



IMPT

Innovatief Materialen Platform Twente

Zelfreparerende materialen

v.1.0



www.saxion.nl/impt

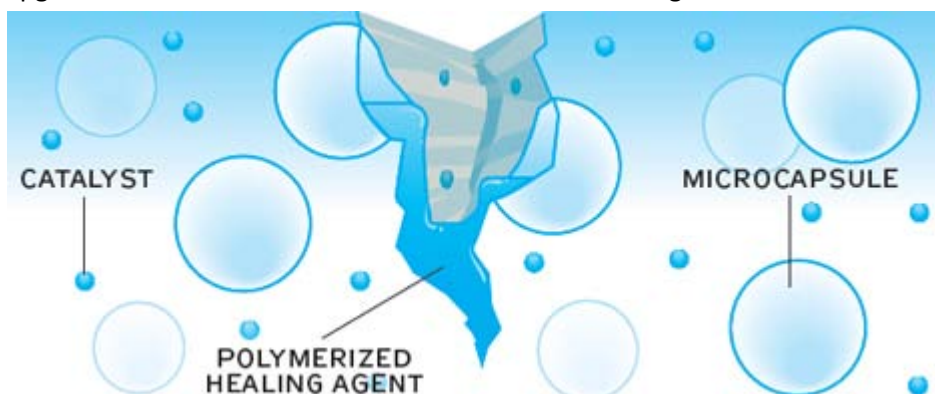


Zelfreparerende materialen

Zelf reparerende materialen zijn in staat, min of meer zelfstandig en autonoom, om scheuren en krassen te doen verdwijnen. Zelfherstellende materialen kunnen van grote waarde zijn voor maatschappij en economie, zeker voor topsectoren als chemie, hightech en energie. De ontwikkeling van het zelfhelende vermogen van materialen zoals asfalt, beton en coatings is een technologische innovatie. Deze innovatie kan een grote impuls geven aan duurzame productie en bouw. Want de levensduur van producten neemt sterk toe als scheuren 'spontaan' genezen. 'Zelfreparerend' klinkt misschien futuristisch, maar er zijn inmiddels enkele materialen op de markt die deze eigenschap bezitten. Er loopt tevens een groot onderzoeksprogramma (*IOP Self Healing Materials*¹), waar door middel van fundamenteel onderzoek doorbraken worden gezocht in deze bijzondere eigenschap. Toepassing van deze materialen op moeilijk bereikbare plaatsen leidt tot grote kostenbesparingen. Denk hierbij aan hoge gebouwen, windturbines op zee, pijpen en leidingen onder de grond en kabels en leidingen onder water. Toepassingen waarbij betrouwbaarheid en veiligheid de belangrijkste eisen van het materiaal vormen zijn ook geschikt voor zelfreparerende materialen, hierbij wordt gedacht aan vliegtuigen, ruimtevaartuigen, (hogesnelheids-)treinen en lange-termijn-opslag van nucleair afval. Verder zullen zelfreparerende eigenschappen kostenbesparend werken in structuren die zeer lang (meerdere tientallen jaren) moeten meegaan, zoals in grote infrastructurele toepassingen als waterkeringen, tunnels en bruggen. Toepassingen waarbij grote reparaties zorgen voor maatschappelijk overlast kunnen ook worden beperkt door zelfreparerende materialen, denk hierbij aan reparaties aan wegdekken en energievoorziening.

Daarnaast kunnen deze materialen een uitkomst bieden op het gebied van esthetiek. Een voorbeeld hiervan is de topcoat van Sikkens², die haarscheurtjes onder invloed van UV licht laat dichtvloeien. Hierdoor blijft de auto glanzen. Verder kunnen zelfreparerende materialen, met esthetiek als hoofddoel, worden toegepast in optische systemen en ramen³.

Zelfreparerende materialen zijn dus materialen die bij beschadiging, onder invloed van bijvoorbeeld een verhoogde temperatuur of UV straling repareren. De afbeelding hieronder illustreert de zelfhelende werking van een kunststof. In het gewenste materiaal worden microcapsules en katalysatoren gemengd. Wanneer er een beschadiging ontstaat breken deze capsules open en zullen reageren met de katalysator en zo de scheur vullen/'lijmen'⁴. Zelfreparerende materialen zijn in te delen in kunststoffen, keramieken, metalen en verven en lakken. Per onderdeel zullen de verschillende zelfreparerende materialen worden benoemd. Daarnaast wordt per materiaal groep opgemerkt waarom het IMPT hier wel of niet door mee gaat.



Figuur 1 Illustratie werking zelfreparerende kunststof⁴.

¹ Agentschap NL, <http://www.agentschapnl.nl/programmas-regelingen/iop-self-healing-materials>, [10-03-2012]

² Sikkens, <http://www.autolakken.nl/sikkenscr/nl/Products/Pages/AutoclearLVExclusive.aspx>, [10-03-2012]

³ Agentschap NL, http://www.agentschapnl.nl/sites/default/files/bijlagen/282975_ANL_V2011-10%20AgentschapNL%20IOP%20Selfhealing%20materials%20A5%20C.pdf, [12-03-2012]

⁴ Popular Mechanics, <http://www.popularmechanics.com/technology/gadgets/news/4236607#slide-2>, [10-03-2012]

Kunststoffen

Op kunststoffengebied wordt veel onderzoek gedaan, maar er zijn vooralsnog geen commercieel beschikbare zelfreparerende kunststoffen. In Nederland is er onder andere het bedrijf Suprapolix wat onderzoek doet naar zelfhelende polymeren in samenwerking met de TU Eindhoven, het Innovatief Onderzoeks Programma Self Healing Materials (IOP-SHM) en Akzo Nobel in samenwerking met de TU Eindhoven.

Suprapolix en de TU Eindhoven doen onderzoek naar een nieuwe range zelfreparerende kunststoffen onder de naam SupraB. De kunststoffen van Suprapolix worden verwarmd tot 140°C waardoor de beschadiging gerepareerd zal worden. Alle producten van Suprapolix zitten nog in een testfase. Onduidelijk is wanneer de eerste kunststoffen commercieel op de markt komen. Vanwege de haalbaarheid van het verwerken van een van deze kunststoffen binnen een ontwerpcase zal het IMPT niet verder gaan met de kunststoffen van Suprapolix⁵.

Het IOP-SHM wordt vanuit de overheid gesubsidieerd. Het uiteindelijke doel vanuit het IOP-SHM is om kunststoffen te produceren die bij beschadiging dit zelf meteen repareren. Dit voornamelijk vanuit het kostenbesparende oogpunt. Bij voorkeur zonder een katalysator in de vorm van temperatuur of UV-straling. Het IOP-SHM project loopt tot 2016. Verwacht wordt dan dat de eerste kunststoffen commercieel op de markt zullen komen. Wederom zal de toepasbaarheid voor eind 2013 niet realiseerbaar zijn. Daarom zal het IMPT ook de zelfreparerende kunststoffen van het IOP-SHM project niet verder nemen in de materialenlijst⁶.

Akzo Nobel en de technische universiteit van Eindhoven zijn een collectief onderzoek gestart naar zelfreparerende kunststoffen. Uit dit onderzoek is een kunststof gerold dat gerepareerd kan worden wanneer de twee delen van een gebroken kunststof tegen elkaar worden gedrukt. Deze 'smelten' dan weer samen tot één product⁷.

Wel heeft het IMPT een bezoek gebracht aan het 6^e IOP symposium in Gouda. Hier volgt een kort overzicht van de zelfreparerende kunststoffen:

Dueling fules levert organische zonnepanelen. In San Francisco. Invited lecture: Prof. Ludwik Leibler, director ESPCI-CNRS, Paris: Self Healing reversible polymer networks: from concept to reality. (<http://www.mmc.espci.fr/eng/welcome.htm>)

Heat to Heal it. Arkema. Eerst molecuulbindingen breken, dan kan er weer wat hechten. Selfadhesive nadat het is beschadigd. 'Stickers', plakkers, na 24 uur kan het nog repareren. Preemptive Healing of Stresses in Coatings (Coatings) R. Sijbesma, TU Eindhoven.

Praktisch alles is nog in ontwikkeling. Pas in 2016 zijn alle zelfreparerende materialen werkelijk commercieel toepasbaar. Er werd ook nog eens aangehaald dat de nadruk van het programma ligt op fundamenteel onderzoek en niet op de toepasbaarheid⁸.

Wat ook nog noemenswaardig is omtrent zelfreparerende kunststoffen is dat overal ter wereld universiteiten en bedrijven bezig zijn met zelfreparerende kunststoffen. Alle 'uitvinders' zitten echter

⁵ Suprapolix, <http://www.suprapolix.com/index.php?page=supramolecular>, [9 maart 2012]

⁶ Agentschap NL, <http://www.agentschapnl.nl/programmas-regelingen/iop-self-healing-materials>, [12 maart 2012]

⁷ RTL, <http://www.rtl.nl/components/actueel/editien/nieuws/2011/w44/Zelfreparerend-plastic.xml>, [11 maart 2012]

⁸ Agentschap NL, <http://www.agentschapnl.nl/programmas-regelingen/6th-annual-symposium-iop-self-healing-materials-cruising-full-speed-27-october>, [9 maart 2012]

nog in de testfase als het aankomt op de zelfrepareerende kunststoffen. Voorbeelden van universiteiten en bedrijven die bezig zijn met het onderzoek naar het zelfrepareerende kunststoffen zijn onder andere de Western Reserve University in Cleveland in Ohio, Amerika⁹ en het zelfrepareerende kunststof Osiris, van Fraunhofer Instituut in Duitsland¹⁰.

⁹ Cosmos, <http://www.cosmosmagazine.com/news/4253/smart-self-healing-plastic-invented>, [11 maart 2012]

¹⁰ Fraunhofer, <http://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2011/maerz/defekte-kunststoffe-reparieren-sich-selbst.html>, [12 maart 2012]

Keramieken

In tegenstelling tot de kunststoffen zijn er in de keramiek wereld al wel materialen commercieel verkrijgbaar. Er worden binnen dit onderdeel vier keramieken benoemd en beschreven.

Het eerste keramiek is een cement. Dit zelfreparerende cement is in Delft door Henk Jonkers ontwikkeld onder de naam Bio-Concrete. Dit cement wordt gemaakt met holle ruimtes. Deze ruimtes worden gevuld met bacteriën en voedsel voor de bacteriën. Zodra er een scheur of een gat ontstaat in het cement vullen de bacteriën het cement met calciumcarbonaat en repareren op deze manier het cement¹¹.

De Amerikaanse universiteit van Michigan heeft ook een zelfreparerend cement gemaakt. Dit cement zou zelfhelend zijn doordat de interne structuur zich aanpast wanneer het cement onder druk wordt gezet. Zodra er grote druk op het cement wordt uitgevoerd zal het cement niet barsten, maar buigen¹².

Cemex, een Amerikaans bedrijf, bracht in januari 2012 het product Hidratium op de markt. Dit materiaal bevat zelfreparerende eigenschappen. De zelfhelende eigenschappen van Hidratium worden bewerkstelligd door een mengsel van grondstoffen ontworpen door de onderzoekers van Cemex. Welke materialen en grondstoffen in dit mengsel zitten is logischerwijs geheim¹³.

Onderzoekers van de department of Energy's Pacific Northwest National Laboratory in Amerika zijn bezig met het onderzoeken naar een zelfreparerend keramiek dat gebruikt kan worden voor de lange-termijn-opslag van nucleair afval. Deze keramiek zit echter nog in de conceptfase dus op dit moment niet interessant genoeg om door het IMPT mee te nemen in de casematerialen¹⁴.

IMPT bracht een bezoek aan het 6^e IOP symposium in Gouda. Hier volgt een kort overzicht van de zelfreparerende keramieken:

Door plaatselijk behandelen, alleen plaatselijk herstellen. Corrosion triggered local healing in multi layered sol-gel coatings containing reactive inner layers (Concrete) ms. M. Abdolazadeh, TU Delft.

Nog in ontwikkeling. Healing in bituminous materials by phase segregation at (crack) surfaces (Asphalt) A. Schmets, TU Delft. (<https://intranet.tudelft.nl/live/pagina.jsp?id=1d66bfa6-2401-4ad4-8025-7cb0eee6bcb5&lang=nl>)

Bij asfalt zijn er meerdere materialen gemengd en dus ook meerdere eigenschappen (niet homogeen). Encapsulated rejuvenators for asphalt (Asphalt) J. Su, TU Delft. (<http://selfhealingconcrete.blogspot.com/p/literature-more.html>)

¹¹ TU Delft, <http://tudelft.nl/en/cooperation/innovation-tu-delft/dde-award-2009/bio-concrete/>, [11 maart 2012]

¹² Physorg, <http://www.physorg.com/news159641694.html>, [11 maart 2012]

¹³ Cemex, <http://www.cemex.com/MediaCenter/PressReleases/Hidratium-Concrete-20120123.aspx>, [11 maart 2012]

¹⁴ Science Daily, <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/04/080418141246.htm>, [12 maart 2012]

Metalen

Zelfreparerende metalen komen nog niet heel veel voor. Een van de meest (on)bekende voorbeelden is roestvast staal, in de volksmond bekend als roestvrij staal. Ondanks de naam van het materiaal 'roest' of oxideert het materiaal wel degelijk. Dit is tevens de zelfreparerende werking van dit materiaal. Roestvast staal is staal met tenminste 12 gewichtsprocent chroom¹⁵, en dit element is erg reactief. Als het roestvaste staal beschadigd raakt, bijvoorbeeld door een kras op het oppervlak, dan reageert het chroom met zuurstof uit de lucht. Het reactieproduct is een dunne laag chroomoxide die verder ondoordringbaar is voor zuurstof, en het onderliggende materiaal beschermt.

Een ander (on)bekend zelfreparerend metaal is aluminium. Wanneer aluminium wordt bloot gesteld aan de lucht zal het aluminium, net als bij roestvast staal, reageren met het zuurstof in de lucht. Hierdoor ontstaat er een oppervlaktelaag van aluminiumoxide. Wanneer er een kras ontstaat in het aluminium zal het aluminium opnieuw een reactie aangaan met zuurstof waardoor er een nieuw laagje aluminiumoxide ontstaat. Scheuren worden niet opgevuld, maar het materiaal blijft door de oxide laag oxidatievrij.

Concrete zelfreparerende metalen zijn op dit moment nog ver weg. Er wordt heel veel onderzoek gedaan in laboratoria maar er is nog geen baanbrekend zelfreparerend metaal ontwikkeld^{16 17 18}.

¹⁵ Inox Expert, <http://www.inoxexpert.be/>, [9 maart 2012]

¹⁶ Defying definition, <http://millersam.com/2011/11/22/self-healing-metals-and-polymers/>, [12 maart 2012]

¹⁷ Engineers online, <http://www.engineersonline.nl/nieuws/id19129-zelfreparerende-elektronica-werkt-langer-en-reduceert-afval-video.html>, [12 maart 2012]

¹⁸ Duurzame energie thuis, <http://www.duurzameenergiethuis.nl/energie/slimme-en-zelfreparerende-batterijen-7442.html>, [12 maart 2012]

Verven en lakken

Er zijn op dit moment enkele verven en lakken commercieel beschikbaar die zelfreparerende eigenschappen hebben.

Het eerste materiaal is gemaakt door Arkema. Deze lak biedt toepassingen binnen industriële coatings, constructie, lijm en kit, inkt en bescherming van vloeren¹⁹.

Het tweede materiaal dat in dit onderdeel wordt beschreven is een nieuwe autolak van verffabrikant Sikkens. Deze lak is in staat, onder invloed van UV-straling, haarscheurtjes te repareren. Deze haarscheurtjes ontstaan bijvoorbeeld in een autowasstraat²⁰.

Het Japanse automerk Nissan is hard aan de weg aan het timmeren met zelfreparerende (auto-)lakken. De lakken werken in principe hetzelfde als de lak van Sikkens. Grote scheuren kan de lak niet repareren, maar kleine (haar-)scheurtjes kunnen door de lak gerepareerd worden. Nissan zit op dit moment nog in de testfase, maar verwacht dit jaar de lak op de markt te brengen voor gebruik op onder andere smart phones²¹.

Het IMPT heeft een bezoek gebracht aan het 6^e IOP symposium in Gouda. Hier volgt een kort overzicht van de zelfreparerende verven en lakken:

SH Beton, reactief door vocht. Gecontroleerd laten vrijkomen van corrosie remmers. Multi layer Sol gel coating met een reactieve binnenste laag. Corrosion protective self-healing powder coating (Metals Corrosion) mrs. Y. Gonzales-Garcia, TU Delft. (<http://aerospace.lr.tudelft.nl/actueel/artikelen-homepage/self-healing-coatings/>)

Scheur van 200 µm breed en 1-2 mm lang is nu ongeveer de maximale afmeting van een beschadiging welke SH kan zijn. Designing self-replenishing surface-structured Network coatings: dual experimental/simulation approach (Coatings) mrs. C. Esteves, TU Eindhoven.

Voorheen waren coatings vooral beschermend en esthetisch, nu functionele coatings. Een functie kan zijn actiebacterieel of hydrofoob. Deze coatings hebben een bepaalde oppervlakte structuur om de gewenste functie te krijgen. Self-replenishing (zelf-bijvullende) coatings herstellen niet de mechanische eigenschappen van het te beschermen materiaal, maar herstellen het oppervlak van de coatings, zodat de functie behouden wordt. Development of bioinspired, calcium-crosslinkable polymers for tunable triggering of self-healing mechanisms (Polymers, project SHM1048) ms. A. Jonker, Radboud Universiteit Nijmegen.

Hydrogel, crosslinks zijn nodig voor de stabiliteit (anders is het vloeibaar). In deze gel zitten capsules met Ca²⁺. Door verandering van temperatuur of middels ultrasone trillingen kunnen deze Ca²⁺ deeltjes vrijkomen. Het polymeer waar deze hydrogel in zit heeft vrije O₂⁻ elementen. Bij kamertemperatuur zit de Ca²⁺ opgesloten in de capsules, bij lichaamstemperatuur (37°C) komen deze vrij en gaan ze (in theorie) bindingen aan met botweefsel. Capsule: calcium releasing, liposomes. Self Healing Shunts in Organic Light-emitting Diodes and Solar cells (Functional Materials) J. Oostra, RU Groningen.

¹⁹ Arkema, http://www.arkema.com/group/en/press/pr_detail.page?p_filepath=/templatedata/Content/Press_Release/d_ata/en/2009/090527_self_healing_elastomer_enters_industrial_production.xml, [12 maart 2012]

²⁰ Sikkens, <http://www.autolakken.nl/sikkenscr/nl/Products/Pages/AutoclearLVExclusive.aspx>, [12 maart 2012]

²¹ Pocket Now, <http://pocketnow.com/iphone/nissan-brings-self-healing-paint-to-smartphones>, [12 maart 2012]

Smart reactive coatings. Mechanisch reagerende polymeren: licht bij spanning. Lumiscene, analogie met vuurvlieg en kwallen. Bij een bepaalde spanning ontstaat er een licht 'burst'. Dit kan interessant zijn voor mechanisch onderzoek. SH low-surface-energy coatings (Coatings) mrs. K. Lyakhova, TU Eindhoven.

Selfhealing structure of Selfhealing functionality. Hiermee wordt de oppervlakte hersteld en niet de structuur. Preemptive Healing of Stresses in Coatings (Coatings) R. Sijbesma, TU Eindhoven.