1. Materiali sottoposti a stimoli termici

Abbiamo visto come lo stimolo termico possa mettere in moto il meccanismo di autoriparazione dei materiali self-healing. Il calore attiva infatti la reversibilità propria di alcuni legami chimici opportunamente inseriti nei sistemi a costituire la parte debole, soggetta quindi a rottura a causa di una sollecitazione esterna. Questi legami dinamici, che in virtù della loro reversibilità si possono autoriparare se sottoposti ad uno stimolo esterno adatto, si distinguono in :

- legami reversibili covalenti, quelli che , se non subiscono alcuno stimolo che li renda reversibili, si comportano come normali legami covalenti. Essi apportano robustezza al materiale in cui sono inseriti, a pregiudizio della dinamicità e della reversibilità del sistema
- legami reversibili non covalenti, quelli che, più deboli, rendono il materiale più facilmente reversibile, ma più esposto dalle condizioni ambientali a variazioni indesiderate.

Obiettivo fondamentale è cercare di ottenere materiali self-healing robusti, dove resistenza e dinamicità siano combinate.

### 2.1.1. Legami covalenti reversibili - Diel-Alder

Nel caso di materiali auto-riparanti, che sfruttano la reversibilità di particolari legami covalenti in grado di rompersi e riformarsi se sottoposti a mirati stimoli esterni, il meccanismo auto-riparante può essere messo in funzione anche per via termica o mediante irradiazione UV. Il self healing può essere attivato in sistemi basati su reazioni radicaliche, transesterificazioni, o cicloaddizioni. In quest'ultima categoria, uno dei meccanismi più studiati sfrutta la reversibilità termica della reazione di cicloaddizione di Diels-Alder (DA)(figura 2.1).

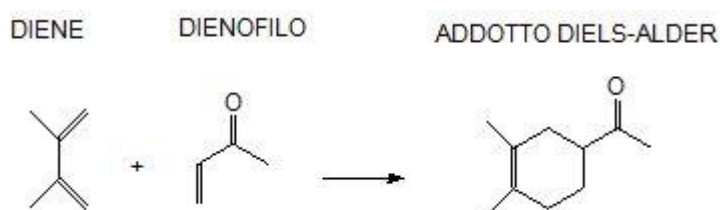


Figura 2.1: reazione di cicloaddizione Dies-Alder

Diels ed Alder nel 1928 misero a punto una reazione, la reazione DA, che coinvolgeva l'addizione concertata di un diene coniugato con un dienofilo a formare un anello cicloesenoico, contenente due nuovi legami carbonio-carbonio. Questa ciclo addizione è attivata termicamente ed è reversibile.

I primi polimeri termoreversibili sono stati realizzati a partire da polimeri lineari funzionalizzati con l'incorporazione di un diene e un dienofilo. Questi polimeri consistevano di legami covalenti stabili a formare il reticolo del *network* e legami covalenti reversibili capaci di realizzare il processo di riparazione in seguito ad attivazione termica. Si ricava così un materiale che, in caso di danno, può essere riparato sfruttando la reazione inversa alla DA. I legami reversibili del materiale lesionato, sottoposto alla temperatura della retro-DA e successivamente riportato a temperatura ambiente, si riformano e sono in grado di ripristinare la struttura polimerica (figura 2.2). Il sistema furano/maleimmide è stato il più studiato, in quanto l'addotto DA che ne deriva è reversibile a temperature relativamente basse (120-150 °C)(figura 2.3).

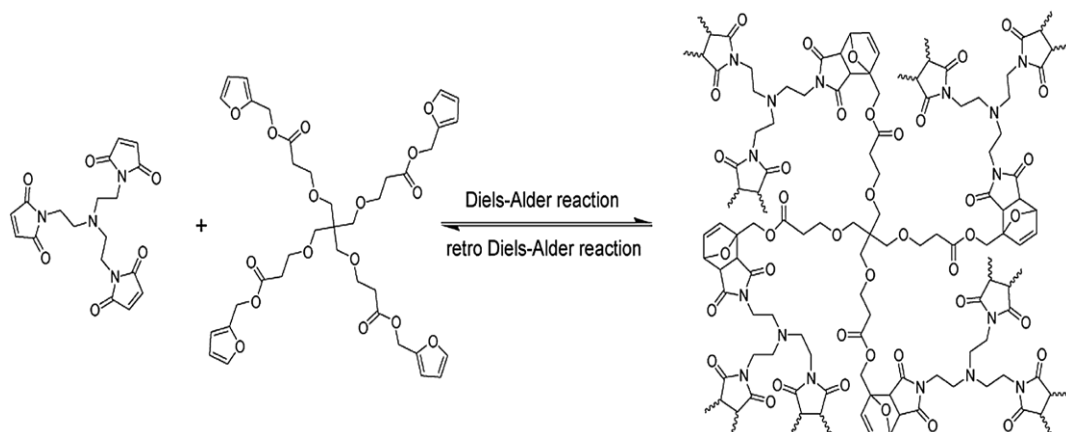


Figura 2.2: reazione e retro reazione Dies-Alder

Nel 2002, Chen *et al.* descrisse per primo un network macromolecolare reticolato via reazione DA e quindi con un alto numero di legami covalenti reversibili. È stata utilizzata una cicloadizione DA termicamente reversibile tra un multi-diene (multi-furano, F) e un multidienofilo (multimaleimide, M), che per reazione termica formano un *network* altamente reticolato e termicamente reversibile tramite una reazione di retro-DA. La polimerizzazione avviene alla temperatura di 75 °C. Il modulo di Young e il coefficiente di Poisson sono paragonabili a quelli delle comuni resine epossidiche e dei poliesteri insaturi.

Per capire quanto fosse efficiente il meccanismo di riparazione vennero innescate delle cricche sui campioni di materiale. Questi furono portati ad una temperatura intorno ai 150°C, tenendo a contatto le due parti fratturate. A tale temperatura infatti avviene la reazione di retro DA, che dà luogo ai monomeri iniziali, i quali, dopo un lento raffreddamento, polimerizzano creando nuovamente legami DA. Questo processo non risulta molto efficiente perché, nonostante il mantenimento del campione a temperature elevate per diverse ore, si evidenzia una rigenerazione pari al 50%.

In un altro studio più recente, Tian *et al.*, descrive un materiale che ha le caratteristiche meccaniche di una resina epossidica e quelle di reversibilità tipiche di un addotto DA. In questo caso è possibile applicare un ciclo termico di riparazione a temperatura superiore a quella della *retro*-DA, in quanto il materiale non viene danneggiato strutturalmente grazie alla stabilità termica impartita dai legami covalenti della resina epossidica. Infatti, le reazioni che coinvolgono i gruppi epossidici e gli induritori sono generalmente irreversibili.

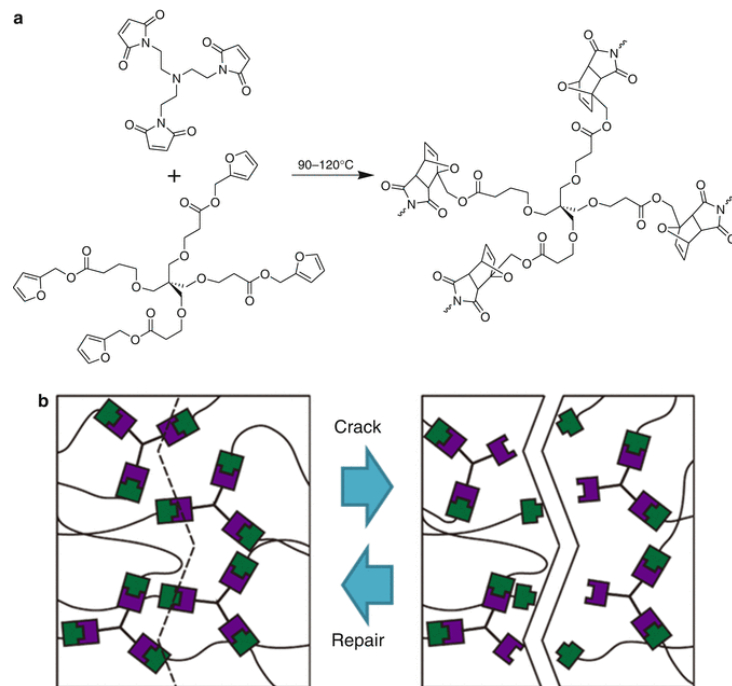


Figura 2.3 : reversibilità delle molecole in seguito al calore

### **2.1.2. Legami non covalenti reversibili - Polimeri supramolecolari**

I polimeri autoriparanti stanno riscuotendo un grande interesse per la loro affidabilità, funzionalità e durata. Di conseguenza questa tipologia di materiali è oggetto di studio da parte di ricercatori di tutto il mondo. Dato che la capacità delle catene di un polimero di diffondere e di rilegarsi è inversamente proporzionale al peso molecolare, il fenomeno di riparazione, attivato per via termica, nei polimeri ad alto peso molecolare è generalmente lento e inefficiente, tranne nel caso in cui vengano usati solventi per incrementare la mobilità delle molecole libere. Negli ultimi anni un grande numero di approcci per superare questo problema sono stati investigati. Una strategia è quella di disassemblare temporaneamente la struttura del polimero. In questo approccio, uno stimolo esterno è utilizzato per rompere l'equilibrio del polimero e dar luogo allo spostamento delle catene. Ciò innesca una riduzione del peso molecolare e della densità di legami tra le catene, causando un incremento della mobilità delle catene stesse e diminuendo di conseguenza la viscosità del materiale. Un primo utilizzo di tale filosofia sono le reazioni Dies-Alder che, come accennato, vengono utilizzate per formare polimeri reversibili termicamente, "autoguaranti", con proprietà meccaniche simili a quelle delle resine epossidiche in commercio. Questa abilità di auto-aggiustarsi è basata sul fatto che la densità di articolazione può essere temporaneamente ridotta dalla reazione *retro D-A*. Da questo concetto hanno preso il via una serie di altri studi sempre inerenti alla termoreversibilità dei legami delle catene polimeriche.

La chimica supramolecolare tratta di entità organizzate di elevata complessità, che derivano dall'associazione di due o più specie chimiche, tenute assieme da forze intermolecolari. Un'alternativa ai legami covalenti reversibili è data dall'utilizzo di polimeri supramolecolari (figura 2.4), costituiti appunto da entità supramolecolari. Sin dalla loro scoperta, una moltitudine di studi sono stati riportati sull'uso di vari tipi di legami non covalenti, come ad esempio interazioni di stacking  $\pi$ - $\pi$ , interazioni idrofobiche, interazioni di tipo metallo-legante o legami idrogeno.

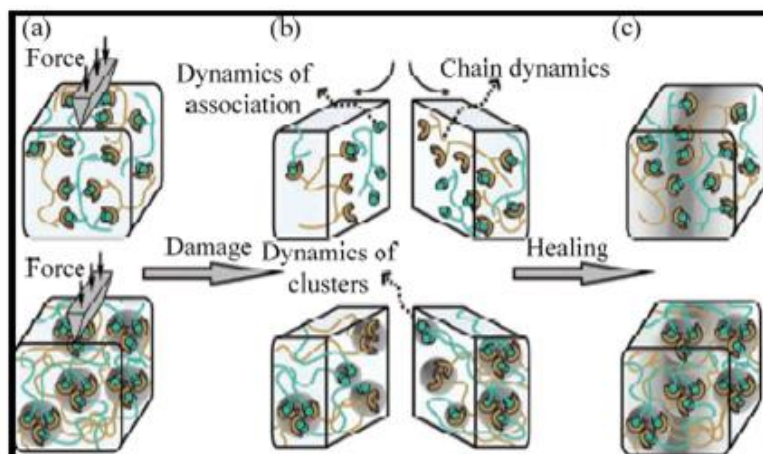


Figura 2.4: meccanismo di self-healing per polimero supramolecolare. (a) quando il polimero è diviso in due parti, (b) c'è una direzione preferenziale dei legami. (c) se le due porzioni vengono portate a contatto avviene la riparazione

Uno degli stimoli iniziali per la ricerca sui polimeri supramolecolari è la loro natura dinamica e la loro capacità di reagire a stimoli, come, ad esempio, cambiamenti di temperatura o di pH, esposizione ai raggi UV, o stimoli meccanici. Questa possibilità di sfruttare la natura dinamica e reversibile dei legami non covalenti, per creare materiali in grado di aggiustarsi in seguito a stimoli termici, è visibile già dai primi lavori su polimeri supramolecolari. Di seguito si riportano i principali approcci di guarigione per stimolo termico secondo la "filosofia" supramolecolare.

**Polimeri con legami metallici.** Agli inizi del 2011 si è cominciato a parlare di polimeri autoriparanti con legami metallici. Tali polimeri mostrano una struttura con una microfase separata e con una morfologia lamellare, come si può rilevare al microscopio elettronico e ai raggi X. In particolare si è considerato un polimero a basso peso molecolare, basato su macromolecole in grado di coordinare un centro metallico ( $Zn^{2+}$ ) attraverso interazioni metallo-legante. La funzione autoriparante è dovuta al passaggio del polimero dallo stato solido a quello liquido, per la fotodissociazione del metallo, e alla successiva riformazione dei



legami. Fornendo energia tramite radiazione UV o tramite calore ai legami metallo-legante, può avvenire una temporanea rottura di tali legami, una diminuzione reversibile della massa molecolare e della viscosità dei polimeri, permettendo una veloce ed efficiente riparazione dei difetti. Il polimero, una volta ritornato allo stato solido riacquista l'aspetto e le proprietà meccaniche iniziali. La capacità di ripararsi è stata anche verificata scalfando un film contenente polimeri supramolecolari con legami metallo e sottoponendo in seguito l'area danneggiata al calore. I materiali recuperano le loro proprietà meccaniche originali in meno di un minuto di esposizione al calore.

**Polimeri con legami idrogeno.** I polimeri con legami idrogeno coprono un importante ruolo nel campo dei materiali autoriparanti per via della loro reversibilità e della loro dinamicità, nonostante abbiano proprietà meccaniche di rigidità e resistenza modeste. Possono essere però creati dei polimeri con legami idrogeno forti, che in qualche modo si avvicinano alle qualità meccaniche dei legami covalenti. In questa tipologia di polimeri la dinamicità delle molecole viene meno, per via della fase cristallina che si crea, che d'altro canto rinforza la matrice. Di conseguenza per attivare la reversibilità di legami sono necessari stimoli esterni.

Gli sforzi iniziali impiegati nella creazione di polimeri con legami idrogeno erano diretti a migliorarne la processabilità e la reversibilità che permetteva un meccanismo di self-healing. Si hanno notizie di questi materiali sin dal 1997, anno in cui si sintetizzarono polimeri reversibili con un sufficiente grado di polimerizzazione (DP), funzionalizzando *poly(siloxane)* a basso peso molecolare, *poly(ethylene-co-butylene)*(PEB) e altri oligomeri costituiti da legami idrogeno molto robusti e fortemente direzionali, come gruppo finale. Polimeri di questo tipo presentano inoltre l'abilità di resistere a numerosi processi di ciclo, grazie alla capacità del legame idrogeno di assemblarsi o disassemblarsi dopo che gli è stata fornita energia.

Nonostante siano già diversi anni che si è a conoscenza dei polimeri supramolecolari con legami idrogeno *ureidopyrimidone(UPy)-terminated*, solo recentemente è stato analizzato il loro comportamento self-healing. Sono sintetizzabili funzionalizzando un polimero telechelico a basso peso molecolare UPy-terminated, che prontamente dimerizza causando una distensione della catena lineare. Un "*telechelic polymer*" è un prepolimero in grado di penetrare durante la polimerizzazione attraverso i suoi gruppi finali reattivi. La capacità di autoripararsi di un UPy-terminated poly(caprolactone)(PCL) è stata testata usando tale materiale come rivestimento di una superficie di alluminio. Quando la superficie viene scalfata, portando il componente a 140°C si ottiene una rigenerazione completa del rivestimento dopo pochi secondi di esposizione al calore. Risultati simili sono stati ottenuti con UPy-terminated

polydimethylsiloxane (PDMS), impiegato come adesivo per unire due porzioni di vetro, prima fondendo il polimero a 120°C, poi raffreddandolo fino a 20°C. L'adesivo è in grado di sopportare un carico di 1kg di peso per 24 ore, ma, non appena il peso viene incrementato a 2 kg, le due porzioni di vetro si staccano. Se però i due lati vengono posti di nuovo a contatto e riscaldati fino a 120°, si ha un totale ripristino dell'adesivo. Al contrario di quanto avviene con i semicristallini UPy-terminated PCL, che richiedono una sorgente di calore per ripararsi, gli UPy-terminated PEB ( $T_g = -57^\circ\text{C}$ ) mostrano una riparazione autonoma. Se questi polimeri subiscono un danno tale da dividere in due il componente, è sufficiente portare le due estremità vicine affinché avvenga la riparazione a temperatura ambiente.

Notevole interesse è stato rivolto pure allo sviluppo di elastomeri termoplastici con legami idrogeno. Anche le gomme, se costituite con questo particolare tipo di legami, possono presentare delle doti autoriparanti; tali materiali riescono a recuperare in seguito a un danno quasi la completa capacità di deformazione iniziale.

## Capitolo 3

### Formulazione alternative

#### 3.1. Stimolo balistico

##### 3.1.1. Ionomeri

Gli ionomeri sono una categoria particolare di polimeri che presenta una percentuale (fino al 20%) di ioni al loro interno e, allo stato attuale, sembrano essere i più promettenti fra i materiali autoriparanti. Questi ioni formano degli aggregati che giocano un ruolo determinante nella definizione delle proprietà fisiche e meccaniche di tali materiali. Sono già quarant'anni che gli ionomeri sono presenti in commercio, ma è solo da qualche anno che si stanno eseguendo studi sulle loro abilità *self-healing*. Il fenomeno di riparazione in questi materiali è di particolare interesse perché si manifesta spontaneamente dopo impatti ad alta velocità, dove l'oggetto impattante attraversa completamente il materiale in un tempo molto breve. Ad attivare il processo di riparazione è l'energia cinetica del proiettile, che si trasforma in energia elastica e calore. Nonostante queste doti fenomenali, gli ionomeri presentano proprietà meccaniche modeste che non ne consentono l'utilizzo in componenti strutturali e per questo motivo vengono usati per creare configurazioni multistrato con materiali più resistenti. Gli ionomeri sono oggetto di numerosi studi per via della loro applicabilità a tutti quei settori in cui è necessario un intervento di riparazione immediato, in seguito ad impatti con corpi più piccoli, come, ad esempio, quello aeronautico e spaziale. Dagli studi eseguiti finora è ormai assodato che il comportamento *self-healing* degli ionomeri è dovuto alla loro particolare struttura molecolare, composta da gruppi ionici. Gli ionomeri sono prodotti dalla neutralizzazione dei gruppi ionici di

un copolimero contenente ripetizioni di gruppi ionici e non ionici. In molti casi, tali gruppi ionici sono inizialmente gruppi acidi attaccati alla catena polimerica che, una volta neutralizzati, danno origine ad una coppia di ioni unita ad un catione metallico. Già dagli anni '70 sono presenti alcuni modelli, che cercano di spiegare la tendenza delle coppie ioniche a raggrupparsi in regioni all'interno del materiale. Tra i vari modelli spicca quello di Eisenberg. Gli aggregati ionici, chiamati *multiplets*, sono caratterizzati da una massa contenuta e da forti interazioni elettrostatiche. Tale aggregazione è tanto più alta quanto più bassa è la costante dielettrica del polimero e quanto più bassa è la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). I *multiplets*, che sono legati alla catena, creano una zona in cui si ha una sensibile riduzione della mobilità della catena (Figura 3.1).

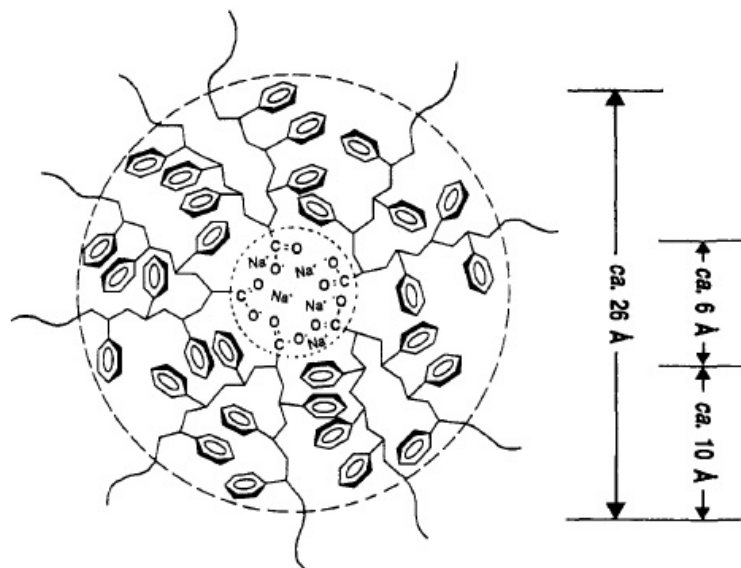


Figura 3.1: Rappresentazione schematica della regione a mobilità ridotta attorno ad un multiplet di polistirene co-metacrilato di sodio

Inoltre, all'aumentare del contenuto ionico, si ha un'organizzazione a grappoli dei *multiplets*. Tale comportamento è dovuto al fatto che un singolo *multiplet* ha dimensioni troppo piccole, qualche decina di angstrom, per poter manifestare la propria temperatura di transizione vetrosa. Più aumenta la quantità di ioni presente, più i *multiptes* sono vicini tra loro, formando quindi una regione estesa a ridotta mobilità chiamata *cluster* (Figura 3.2).

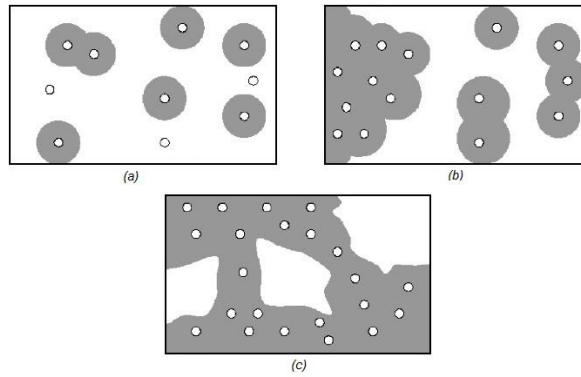


Figura 3.2: I punti bianchi sono i multiptes, le zone grigie le zone ridotta mobilità, aggregazione a grappoli

Un aspetto fondamentale degli ionomeri è che essi sono costituiti da legami termoreversibili, che conferiscono quindi al polimero proprietà autoriparanti, le quali variano al variare della temperatura.

Nonostante lo ionomero in condizioni normali abbia una struttura molecolare molto ordinata, nella quale è possibile individuare facilmente i *clusters* ionici, le fasi cristalline e quelle amorfe, non appena gli viene somministrato del calore (per la maggior parte dei casi sono sufficienti 50°C), la sua struttura da ordinata diventa disordinata. Tale temperatura è detta temperatura di transizione ordine/disordine. Nella struttura disordinata i legami ionici hanno una mobilità molto maggiore e sono allineati, i cristalli però sono ancora visibili. Affinché i cristalli scompaiano, è necessario portare il materiale a circa 90°C, temperatura a cui il materiale fonde. Tale temperatura prende il nome di temperatura di fusione (Figura 3.3).

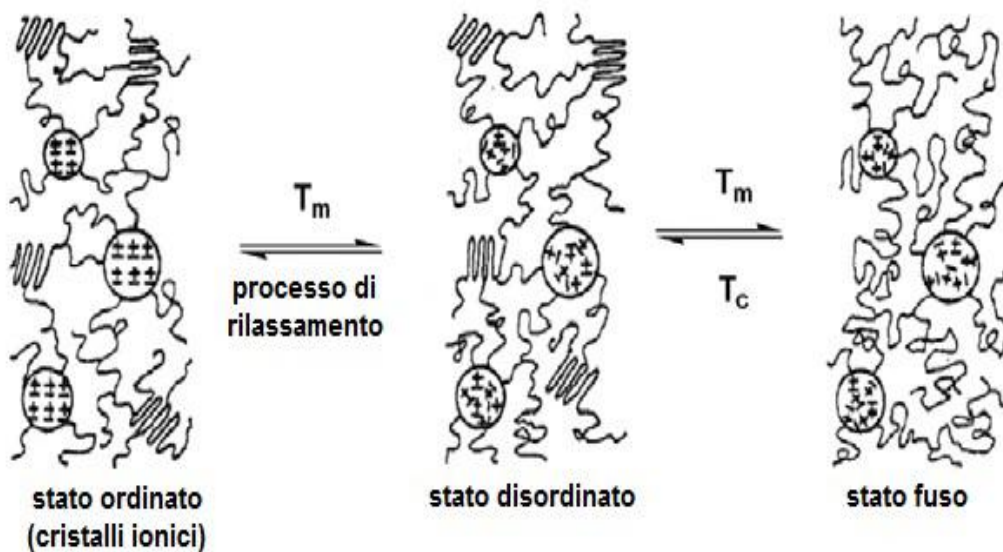


Figura 3.3: schema del comportamento delle molecole all'aumentare della temperatura

Gli ionomeri presentano un altro fenomeno particolare, detto *ion hopping*, ovvero la tendenza di uno ione a “saltare” da un aggregato ionico ad un altro (Figura 3.4).

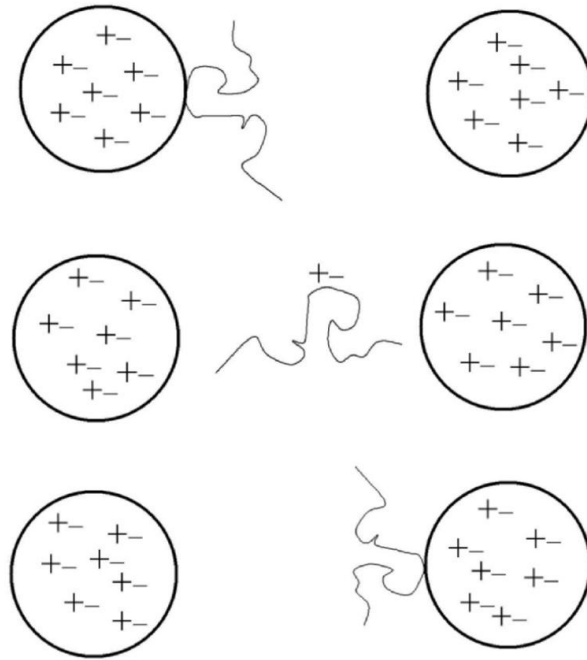


Figura 3.4: rappresentazione schematica del fenomeno dello *ion hopping*

Gli aggregati ionici sono quindi delle entità dinamiche. Attraverso tale fenomeno avviene il rilassamento di un tratto della catena polimerica, a cui i gruppi ionici sono attaccati, che rende possibile la fusione del materiale a prescindere dalla fusione degli aggregati ionici presenti. La presenza degli aggregati ionici infatti, seppure in configurazione disordinata, è stata osservata anche all'interno dello ionomero fuso fino a temperature piuttosto elevate (circa 300°C, prima del deterioramento del materiale); tale presenza è responsabile della maggiore viscosità degli ionomeri rispetto a quella di polimeri simili non ionici. A livello macroscopico ciò permette al materiale di mantenere un comportamento elastico anche dopo la fusione.

### **3.1.2. Possibili applicazioni degli ionomeri**

Da quanto emerso finora si può affermare che le possibili applicazioni di polimeri contenenti ionomeri sono molte. Basti pensare a tutte quelle situazioni in cui particolari componenti sono sottoposti a rischio di impatto ad elevate velocità, in cui è necessario un intervento di riparazione immediato. Situazioni come quelle appena descritte sono un problema fondamentale in campo aeronautico e spaziale. In campo aeronautico si sta studiando l'applicazione di polimeri

contenenti ionomeri per la costruzione dei serbatoi, organi di fondamentale importanza, che, in caso di danno, possono creare gravi conseguenze.

Un'applicazione in ambito spaziale, che è in fase di studio, è la realizzazione di strutture innovative, pieghevoli e gonfiabili, in grado di consentire, ad esempio, l'alloggio dell'equipaggio e delle attrezzature per lungo tempo sul suolo lunare. Uno dei problemi principali è quello di riuscire a mantenere l'integrità di tali strutture, che hanno il compito di proteggere l'ambiente interno pressurizzato in un contesto in cui si verifica, a causa della mancanza di un'atmosfera lunare, una continua pioggia di detriti di diverse dimensioni, che impattano a velocità molto elevate (dell'ordine di alcuni chilometri al secondo). L'architettura di queste strutture è quindi pensata in modo da preservare tale integrità; esse si compongono di una struttura rigida interna e da una copertura esterna gonfiabile, multistrato, in cui ciascun componente ha una determinata funzione. L'idea è, quindi, di aggiungere all'interno dei diversi strati protettivi un sistema per monitorare costantemente l'integrità della struttura ed, eventualmente, segnalare danni subiti ed attivare un sistema di autoriparazione. Per l'impatto con piccoli detriti sarebbe, infatti, vantaggioso disporre di un sistema autoriparante, in modo che l'equipaggio non debba preoccuparsi di intervenire personalmente.





## Bibliografia

- Swapan Kumar Ghosh, "Self healing materials – Fundamentals, Design Strategies, and Applications", Wiley-VCH (2009)
- Sybrand van der Zwaag, "Self healing materials – an alternative approach to 20 centuries of Materials science", Springer (2007)
- Guoqiang Li, "Self healing composites – shape memory polymer-based structures", Wiley & sons (2015)
- Ming Qiu Zhang & Min Zhi Rong, "Self Healing polymers an polymer composites – Practical and applied consideration", Wiley (2010)
- B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, And S.R.White - "Self-Healing Polymers and Composites", Woodhead Publishing (2015)
- M.R. Kessler, N.R. Sottos, S.R. White - "Self-healing structural composite materials, "Journal of "Composites", part A 34 (2003), p-p 743–753
- G. Williams, R. Trask, I. Bond, "A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications", journal of "Composites", part A 38 (2007), p-p 1525–1532
- Ying Yang, Xiaochu Ding, Marek W. Urban, journal of " Chemical and physical aspects of self-healing materials", journal of "Progress in Polymer Science", 49–50 (2015), p-p 34–59
- J.W.C. Pang, I.P. Bond, "Bleeding composites - damage detection and self-repair using a biomimetic approach", journal of "Composites", part A 36 (2005),p-p 183–188
- Xiangyu Yin, Zhilu Liu, Daoai Wang, Xiaowei Pei, Bo Yu, Feng Zhou, "Bioinspired Self-Healing Organic Materials: Chemical Mechanisms and Fabrications", journal of "Bionic Engineering", 12 (2015), p-p 1–16
- Lucas Montero de Espinosa, Gina L. Fiore, Christoph Weder, E. Johan Foster, Yoan C. Simon, "Healable supramolecular polymer solids", journal of "Progress in Polymer Science", 49–50 (2015), p-p 60–78
- Sandra Schafer, Guido Kickelbick, "Self-healing polymer nanocomposites based on Diels-Alder reactions with silica nanoparticles: The role of the polymer matrix", journal of "Polymer", 69 (2015), p-p 357-368

- W. Zhang, J. Duchet , J.F. Gérard, “Self-healable interfaces based on thermo-reversible Diels–Alder reactions in carbon fiber reinforced composites”, journal of “Colloid and Interface Science”, 430 (2014), p-p 61–68
- J.F. Patrick, N.R. Sottos, S.R. White, “Microvascular based self-healing polymeric foam”, journal of “Polymer”, 53 (2012), p-p 4231-4240
- Muhammad-Umar Saeed, ZhaoFeng Chen, BinBin Li, “ Manufacturing strategies for microvascular polymeric composites: a review”, journal of “Composites”, part A 78 (2015), p-p 327–340
- H. H. Noh, J. K. Lee, “ Microencapsulation of self-healing agents containing a fluorescent dye”, journal of “*express Polymer*”, Letters Vol.7 No.1 (2013), p-p 88–94
- Dong Yu Zhua, Min Zhi Rongc, Ming Qiu Zhang, “Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation”, journal of “Progress in Polymer Science”, 49–50 (2015),p-p 175–220
- Jody W.C. Pang, Ian P. Bond, “A hollow fiber reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility”, journal of “Composites Science and Technology”, 65 (2005),p-p 1791–1799
- Dong Yang Wu, Sam Meure, David Solomon, “Self-healing polymeric materials: A review of recent developments”, journal of “Polymer”, 54 (2013), p-p 5351-5357
- Reaz A. Chowdhury, Mahesh V. Hosur, Md. Nuruddin, Alfred Tcherbi-Narteh, Ashok Kumar, Veera Boddu, Shaik Jeelani, “Self-healing epoxy composites: preparation, characterization and healing performance”, journal of “*j mater res technol.*”, 4(1) (2015), p-p 33–43