



Autonoom zelfhelende systemen gebaseerd op maleïmide-chemie

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van
de graad van Master in de Chemie door

Stijn BILLIET

Academiejaar 2010-2011

Promotor: prof. dr. Filip Du Prez
Copromotor: dr. Wim Van Camp
Begeleider: dr. Wim Van Camp



Autonoom zelfhelende systemen gebaseerd op maleïmide-chemie

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van
de graad van Master in de Chemie door

Stijn BILLIET

Academiejaar 2010-2011

Promotor: prof. dr. Filip Du Prez
Copromotor: dr. Wim Van Camp
Begeleider: dr. Wim Van Camp

Dankwoord

Mijn dank gaat in de eerste plaats uit naar Professor Du Prez die het mogelijk maakte mijn thesis in zijn onderzoeksgroep te realiseren. Zijn raadgevingen en steun waren een bron van motivatie en inspiratie.

Ik wil zeker Wim Van Camp meer dan uitgebreid bedanken voor zijn begeleiding het afgelopen jaar. Zijn praktische en theoretische ervaring waren een zeer grote hulp en hebben mij iedere dag opnieuw laten bijleren. Dankzij zijn toewijding, opvolging en vrolijke noot is mijn thesis kunnen worden wat ze nu is.

Ook wil ik zeker Xander, Catheline en Sanne bedanken voor de aangename sfeer in het klein labo. Hun enthousiasme, vriendelijkheid en behulpzaamheid creëerden de ideale plaats voor het tot stand brengen van dit eindwerk.

Verder wil ik alle andere leden van de PCR onderzoeksgroep bedanken voor de aangename sfeer en hulp zowel binnen als buiten het labo.

Een dankwoordje is ook op zijn plaats voor Christophe Block voor de DSC analyses met bijhorende uitleg.

Hiernaast wil ik al mijn vrienden bedanken voor de leuke en ontspannende momenten die we samen beleefd hebben. Het maakte van mijn studententijd een onvergetelijke ervaring die ik zal blijven koesteren. In het bijzonder wil ik mijn vriendin Lien bedanken, die voor mij een belangrijke steun en toeverlaat is geweest gedurende deze laatste 5 jaar.

Tot slot wil ik mijn ouders bedanken voor de morele en financiële steun die ze mij gedurende mijn volledige studietijd hebben gegeven. Zonder hen was dit voor mij een onmogelijke taak geweest.

Autonomous Self-Healing Systems Based On Maleimide-chemistry

S. M. Billiet^a, W. Van Camp^a and F. Du Prez^a

^a Department of Organic Chemistry, Polymer Chemistry Research Group, Ghent University, Krijgslaan 281 S4-bis, B-9000 Ghent, Belgium

Abstract. Based on the Michael addition of amines and thiols on bismaleimides, an alternative mechanism was developed for healing of epoxy materials. This mechanism will provide a newly formed network in the bulk of the crack, that will be chemically linked to the original material. The chemistry investigated in this work is a proof-of-concept for use in autonomous healing, more specifically for use in microcapsules. First, a kinetic study based on model compounds was used to understand the influence of different parameters on the healing reaction. In a next stage, a study of the network formation was performed to ensure that reaction with two chosen bismaleimides occurs in a reasonable time scale. In a last step the healing efficiencies for the most promising healing agents were determined via the quantitative ‘Tapered Double Cantilever Beam’ test.

Keywords. Self-Healing, autonomous, bismaleimides, Michael addition, multifunctional thiols.

Introduction

During the last decades polymer science has shifted its attention more and more towards sustainable developments. In this area two possible directions are investigated. On one hand, research focuses on the development of environmental friendly polymers (biobased and/or biodegradable)(1) and on the other hand, on the improvement of materials in such a way that they keep their characteristics for a longer period. With this last procedure in mind, the last decade has provided a new variety of self-healing materials, starting from the work of White *et al.*(2). Self-healing can be obtained via two mechanisms: autonomous (in this case the occurred damage will trigger the healing reaction itself) or via an external stimulus. Autonomic systems are being mostly investigated because of their greater ease of application, and for this reason it was also chosen in this work. The most studied autonomic system involves the microencapsulation of healing agents. These microcapsules will break due to a crack in the material and release the healing agent in the crack. Embedded in the matrix is a catalyst that will start the polymerization of the healing agent, thus filling the crack completely. Although a lot of different healing agents (3-6) have been proposed in the last decade, there still remains room for improvement on different levels. Recently, Zhang *et al.*(7) reported the use of a bifunctional molecule, glycidyl methacrylate (GMA), as healing agent, in contrast with the original system (White *et al.*(2)) where a monomer was used. Both of the functional groups of GMA (methacrylate and epoxide) are able to react in the healing process, which makes it possible to start from the original material to heal the crack. In this work the same principle as suggested by Zhang *et al.* is used for healing (epoxy)matrices. In this case a Michael addition between bismaleimides and a multifunctional cross linker (either amines or thiols) is investigated. The Michael addition was selected because of its

efficiency, mild reactions conditions, reaction speed and lack of unwanted side reactions. First a kinetic study was conducted on monofunctional model components to characterize the healing reactions and study the influence of selected parameters (catalyst, reactivity...). In a second step network formation was investigated to study the time that is needed for the healing. In a last step the proposed chemistry was submitted to qualitative and quantitative (Tapered Double Cantilever Beam (TDCB)) testing to establish the healing efficiencies.

Experimental

Materials

Diethylenetriamine (DETA, Aldrich, 99%), phenylmaleimide (PM, Aldrich, 97%), propylamine (PA, Acros, 98%), 1-dodecanethiol (DT, Fluka, 97%), trimethylolpropanetri(3-mercaptopropionate) (Trithiol, Aldrich, 95%), pentaerythritol(3-mercaptopropionate) (Tetrathiol, Aldrich, 95%), triethylamine (TEA, Acros, 99%), 1,1(methyleendi-4,1-phenyl)bismaleimide (MDFBM, Aldrich, 95%), N,N'-(1,3 phenylenedi)maleimide (PDM, Acros, 97%), EPON 828 (Low viscosity, Hexion), RIM 135 (Hexion) and RIMH 137 (Hexion) were used as received. Solvents were purchased from Acros and used without purification.

Model study for the kinetics of maleimides and amines/thiols

PM (0,208 g – 1,20 mmol) is dissolved in 1,4-dioxane (1,72 ml – 10 w%), at room temperature, in a glass (2 ml) vial. The vial is put in the ultrasonic bath for a short time to ensure that a homogeneous solution is obtained. In this solution PA (0,1 ml – 1,20 mmol) or DT (0,285 ml – 1,20 mmol) is added. For the reaction with DT, the use of catalyst was alternated. TEA (17 μ l – 0,122 mmol) or EPON 828 (0,125g – 100:12 w% – grinded). There was also an experiment conducted without any catalyst. With $^1\text{H-NMR}$ the conversion is followed.

Network formation

MDFBM (0,358 g – 1 mmol) or PDM (0,268 g – 1mmol) is dissolved in m-cresol (1,24 ml – 25w% / 1,60 ml – 15 w%) in glass (2 ml) vial. DETA (108 μ l – 1 mmol / 43 μ l – 0,4 mmol), Trithiol (220 μ l – 0,6 mmol) or Tetrathiol (190 μ l – 0,5 mmol), is added. As catalyst for the reaction with Tri- and Tetrathiol, TEA (7 μ l – 0,05 mmol) or grinded EPON 828 (100:12) is used. Via $^1\text{H NMR}$ the conversion was followed until it was visually detected that a network was formed.

Matrix synthesis

EPON 828 resin is mixed with DETA in a 100:12 (equimolar) or 100:20 (excess hardener) weight ratio, RIM 135 resin is mixed with RIMH 137 in a 100:30 (equimolar) or 100:50 (excess hardener) weight ratio. After homogeneous mixing, the solution is placed under high vacuum for 5 minutes. The solution can now be poured in a specially made silicon mold to produce the Tapered Double Cantilever Beam (TDCB) samples. The filled molds are cured at different temperatures – EPON 828 (1day at 25°C and 15h hours at 40°C) and RIM 135 (1 day at 40°C and 15 hours at 80°C).

TDCB testing

First a precrack was made with the aid of a razor blade. The samples were then clamped on the tensile testing machine to be broken at a speed of 5 $\mu\text{m}/\text{sec}$.⁽⁸⁾ For healing of the samples, 30 μl of healing agent was manually injected in the cracked area and the samples were clamped together to ensure a good contact of the healing agent to the crack surface. The healed samples were stored at 25°C for 3 or 5 days and then broken at the same initial opening speed to calculate the healing efficiency. The average value of 5 samples was taken to get accurate results.

Instrumentation

¹H NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE 300 (300 MHz) FT-NMR spectrometer. Differential Scanning Calorimetry (DSC) spectra were recorded using a TA Instruments Q2000 DSC with autosampler option and Refrigerated Cooling System (RCS). Nitrogen gas was used as purge gas. The samples were studied in TAI Tzero Hermetic Aluminum sample pans. DSC analyses were conducted in collaboration with the research group VUB IR-MACH (FYSC). TDCB tests were conducted on a Tinius Olsen H10KT with a load cell of 5000 N. The load-displacement curves were analyzed with the aid of the Test Navigator software.

Results and discussion

Model study for the kinetics of maleimides and amines/thiols

A distinction is being made between the bulk of the crack and the crack interface. At the crack interface residual (unreacted) amines, that arise from the incomplete curing reaction of the matrix, will react with maleimide compounds. This will ensure a chemical adhesion of the newly formed network and the original epoxy material. To simulate this reaction a monofunctional maleimide, phenylmaleimide (PM) was mixed with propylamine (PA). The reaction reaches full conversion after less than 5 minutes (see figure 1). For the reaction in the bulk of the crack, multifunctional thiols will react with the maleimide compounds. As a model for this reaction, PM was mixed with 1-dodecanethiol (DT). This Michael addition requires a (amine)catalyst to proceed at a desirable speed. When no catalyst was used, a conversion of 15% was reached after 2 hours. With the aid of a catalyst, this reaction occurred faster. First triethylamine (TEA) was added as catalyst (full conversion in 5 minutes), but then grinded epoxy matrix was used. Since complete curing of the matrix provides tertiary amines, this can also act as catalyst. Figure 1 shows that a conversion of 90% is reached after 2 hours.

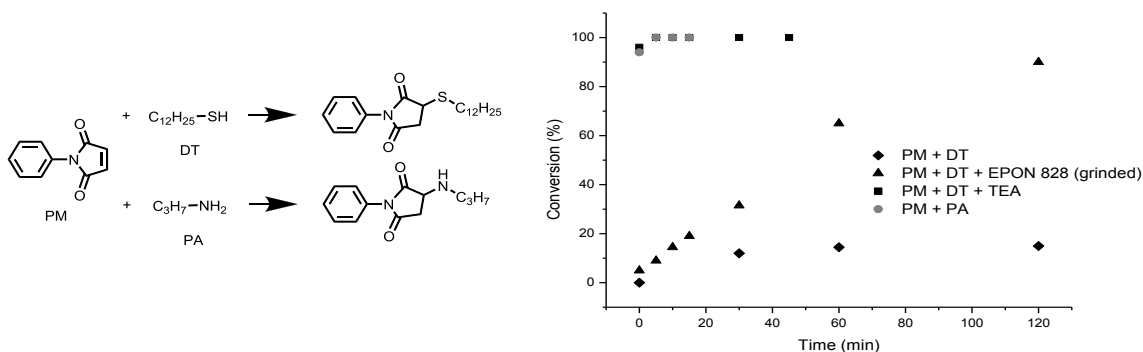


Figure 1. Left: Reaction scheme of the model reaction of phenylmaleimide (PM) with 1-dodecanethiol (DT) / propylamine (PA). Right: results of the kinetic study.

Network formation

After this model study, the network formation of multifunctional components was investigated in more detail. These two commercially available bismaleimides, MDFBM and PDM, were reacted with multifunctional cross linkers, DETA, tri- and tetra-thiol. The reaction with DETA reached a network after 24 hours when MDFBM was being used. This reaction resembles the adhesion of the newly formed network with the original material. To understand the network formation in the bulk of the crack, bismaleimides were reacted with a tri- and tetrafunctional thiol molecule. For this reaction to occur a catalyst is needed. Again the grinded matrix was successfully employed as catalyst. Within 48 hours all model reactions had produced a network.

TDCB testing

To determine the effectiveness of the proposed chemistry, a quantitative TDCB test was used. With this test TDCB samples were pulled until crack formation occurred, which results in a maximum load that the virgin material can resist (P_{virgin}). Once the samples were healed for 3 or 5 days, the same test was repeated to get the maximum load of the healed network (P_{healed}) (see figure 2). The ratio of these two values is defined as the healing efficiency (η) – see equation 1.

$$\eta = \frac{P_{\text{healed}}}{P_{\text{virgin}}} \quad [1]$$

For these tests, different matrices were used: EPON 828 (to compare with literature) and RIM 135 (to assess the possible industrial applications). In the case of EPON 828 only an equimolar distribution of resin and hardener is used (this because the matrix is incompletely cured, which leads to unreacted amines) while in the case of RIM 135 besides the equimolar distribution, also an excess of hardener is used (in this case the equimolar distribution does not contain unreacted amines).

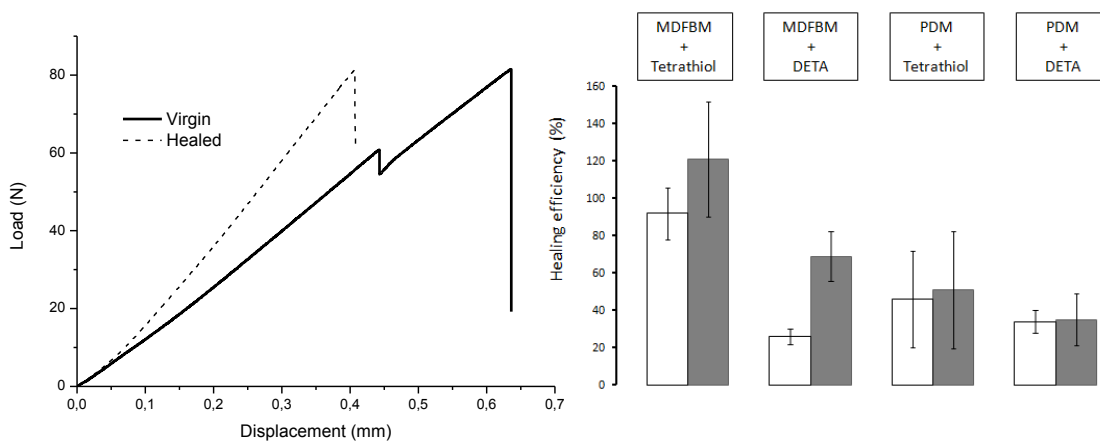


Figure 2. Left: Example of a typical ‘Load-displacement’ curve. Right: healing efficiencies based on EPON 828 matrix (equimolar amounts of resin and hardener - 100:12) – white represents a healing time of 3 days, grey represents healing time of 5 days.

The results obtained for the EPON 828 matrix are depicted in figure 2. The healing agents based on MDFBM seem to perform better than those based on PDM. This seems to be a general trend for all the investigated epoxy matrices. The most promising healing agent with this matrix (but also for the RIM 135 matrix) appears to be MDFBM in combination with tetrathiol. The reaction has not gone to full conversion after 3 days, so 5 days are needed to ensure a good network formation. Nevertheless leads this healing agent to healing efficiencies of 80 to 120% for all matrices.

Conclusion

An alternative chemistry based on the Michael addition between bismaleimides and amines or thiols was developed for the healing of epoxy materials. Via an extensive kinetic study of model compounds, the healing reaction was characterized for selected parameters. The positive outcome of these model studies made it possible to investigate selected healing agents on their effectiveness. Via TDCB testing, it became clear that MDFBM in combination with tetrathiol was the most promising healing agent, for all matrices. It reached healing efficiencies going from 80% to 120% after a healing period of 5 days. Further research is needed to optimize this healing chemistry and investigate the possibility to incorporate the healing agent in microcapsules for use in daily applications.

Acknowledgments

The authors thank the research group VUB IR-MACH (FYSC) of Prof. H. Rahier (VUB) for the measurements and analysis of the DSC spectra. The research group 'Mechanics of composite materials' of Prof. W. Van Paepeghem (Ghent University) is acknowledged for the supply of RIM 135 matrix and RIMH 137 hardener and the 'Department Mechanics of Material and Constructions' (MeMC) of Prof. D. Van Hemelryck (VUB) for the production of the TDCB molds.

References

1. Wolf O. 2005. *Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe (European Commission - Report)*
2. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., *et al.* 2001. *Nature* 409: 794-7
3. Dry C.M., Sottos N.R. 1992. Passive Smart self-repair in polymer matrix composite materials. In *Conference on recent advances in adaptive and sensory materials and their applications*, pp. 438 - 44. Virginia, USA
4. Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R. 2007. *Nat. Mater.* 6: 581-5
5. Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L. 2008. *Nature* 451: 977-80
6. Fall R. 2001. *Master thesis Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA*
7. Meng L.M., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q. 2010. *J. Mater. Chem.* 20: 6030-8
8. Brown E.N., Sottos N.R., White S.R. 2002. *Exp. Mech.* 42

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	i
Lijst met gebruikte afkortingen	iv
Hoofdstuk I: Inleiding en doel	1
Hoofdstuk II: Theoretische beschrijving en situering van het werk.	5
II.1 Zelfherstellende materialen	5
II.1.1 Inleiding.....	5
II.1.2 Het begrip “Zelfherstel”	6
II.1.2.1 Definitie	6
II.1.2.2 “Schadepreventie” vs. “schademanagement”	6
II.1.2.3 Ideaal zelfherstellend materiaal	8
II.1.2.4 Zelfherstellende polymeren	9
II.1.2.5 Andere zelfherstellende materialen	10
II.1.3 Verschillende strategieën voor ontwikkeling van zelfherstellende materialen.....	10
II.1.3.1 Inleiding.....	10
II.1.3.2 Autonome systemen.....	11
II.1.3.3 Niet-Autonome systemen	14
II.1.4 Microcapsules	16
II.1.4.1 Principe	16
II.1.4.2 Synthese van microcapsules	17
II.1.5 Chemische strategieën voor microcapsule-gebaseerde systemen.....	21
II.1.5.1 Inleiding.....	21
II.1.5.2 <i>State-of-the-art</i>	22
II.1.6 Epoxymaterialen	28
II.1.6.1 Synthese	28
II.1.6.2 Toepassingen van epoxyharsen	30
II.1.7 Toepassingen voor zelfhelende polymeermaterialen.....	30
II.2 Beschrijving van Michael reactie	31
II.2.1 Inleiding.....	31
II.2.2 Reactiemechanisme	32
II.2.2.1 Reacties met amines	34
II.2.2.2 Reacties met thiolen.....	34
II.2.3 Maleïmide-bevattende verbindingen	36
II.2.3.1 Inleiding.....	36

II.2.3.2 Reacties van maleïmiden met amines	37
II.2.3.3 Reacties van maleïmiden met thiolen	38
II.2.3.4 Synthese van netwerken met maleïmidecomponenten	38
II.2.3.5 Commerciële beschikbaarheid	39
Hoofdstuk III: Beschrijving van het eigen werk.	40
III.1 Inleiding en strategie	40
III.2 Glycidyl methacrylaat (GMA) als zelfherstellend reagens	41
III.2.1 Reactiviteit van GMA met amines	41
III.2.2 Netwerkvorming van GMA en diëthyleentriamine	42
III.3 Kinetiekstudie in verband met reactiviteit van maleïmiden	43
III.3.1 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en amines	44
III.3.1.1 Reacties met primaire amines	44
III.3.1.2 Reacties met diëthyleentriamine	46
III.3.2 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en thiolen	47
III.3.2.1 Triëthylamine als katalysator	49
III.3.2.2 Epoxyhars als katalysator	50
III.4 Gebruik van bismaleïmiden als helingproduct	51
III.4.1 Oplosbaarheid	52
III.4.1.1 Oplosbaarheid van 1,1(methyleendi-4,1-fenyleen)bismaleïmide	52
III.4.1.2 Oplosbaarheid van N-N'-(1,3 fenyleen)dimalleïmide	52
III.4.1.3 Maximale oplosbaarheid	53
III.4.2 Reactiviteit bismaleïmiden met amines	54
III.4.3 Netwerkvorming met bismaleïmiden	55
III.4.3.1 Netwerk met diëthyleentriamine	55
III.4.3.2 Netwerk met multifunctionele thiolen	56
III.5 Kwalitatieve test voor de helingefficiëntie	59
III.5.1 Inleiding	59
III.5.2 Helingtest gebaseerd op MDFBM	60
III.5.3 Helingtest gebaseerd op FDM	62
III.6 Conversiebepaling van epoxymaterialen	64
III.7 Kwantitatieve test voor de helingefficiëntie	67
III.7.1 Inleiding	67
III.7.2 TDCB testen met EPON 828	69
III.7.3 TDCB testen met RIM 135	70
III.7.3.1 RIM 135 met equimolaire hoeveelheden	70
III.7.3.2 RIM 135 met overmaat vernetter	71
III.7.4 Maximale kracht van het herstellde netwerk	72

III.7.5 Standaardafwijking.....	73
Hoofdstuk IV: Experimenteel deel.	74
IV.1 Glycidyl methacrylaat als zelfherstellend reagens	74
IV.1.1 Reactiviteit van GMA en amines	74
IV.1.2 Netwerkvorming GMA en diëthyleentriamine	74
IV.2 Kinetiekstudie in verband met reactiviteit van maleïmiden.....	75
IV.2.1 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en amines	75
III.2.1.1 Reacties met primaire amines.....	75
III.2.1.2 Reacties met diëthyleentriamine.....	75
IV.2.2 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en thiolen	75
IV.3 Gebruik van bismaleïmiden als mogelijk helingproduct.....	76
IV.3.1 Oplosbaarheid	76
IV.3.2 Reactiviteit voor amines.....	76
IV.3.3 Netwerkvorming	76
IV.4 Initiële matrixtesten.....	77
IV.4.1 Synthese EPON 828 matrix	77
IV.4.2 Synthese RIM 135 matrix	77
IV.4.3 Helingtesten met matrixplaat	77
IV.5 Tapered Double Cantilever Beam test	78
IV.5.1 Silicone mal.....	78
IV.5.2 TDCB stalen.....	79
IV.5.3 TDCB test	80
IV.5.4 Stalen herstellen	81
IV.6 Gebruikte apparatuur.....	82
IV.6.1 ¹ H Nucleaire Magnetische Resonantie	82
IV.6.2 Differentiële Scanning Calorimetrie	82
IV.6.3 Thermogravimetrische Analyse	82
IV.6.5 Fourier Transform Infrarood (FT-IR) metingen.....	82
IV.6.6 Trek-rek bank.....	82
IV.7 Gebruikte producten.....	83
Hoofdstuk V: Besluit.....	85
Referenties.....	87

Lijst met gebruikte afkortingen

SIM	=	<i>Strategic Initiative Materials</i>
T _g	=	Glastransitietemperatuur
UF	=	Urea-Formaldehyde
MF	=	Melamine-Formaldehyde
PU	=	Polyurethaan
PVA	=	Polyvinylalcohol
HCl	=	Waterstofchloride
DCPD	=	Dicyclopentadien
ROMP	=	Ring Opening Metathese Polymerisatie
PDMS	=	Polydimethylsiloxaan
NMP	=	N-Methyl-2-pyrrolidone
DMA	=	Dimethylacetamide
DMF	=	Dimethylformamide
GMA	=	Glycidyl Methacrylaat
DETA	=	Diëthyleentriamine
TDCB	=	Tapered Double Cantilever Beam
BA	=	Benzylamine
TEMPO	=	Tetramethylpiperidin-1-oxyl
MMA	=	Methyl Methacrylaat
BGE	=	Butyl Glycidyl Ether
FM	=	Fenylmaleïmide
PA	=	Propylamine
DT	=	1-dodecaanthiol
Trithiol	=	Trimethylolpropantris (3-mercaptopropionaat)
Tetrathiol	=	Pentaërythritoltetrakis (3-mercaptopropionaat)
NMR	=	Nucleaire Magnetische Resonantie
TEA	=	Triëthylamine
MDFBM	=	1,1(methyleendi-4,1-fenyleen) bismaleïmide
FDM	=	N-N'-(1,3 fenyleen)dimalleïmide
DCM	=	Dichloormethaan

m-cresol	=	meta-cresol
w%	=	gewichtsprocent
p _{gel}	=	gelpunt
f	=	functionaliteitsfactor
EA	=	Ethylacetaat
TCEP	=	Tris(2-carboxyethyl-fosfine)
FT-IR	=	Fourier Transform-Infrarood.
DSC	=	Differentiële Scanning Calorimetrie
TGA	=	Thermogravimetrische Analyse
E	=	Young modulus

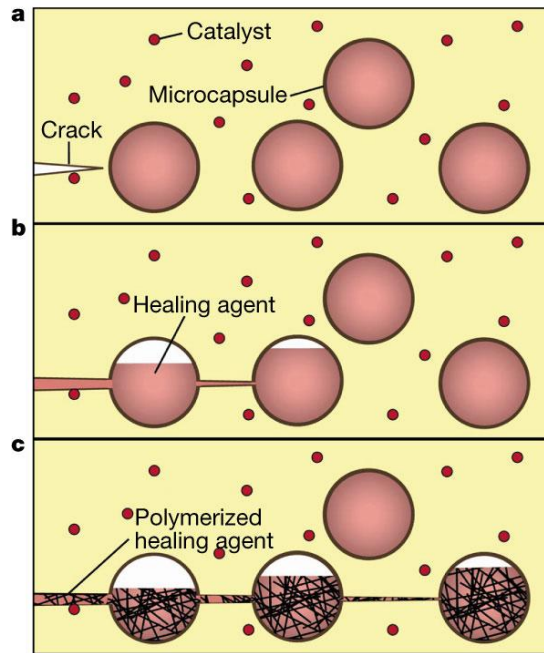
Hoofdstuk I: Inleiding en doel

De laatste decennia wordt in de polymeerwetenschappen steeds meer aandacht besteed aan duurzame ontwikkelingen. Op dit gebied wordt enerzijds aandacht besteed aan het gebruik van milieuvriendelijke polymeren (bio-gebaseerd en/of biodegradeerbaar^[1]) en anderzijds aan materialen die hun eigenschappen voor een langere tijd behouden. In dit laatste gebied is sinds 2001 met de ontwikkeling van zelfherstellende materialen, door het werk van White *et al.*^[2], een stroomversnelling opgetreden.

Zelfherstel kan op twee verschillende wijzen gerealiseerd worden, zijnde autonoom of met een externe stimulus. Autonome systemen (hierbij zal de schade zelf als stimulus optreden) krijgen vanwege hun groter gebruiksgemak meer aandacht en ook in dit eindwerk is gekozen voor verder onderzoek in een autonoom systeem.

Een ideaal zelfherstellend systeem kan zichzelf meerdere malen herstellen, kan elke soort schade volledig herstellen, heeft geen externe stimulus nodig (autonoom) en levert een hersteld materiaal op met betere eigenschappen dan het originele. Voor industriële applicaties zal uiteraard ook uitgegaan worden van de economische relevantie van de materiaalproductie.

Het tot nu toe meest bestudeerde en universele autonoom systeem is zelfherstel met behulp van microcapsules gevuld met een helingproduct in een epoxymatrix. Hierbij scheuren de microcapsules bij het ontstaan van een scheur in het materiaal. De gescheurde capsules zullen helingproduct vrijstellen die de (micro)scheur opvult door capillaire krachten. Doordat het helingproduct in aanraking komt met een katalysator (die aanwezig is in de matrix) zal een polymerisatiereactie de scheur in het oorspronkelijke materiaal herstellen (zie Figuur I-1^[2]). In kader van dit eindwerk werd gekozen om een chemie te ontwikkelen die compatibel is met dit mechanisme. Hoewel niet alle voorwaarden voor een ideaal zelfherstellend materiaal vervuld kunnen worden (microcapsules kunnen maar eenmaal breken en helingproduct vrijstellen), heeft het systeem toch veel gunstige eigenschappen die een materiaal een langere levensduur kunnen opleveren.

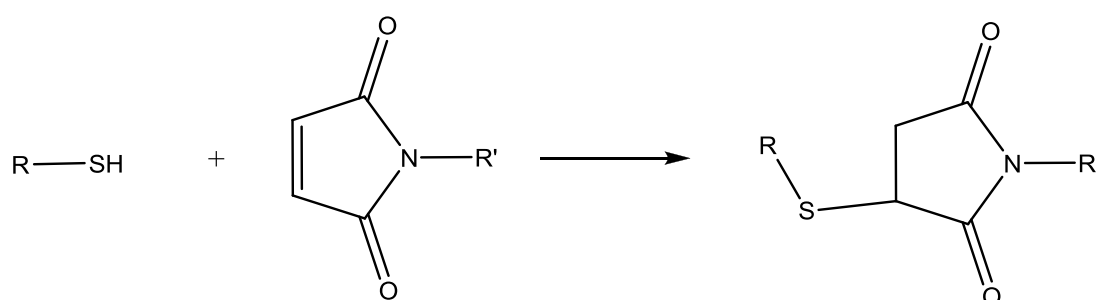


Figuur I-1: Helingreactie gebaseerd op microcapsules: a) scheurvorming in het materiaal, b) capsules scheuren open en stellen helingproduct vrij en c) na contact met katalysator zal d.m.v. een polymerisatiereactie de scheur hersteld worden.^[2]

In de laatste tien jaar zijn reeds verschillende helingproducten^[3-6] onderzocht maar er blijft nog ruimte voor verbetering. Zowel op het vlak van gebruikte chemie, helingefficiëntie als snelheid van de (heling)reacties kan een vooruitgang geboekt worden. In dit eindwerk zal getracht worden op deze fronten een verbetering aan te bieden.

Recent werd door Zhang *et al.*^[7] het gebruik van glycidyl methacrylaat voorgesteld als helingproduct (zie II.1.5.2). In tegenstelling tot de oorspronkelijke systemen (gebaseerd op het werk van White *et al.*^[2]) waar een monomeer gepolymeriseerd wordt als helingmechanisme, wordt nu gebruik gemaakt van een molecule met meerdere functionele groepen (methacrylaat- en epoxidefunctie) die beide kunnen reageren tijdens het helingproces. Hierbij zullen bij schade aan het materiaal de functionele groepen kunnen reageren met het originele materiaal om zo tot een nieuw netwerk te komen. Dit biedt een volledig nieuw perspectief voor de mogelijke reacties die kunnen onderzocht worden om materialen te laten helen. Dit recente werk werd dan ook als uitgangspunt voor deze scriptie genomen.

Het *doel* van deze thesis is de optimalisatie van de gebruikte chemie voor het aanwenden in zelfherstellende (epoxy)materialen gebaseerd op microcapsules. Hiervoor zal in dit eindwerk een Michael reactie gebruikt worden. Algemeen wordt een Michael additie gedefinieerd als een efficiënte reactie die geen ongewenste nevenproducten oplevert. Het gebruik van milde reactieomstandigheden en korte reactietijden zijn ook een pluspunt in het gebruik voor zelfherstellende applicaties. Door het gebruik van maleïmiden, die zeer reactief zijn in de Michael reactie, wordt een snelle reactie beoogd. Het uiteindelijk netwerk zal gevormd worden door reactie tussen multifunctionele moleculen, in dit geval een bismaleïmide en een multifunctionele *thiolcrosslinker* (zie Figuur I-2).



Figuur I-2: Michael reactie tussen thiol en maleïmide.

In dit eindwerk werd gekozen om als epoxy materiaal enerzijds gebruik te maken van EPON 828, als referentie met de literatuur, en anderzijds van een meer geavanceerde (commercieel beschikbare) matrix – RIM 135 – als referentie naar eventueel commercieel gebruik van de voorgestelde helingproducten.

Eerst zal door middel van een uitgebreide kinetiekstudie met enkelvoudige modelcomponenten, de snelheid van de helingreactie onderzocht worden. Dit laat toe de invloed van verschillende parameters (reactiviteit van gebruikte componenten, gebruik van katalysator...) te bestuderen en te vergelijken met de recente literatuur. Op deze manier wordt nagegaan of de vooropgestelde chemie een meerwaarde kan bieden ten opzichte van reeds gekende systemen.

In tweede instantie zal de netwerkvorming meer in detail worden bestudeerd. Hierdoor zal de tijd nodig voor het vormen van het netwerk onderzocht en eventueel aangepast worden.

In laatste instantie wordt de vooropgestelde chemie toegepast als helingmechanisme voor epoxy-materialen. Hiervoor werd een kwalitatieve test ontworpen die een *screening* toelaat van de verschillende mogelijke reacties voor gebruik in een zelfherstellend systeem. Op deze manier zullen de best werkende helingproducten geselecteerd kunnen worden voor een meer gedetailleerd onderzoek. Dit gebeurt via een kwantitatieve test, de zogenaamde ‘*Tapered Double Cantilever Beam*’ test. In een eerste fase werd de staalsynthese en testmethode op punt gesteld om daarna in een tweede fase de verschillende helingproducten te vergelijken en te beoordelen op hun helingefficiëntie.

Hoofdstuk II: Theoretische beschrijving en situering van het werk.

II.1 Zelfherstellende materialen

II.1.1 Inleiding

Al eeuwen is de mensheid geïntrigeerd door het talent van de natuur om zich spontaan te herstellen bij beschadiging. Het meest bekende voorbeeld is misschien nog te vinden in het menselijk lichaam, namelijk de huid. Bij kleine verwondingen kan het lichaam zorgen voor een herstel zonder enige vorm van littekens (grote verwondingen helen ook maar in dat geval blijven littekens zichtbaar). Niet enkel in de actuele tijd is men hierdoor gefascineerd. Zelfs in de klassieke mythologie schrijft men over “Zelfherstel”, niet expliciet maar de “Hydra van Lerna” – de veelkoppige draak die enkel verslaan kon worden door halfgod Hercules – werd al snel een toonbeeld hiervan.

Ook zonder het te beseffen, gebruikten mensen al zelfherstellende systemen. De Romeinse bruggen en aquaducten zijn nu nog altijd te bewonderen en dit is te danken aan de zelfherstellende eigenschappen van het gebruikte cement, die naast vulkanische as, ook uit kalk bestaat. Deze kalk kan oplossen in regenwater, wat doorsijpelt naar een scheurtje of breuk in het bouwwerk. Wanneer het water verdampt, zal er zich een kalkafzetting vormen in het scheurtje dat dus beschermt tegen verdere schade.

Wetenschappers proberen op elk gebied verder en verder te gaan. Zo ook met de eigenschappen van materialen zoals metalen, legeringen en polymeren. In de laatste jaren werden, door de opkomst van steeds krachtigere chemie, de dromen van de wetenschappers naar een artificieel zelfherstellend materiaal dan ook steeds luider. Pas vanaf het begin van de jaren 90 werd er echt onderzoek naar materialen gevoerd die zelfherstellende eigenschappen hebben. De echte vooruitgang op het gebied is echter nog maar geboekt tijdens het laatste decennium. Voorlopig zijn het aantal commerciële toepassingen van deze materialen beperkt

maar het idee van zelfhelende producten komt bijna in alle onderdelen van de industrie voor. De impact die zo een materiaal zou kunnen hebben op de moderne samenleving is niet te onderschatten, zowel economisch – een materiaal dat zichzelf herstelt, moet nooit (of veel minder) vervangen worden en zal dus op termijn goedkoper uitvallen voor de consument – als op gebied van veiligheid – constructies zullen veel minder snel falen, doordat het materiaal steeds zijn (originele) eigenschappen bewaart en dus op ieder moment even veilig is. De zoektocht naar het ideale zelfherstellend product is dus een logische stap in de ontwikkeling van nieuwe, superieure synthetische materialen.

II.1.2 Het begrip “Zelfherstel”

II.1.2.1 Definitie

‘Zelfherstel’ kan gedefinieerd worden als het vermogen van een materiaal om opgelopen beschadigingen volledig of gedeeltelijk te herstellen. Het mechanisme waarlangs dit verloopt, kan op twee verschillende manieren gebeuren.

- Autonome systemen: zonder uitwendige interventie om het herstelproces op gang te helpen.
- Niet-autonome systemen: deze systemen hebben nood aan menselijke interventie of een externe stimulans (warmte, licht, reversibele reactie...).

Het zelfherstel dat hier bedoeld wordt, kan zeer algemeen gebruikt worden op alle types van zelfherstelling maar de nadruk van het gevoerde onderzoek in het kader van dit eindwerk ligt voornamelijk op het herstellen van scheuren. Er zijn nog andere vormen van schade die voor kunnen komen zoals schade door impact (kogelimpact), schade door vermoeidheid van het materiaal (*fatigue*)... maar deze vormen zullen hier niet behandeld worden.^[8]

II.1.2.2 “Schadepreventie” vs. “schademanagement”

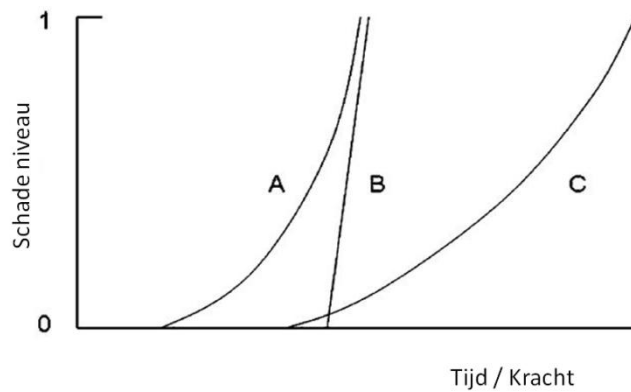
Het idee van zelfherstellende kunststoffen of materialen in het algemeen komt niet zomaar uit de lucht vallen. De aanzet hier naar toe kwam vooral uit een verandering van hoe men naar betere materialen keek. Om dit toe te lichten is het beter om daarom eerst te wijzen op de klassieke manier van materiaalverbetering.

In de klassieke benaderingen probeert men bij de ontwikkeling van nieuwe materialen vooral op zoek te gaan naar betere materialen, die superieure eigenschappen vertonen ten

opzichte van de oorspronkelijke componenten. De eigenschappen die hier het meeste aandacht opsloren zijn vooral de stijfheid en sterkte van het eindproduct. Met de ontwikkeling van het atoommodel, zag men al snel in dat de binding tussen de atomen de fysieke eigenschappen van het uiteindelijk product bepaalt en dit geldt voor alle mogelijke stoffen die we kunnen bedenken. Om sterke en stijve materialen te verkrijgen, moeten er een zo groot mogelijk aantal atomen – met een grote bindingssterkte voor hun onmiddellijke burens – gebruikt worden in een zo compact mogelijke ruimte. Op dit gebied ontdekte men dat diamant – door zijn compacte structuur en zeer sterke covalente binding mogelijk het sterkste materiaal ter wereld was. Wetenschappers hebben geprobeerd dit te evenaren – ze zijn hier met de ontwikkeling van koolstof ‘*nanotubes*’ dan ook zeer dicht bijgekomen.^[9]

Maar materialen op deze manier versterken, heeft vooral effect op de stijfheid van een materiaal. Ook de reactie van een bepaalde stof op een externe kracht is van groot belang voor de kwaliteit van een materiaal. Wanneer er een kracht wordt uitgeoefend, kan dit voor interne fouten zorgen op microscopisch gebied. Er treden namelijk verplaatsingen op tussen de atomen onderling. Deze verplaatsingen kunnen van die aard worden dat er uiteindelijk scheuren en zelfs breuken ontstaan. Dit zal een negatief effect hebben op de uiteindelijke eigenschappen.

In de klassieke methode probeert men dit tegen te gaan door nieuwe producten te ontwikkelen die pas op later tijdstip of bij hogere kracht falen (Zie Figuur II-1^[10]). Bij het oorspronkelijk product A treedt na een bepaalde tijd schade op. Deze is onherstelbaar, eens er schade is, zal deze niet meer te herstellen zijn. Bij de eerste generatie verbeterde materialen (B) is het schadeverloop anders, de uiteindelijke lading nodig voor schade is hoger maar de schade treedt minder geleidelijk op. Voor de tweede generatie verbeterde materialen (C) combineert men de voordelen van beide materialen (een hogere lading voor schade maar toch een geleidelijk verloop van de schade) zodat men op tijd kan ingrijpen bij schade.



Figuur II-1: Schadeverloop van een oorspronkelijk materiaal (A) – onherstelbaar – , eerste generatie verbeterde materiaal (B) – de uiteindelijke lading is hoger maar de schade treedt minder geleidelijk op – en tweede generatie verbeterde materiaal (C) – combinatie van vorige materialen, hogere lading voor schade en geleidelijk verloop van de schade.^[10]

Deze manier noemt men “schadepreventie”, men gaat vooral proberen de schade uit te stellen. Er zal dus nog altijd nood zijn aan regelmatige inspectie want de schade zal sowieso optreden, het kan enkel uitgesteld worden.

Dit is in tegenstelling met “schademanagement”. Hierbij is de vorming van schade niet zo belangrijk zolang ze maar wordt tegengegaan door een reactie waarbij deze schade wordt hersteld. Dit zorgt voor een enorme omwenteling in de aanpak van de ontwikkeling naar een nieuw soort materiaal. Het ontstaan van kleine fouten is onvermijdelijk, maar nu zal er dus gezocht worden naar manieren om deze fouten onmiddellijk op te sporen en te herstellen, liefst zonder menselijke tussenkomst. Dit zou de nood voor inspectie significant verminderen, het materiaal vervangen zal niet meer (of minder) nodig zijn. Zowel op gebied van veiligheid als economisch kunnen deze materialen dus een enorme meerwaarde betekenen.^[10]

II.1.2.3 Ideaal zelfherstellend materiaal

De ontwikkeling van een zelfherstellend materiaal is niet eenvoudig maar toch kunnen er een aantal algemene vereiste eigenschappen bepaald worden.

Als eerste kan er al een onderscheid gemaakt worden tussen de minimale eigenschappen die het moet bevatten enerzijds en de eigenschappen van een ideaal zelfherstellend materiaal anderzijds (zie Tabel II-1^[11]).

Tabel II-1: Eigenschappen van een minimaal en een ideaal zelfherstellend materiaal.^[11]

Minimaal Zelfherstellend Systeem	Ideaal Zelfherstellend Systeem
Kan 1 maal zichzelf herstellen	Kan zich oneindig keer zelf herstellen
Kan de schade gedeeltelijk herstellen (min 5%)	Kan de schade volledig herstellen
Kan enkel kleine beschadigingen herstellen	Kan alle soorten schade herstellen
Heeft externe stimulus nodig	Zal perfect op zichzelf de schade herstellen
De uiteindelijke eigenschappen zijn minder dan de originele	Uiteindelijke eigenschappen zijn nog beter dan de oorspronkelijke
Duur	Goedkoop

Huidige pogingen tot zelfherstellende materialen zitten nog niet bij de ideale zelfherstellende materialen maar het doel van de meeste onderzoeken – ook dit eindwerk – is, proberen zoveel mogelijk bij deze categorie terecht te komen.^[10]

II.1.2.4 Zelfherstellende polymeren

De jaarlijkse wereldproductie van 300 miljoen ton toont aan dat kunststoffen een enorme impact hebben op ons dagelijks leven. Het aantal kunststoffen dat tegenwoordig gebruikt wordt in constructies (gaande van wolkenkrabbers tot vliegtuigen) is bijna niet in te schatten. Meer en meer vervangen deze kunststoffen de klassieke materialen. Het is dan ook van enorm belang dat we kunnen rekenen op kunststoffen die hun ganse levensduur dezelfde (superieure) eigenschappen vertonen, zeker op plaatsen die moeilijk bereikbaar zijn of economisch niet rendabel om vaak te vervangen. De structuur van kunststoffen aanpassen is niet zo eenvoudig maar er zijn andere manieren (zie II.1.3) om uiteindelijk een zelfherstellend polymeer te bekomen. De reden waarom polymeren zo een groot deel van de aandacht opeisen, is omdat de beweeglijkheid van de herstellende stof naar de gevraagde plaats eenvoudiger verloopt in kunststoffen dan in pakweg een hoogsmeltend metaal. Het baanbrekend werk van Scott White in 2001 (ontwikkeling van inerte polymeren die, door middel van brossen bolletjes gevuld met adhesief, zichzelf konden herstellen) betekende een zeer grote stap in de ontwikkeling van zelfherstellende polymeren.^[2] Momenteel is er zeer veel interesse voor zelfherstellende polymeren. Getuige daarvan zijn, het tweede overkoepelende project dat nu in Nederland loopt en het Vlaamse *Strategic Initiative Materials* (SIM) project met onderzoek naar onder andere zelfherstellende polymeren. Maar

niet enkel in de lage landen wordt onderzoek verricht naar zelfhelende materialen, ook in andere Europese landen zoals Spanje en Duitsland lopen momenteel overkoepelende projecten rond zelfherstel.

II.1.2.5 Andere zelfherstellende materialen

Het principe van ‘schademanagement’ wordt niet enkel toegepast bij polymeren, het sijpelt ook bij andere materiaalklassen langzaam door. Op volgende materiaalklassen wordt ook al onderzoek gevoerd (sommige hiervan reeds commercieel verkrijgbaar): (gewapend) beton, asfalt, metalen, coatings...^[12]

II.1.3 Verschillende strategieën voor ontwikkeling van zelfherstellende materialen

II.1.3.1 Inleiding

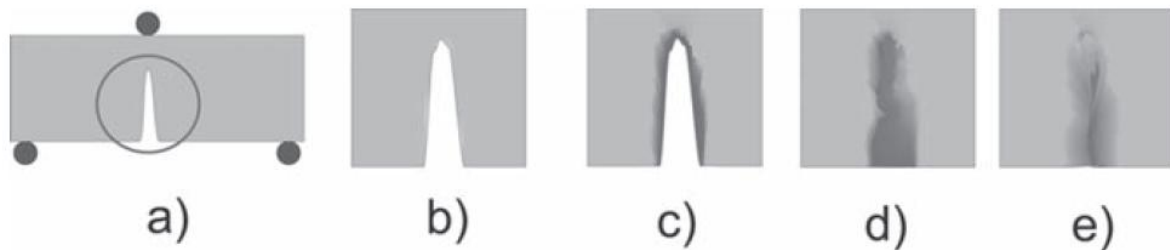
Het aantal technieken om een materiaal zelfhelende eigenschappen te verlenen is omvangrijk. De eerste keuze die men moet maken, in het geval van kunststoffen, is of het om een thermoset of een thermoplastic gaat. Bij thermoplastics kan men door het materiaal boven zijn glastransitietemperatuur (T_g) te verwarmen, het materiaal terug in de gewenste vorm krijgen.

Voor thermoset materialen ligt dit, wegens hun vernette structuur, niet zo eenvoudig. In dit geval kan er gebruik gemaakt worden van specifieke zelfherstellende technieken. Hier zal een kort overzicht gegeven worden van de reeds toegepaste technieken (zie Tabel II-2).

Tabel II-2: Overzicht van zelfherstellende technieken.

Autonome systemen	Niet-Autonome systemen
Microcapsules	Thermische stimulus
Holle glasvezels	Elektrische stimulus
Microvasculaire netwerken	Elektromagnetische stimulus
Supramoleculaire bindingen	Fotostimulus
Ionomeren	

Het algemene principe van herstel wordt in Figuur II-2^[13] toegelicht. Allereerst ontstaat er schade (a) die verder zal propageren in het materiaal (b). Deze propagatie zal doorgaan totdat een mechanisme ingeschakeld wordt waarbij er een mobiele fase wordt gecreëerd (c). Deze mobiele fase zal getransporteerd worden over het volledige oppervlak dat schade opgelopen heeft, eens ter plaatse zal de herstelreactie beginnen (d). Als laatste zullen de originele eigenschappen van het systeem (zoveel mogelijk) hersteld worden.



Figuur II-2: Algemeen herstelmechanisme van autonome systemen. A) een scheur ontstaat in het materiaal, b) scheur propageert, c) mobiele fase wordt gecreëerd, d) herstelreactie vindt plaats en e) originele eigenschappen worden (volledig) hersteld.^[13]

II.1.3.2 Autonome systemen

De autonome systemen – zie Figuur II-3^[3-6] – krijgen het meest aandacht omdat het zelfherstel zonder interventie nuttiger is voor commerciële toepassingen. Het eerste zelfhelend systeem werd ontwikkeld door White *et al.* in 2001^[2] en maakte gebruik van microcapsules. Hierbij wordt een product in capsules verwerkt, dat uiteindelijk voor een chemische reactie zorgt die de gevormde schade herstelt.

Microcapsules

Hier wordt later meer in detail op ingegaan. Voor meer informatie omtrent microcapsules wordt verwezen naar II.1.4.

Holle glasvezels (zie Figuur II-3A)^[3]

Het is algemeen bekend dat de mechanische eigenschappen van polymeren zeer sterk kunnen verbeteren door het toevoegen van versterkte vezels. Het enige nadeel dat dit oplevert, is de verminderde weerstand tegen impact. Mochten de versterkende vezels een helend product bevatten zou dit probleem opgelost kunnen worden. Net dit mechanisme bedachten Dry en Sottos, namelijk holle glasvezels waarbij het helingproduct bij scheurvorming vrijkomt om *in situ* fouten te herstellen in het systeem. Hoe snel en hoe volledig een systeem

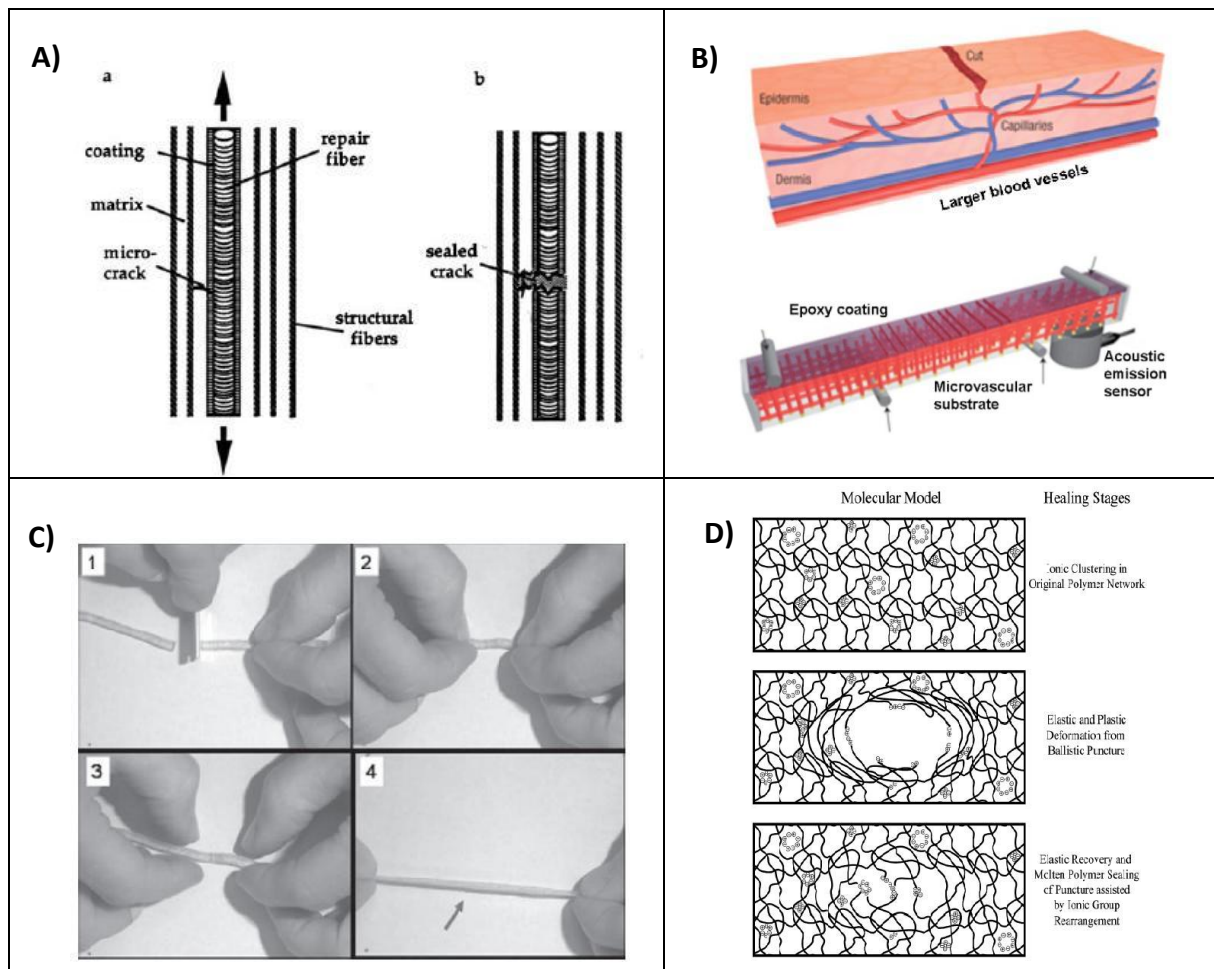
reageert, kan aangepast worden met een verschillend aantal vezels maar ook de verdeling in het materiaal en de concentratie van het helingproduct speelt een grote rol.^[3]

Microvasculaire netwerken (zie Figuur II-3B)^[4]

Verder bouwend op de holle vezels techniek en de microcapsules aanpak (zie II.1.3.2) heeft men geprobeerd een systeem te ontwikkelen geïnspireerd door de natuur. Sottos *et al.*^[4] haalden de inspiratie voor hun microvasculair systeem bij het menselijk lichaam. Het bloedvatenstelsel is verspreid over de huid en kan kleine schade herstellen en dit veelvuldig na elkaar. Sottos *et al.* synthetiseerden een matrix die een kanalenetwerk, gevuld met helingproduct, bevat. Wanneer er schade optreedt, vloeit het helingproduct naar de beschadiging via kanalen. Het helend product komt in contact met de katalysator die zich in de matrix bevindt en start de reactie. Door de kanalen zal er steeds voldoende helingproduct aangevoerd kunnen worden voor herstel, zelfs al gebeurt de schade op eenzelfde plaats.

Supramoleculaire bindingen (zie Figuur II-3C)^[5]

Supramoleculaire bindingen, zoals waterstofbindingen en metaal-ligand bindingen zijn reversibel en dit kan een zeer handig systeem zijn om polymeren zichzelf te laten herstellen. Het meest bekende voorbeeld hiervan werd ontwikkeld door Leibler *et al.*^[5] Het ontwikkelde elastomeer maakt gebruik van waterstofbindingen. De waterstofbindingen kunnen verbroken worden – zie Figuur II-3C.1. Wanneer de fragmenten onder druk bij elkaar gebracht worden – zie Figuur II-3C.2 – zullen de waterstofbruggen zich opnieuw vormen. Na een tijd wordt deze druk opgeheven – zie Figuur II-3C.3. Deze tijd moet voldoende lang zijn om de waterstofbruggen de tijd te geven zichzelf te herstellen. Hierna zal het materiaal terug zijn oorspronkelijke eigenschappen hebben – zie Figuur II-3C.4. Dit product is intussen commercieel onder de naam ReverlinkTM (bedrijf Arkema®).^[14]



Figuur II-3: Overzicht van verschillende autonome systemen: A) principe van zelfherstellende holle glasvezels waar bij scheurvorming een mobiele fase vrijkomt die voor de zelfheling zorgt^[3], B) Microvasculaire netwerken die voor meerdere helingprocessen gebruikt kunnen worden^[4], C) Voorbeeld van polymeer gebaseerd op supramoleculaire bindingen, eerst worden de waterstofbruggen verbroken (1), deze worden opnieuw samengebracht onder lichte druk voor een bepaalde tijd (2), hierna wordt de druk weggenomen (3) waarna het materiaal terug zijn oorspronkelijk eigenschappen heeft (4)^[5] en D) Theoretisch herstelmechanisme van ionomeren waarbij door de warmteontwikkeling bij impact en het bevatten van ionaire groepen het zelfherstel kan plaatsvinden.^[6]

Ionomeren (zie Figuur II-3D)^[6]

Ionomeren zijn thermoplastische ionische polymeren, die bestaan uit een polymeerruggengraat met daarop carboxylzuur groepen die geneutraliseerd zijn (met metalen of quaternaire ammonium zouten). Deze polymeren kunnen gemakkelijk uit commercieel verkrijgbare producten geproduceerd worden en hebben unieke eigenschappen. Wanneer dit materiaal na een impact zichzelf wil herstellen, zal het gebruik maken van de ontstane warmte van de impact en de ionische groepen die het bevat. De warmte die ontstaan is, zal gebruikt worden om het materiaal terug plastisch te maken (en dus een mobiele fase te creëren). Door deze vorming van een mobiele fase, zullen de ionische groepen elkaar terugvinden en reageren. Zo zullen de oorspronkelijke eigenschappen opnieuw bekomen worden.^[6]

II.1.3.3 Niet-Autonome systemen

Niet-autonome systemen – zie Figuur II-4^[15-18] – hebben dus nood aan een externe stimulus om het herstelproces op gang te brengen. Deze stimulus kan van verschillende oorsprong zijn, een kort overzicht:

Thermische stimulus (zie Figuur II-4A – aangepast van ^[15])

Hierbij zal een chemische reactie plaatsvinden bij de verandering van temperatuur. Het meest gebruikte voorbeeld hierbij is het gebruik van de (reversibele) Diels-Alder reactie, voor het eerst toegepast door Chen *et al.*^[15] in 2002, gebruik makend van furan en maleïmidecomponenten. Na beschadiging kan men het materiaal opwarmen zodat de retro-Diels-Alder reactie zal plaatsvinden. Hierbij bekomt men terug de oorspronkelijke monomeren, die bij afkoeling kunnen reageren (via Diels-Alder reactie) tot het gewenste materiaal.

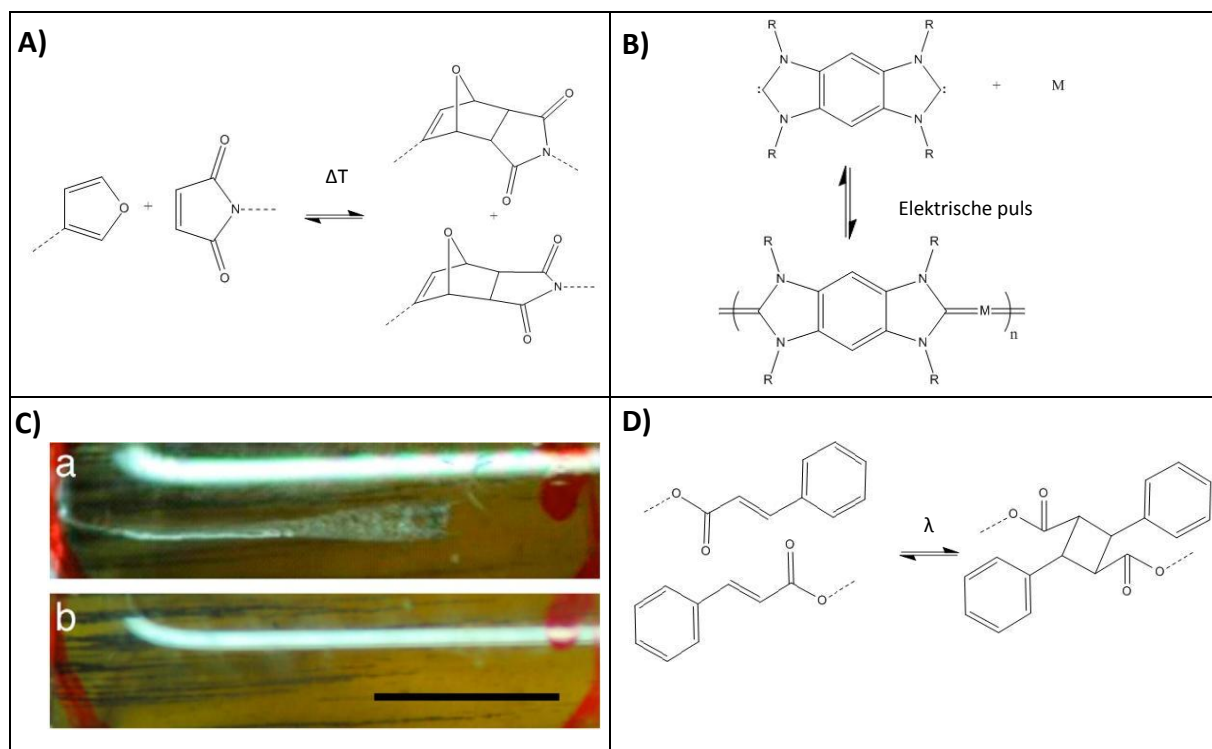
Elektrische stimulus (zie Figuur II-4B – aangepast van ^[16])

Hierbij zal men een geleidingscomponent in de polymeermatrix inbouwen die sterk kan opwarmen bij een elektrische puls. Wanneer er dan een scheur gevormd wordt, zullen de mogelijkheden waarlangs de elektronen kunnen passeren, sterk verminderen. Hierdoor zal er een weerstandverhoging plaatsvinden. Bij constante stroom zal er warmte geproduceerd worden bij de bron van de weerstand, de scheur. Deze warmte kan dan een ingebouwd helingmechanisme initiëren. Dit systeem heeft als extra voordeel dat, door een elektronisch *feedback* mechanisme, ook detectie kan plaatsvinden van nauwelijks zichtbare schade.^[16] Als geleidingscomponent kan men gebruik maken van koolstofvezels, ‘*shape-memory*’ legeringen of zelfs organometaal polymeren.^[19-25]

Elektromagnetische stimulus (zie Figuur II-4C ^[17])

Als alternatief voor de geleidingsmaterialen, die elektrische contacten nodig hebben voor het herstelproces, kan men ook gebruik maken van magnetische componenten. Vooral in de biomedische wereld wordt hier onderzoek naar gevoerd. Het grootste deel van het onderzoek spitst zich toe op ijzervloeistoffen in de vorm van nanopartikels. Schmide *et al.*^[17] ontwikkelde een ‘*shape-memory*’ polymeernetwerk dat geactiveerd kan worden door een extern magnetisch veld. Hiervoor worden superparamagnetische magnetiet nanopartikels

(Fe₃O₄) geïncorporeerd in het materiaal. Deze zijn in staat om de elektromagnetische energie om te zetten in warmte door relaxatieprocessen. Deze warmte kan dan gebruikt worden om de mobiele fase te creëren die nodig is voor het zelfherstel.



Figuur II-4: Overzicht voorbeelden van niet-autonome systemen: A) thermische stimulus – na beschadiging vindt bij opwarming de Retro-Diels-Alder reactie plaats waarbij de uitgangsp producten bekomen worden. Bij afkoeling zullen deze producten opnieuw reageren via de Diels-Alder reactie om het gewenste materiaal te bekomen (aangepast van ^[15]), B) Systeem gebaseerd op transitie metaal waarbij een elektrische puls als initiator van de helingreactie zal optreden (aangepast van ^[16]), C) elektromagnetische stimulus – DCPD polymeer met ferriet deeltjes [a] scheur ontstaat, b) heling door elektromagnetische puls^[17] en D) fotostimulus – [2 + 2] cyclo-additie van cinnamoyl groepen (aangepast van ^[18])

Fotostimulus (zie Figuur II-4D- aangepast van ^[18])

Hierbij zal men zoeken naar reacties die plaats kunnen vinden door middel van bestraling met licht bij een bepaalde golflengte. Hierbij kijkt men vooral naar reversibele cycloaddities, met als meest onderzocht systeem coumarine.^[26] Maar als reversibel systeem is hier eigenlijk nog maar een enkele studie over verschenen. Chung *et al.* incorporeerden cinnamoyl groepen in een polymeer, waarmee men door fotostimulus zelfheling kon initiëren.^[18] Hierbij zal bij bestraling de dubbele binding radicalen produceren die kunnen reageren met radicalen van een andere cinnamoyl groep. Zo zal een cyclobutaan ring ontstaan die zorgt voor de connectie met andere monomeren. Bij beschadiging zal de cyclobutaan ring terug openen, aangezien dit door de hoge ringspanning geen optimale structuur is. Bij het uiteenvallen zullen terug de oorspronkelijke cinnamoyl groepen bekomen worden.

II.1.4 Microcapsules

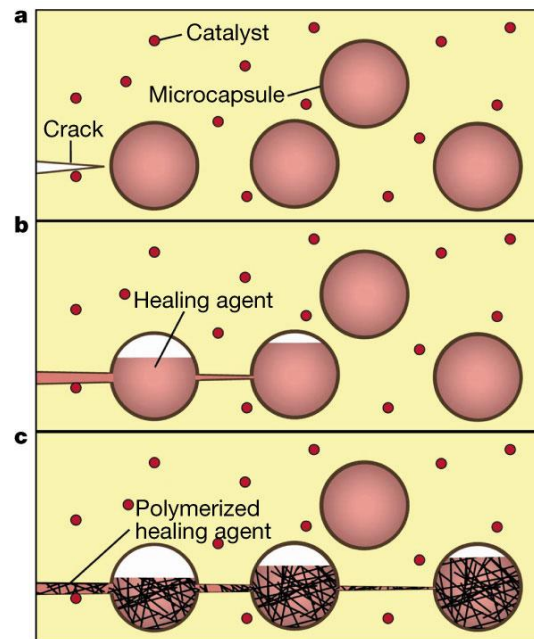
Het meest bestudeerde en gebruikte systeem is dat van de microcapsules. Daar in dit eindwerk ook gewerkt wordt in functie van het gebruik van microcapsules, zal hier een overzicht worden gegeven van de verschillende aspecten in verband met dit specifieke autonoom systeem.

II.1.4.1 Principe

In 2001 ontwikkelden White en Sottos het principe van zelfherstel met behulp van microcapsules, die een helingproduct bevatten.^[2] Als monomeer werd gebruik gemaakt van dicyclopentadien, als katalysator werd voor een ruthenium katalysator gekozen die gemengd werd met de matrix. Wanneer het dicyclopentadien vrijkomt zal dit, door middel van de aanwezige katalysator, polymeriseren en de ontstane scheur dichtten. (Zie Figuur II-5^[2]). Voor een gedetailleerde bespreking van de methode van White en Sottos wordt verwezen naar II.1.5.2.

In Figuur II-5^[2] is het algemene principe van heling via microcapsules weergegeven. Eerst ontstaat er dus een scheur in de matrix wanneer er schade optreedt (Figuur II-5.a). De scheur zal op een bepaald ogenblik de microcapsules scheuren waardoor het helingproduct vrijkomt. Door capillaire krachten zal de vloeistof in de volledige scheur gezogen worden. (Figuur II-5.b) Het helingproduct zal in contact komen met de katalysator die aanwezig is in de matrix en zo de polymerisatiereactie op gang brengen om uiteindelijk de scheur te dichtten. (Figuur II-5.c).

De uiteindelijke helingefficiëntie zal afhangen van verschillende zaken: 1) de stabiliteit van het ingecapsuleerde monomeer in afwezigheid van de katalysator bij verschillende omstandigheden, 2) de kinetiek van de polymerisatie, 3) de adhesie van het nieuwe polymeer aan de matrix en 4) de chemische compatibiliteit van de katalysator met de matrix.^[16]



Figuur II-5: Autonomo helingsproces gebaseerd op het systeem van microcapsules. a) Scheur ontstaat in de matrix, b) scheur breekt microcapsules, helingproduct komt vrij en stroomt in de scheur en c) helingproduct komt in aanraking met katalysator die aanwezig is in de matrix en polymeriseert, hierdoor wordt de scheur opgevuld.^[2]

II.1.4.2 Synthese van microcapsules

Voor de productie van microcapsules zijn verschillende technieken mogelijk. De keuze voor een techniek hangt af van de efficiëntie die nodig is maar ook van het te encapsuleren product. Ruwweg kunnen deze technieken opgedeeld worden in drie categorieën: chemische methoden, fysisch-chemische methoden en fysisch-mechanische methoden.^[27]

Tabel II-3: Overzicht van verschillende technieken voor micro-encapsulatie.^[27]

Chemische processen	Fysisch-chemische processen	Fysisch-mechanische processen
Grensvlakpolymerisatie	Coacervatie en fasescheiding	Sproeidrogen / stollen
In situ polymerisatie	Sol-gel encapsulatie	'Fluid bed' coating
Polycondensatie	Superkritische CO ₂ geassisteerde micro-encapsulatie	Pan coating
		Solvent evaporatie

In dit project wordt gebruik gemaakt van chemische processen en meer bepaald van polycondensatie. In wat volgt zal dit verder worden toegelicht.

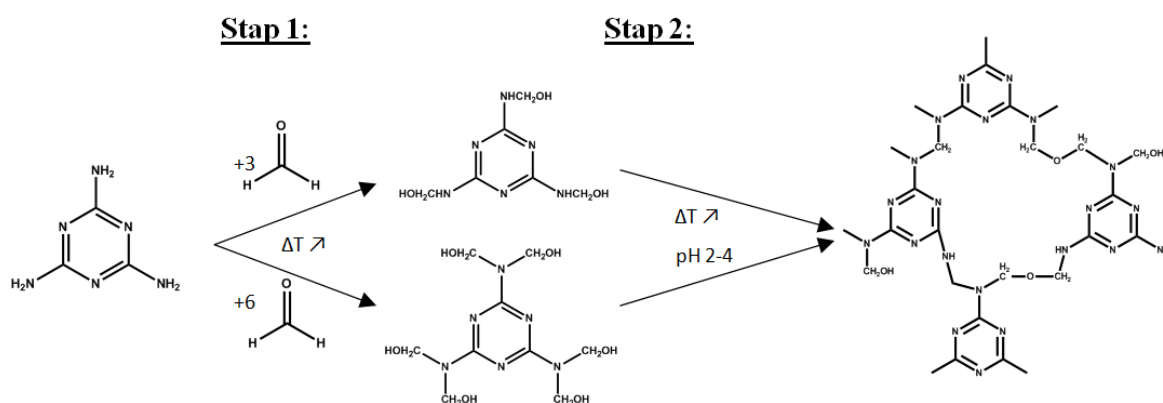
II.1.4.3 Microcapsules in zelfhelende materialen

Microcapsules voor gebruik in zelfhelende materialen kunnen uit verschillende materialen bestaan. Tot nu toe gebruikt men voor de synthese van microcapsules: urea-formaldehyde (UF)^[28], melamine-formaldehyde (MF)^[29], polyurethaan (PU)^[30], nylon^[31] of polyurea^[32] als materiaal voor de wand van de microcapsules. In zelfhelende materialen ligt de nadruk op de drie eerst vermelde materialen. De meeste onderzoeksgroepen, bezig met synthese van microcapsules, maken gebruik van MF. De stabiliteit en mechanische eigenschappen voor dit soort microcapsules is beter in vergelijking met zowel UF als PU capsules.^[33]

Melamine-Formaldehyde

Polycondensatiereactie

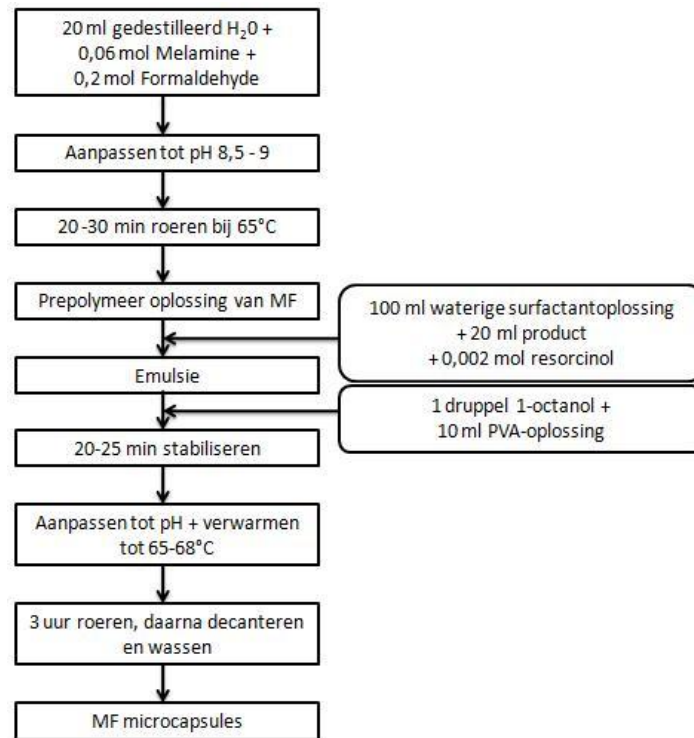
De reactie tussen melamine en formaldehyde is een polycondensatiereactie met MF prepolymeer als resultaat.^[33-34] Deze polycondensatie gebeurt in twee stappen (zie Figuur II-6 – aangepast van^[34]). Melamine kan bij verwarmen met drie of zes formaldehyde eenheden reageren. Dit levert respectievelijk trimethylolmelamine en hexamethylolmelamine op. Deze melaminestructuren reageren dan in een tweede stap, bij verder verwarmen en verlagen van de pH, met elkaar om een prepolymeer te bekomen. Vanuit dit prepolymeer kunnen dan de microcapsules gefabriceerd worden.



Figuur II-6: Polycondensatie van melamine en formaldehyde in twee stappen. **Stap 1:** reactie tussen melamine en drie of zes formaldehyde eenheden met vorming van respectievelijk trimethylolmelamine en hexamethylolmelamine. **Stap 2:** reactie tussen trimethylolmelamine en hexamethylolmelamine bij verwarming en verlaging van pH om Melamine – Formaldehyde (MF) prepolymeer te bekomen (aangepast van^[34]).

Productie van de microcapsules

De reactieweg beschreven in Figuur II-6 (aangepast van ^[34]) is de algemene condensatiereactie. Voor een voorbeeld van reactieprocedure voor de productie van microcapsules wordt verwezen naar Figuur II-7 (aangepast van ^[34]). Hierbij is belangrijk te vermelden dat de controle van pH van cruciaal belang is voor de ontwikkeling van de capsules. Indien de pH te veel verschilt van de opgegeven waarden, zullen de capsules niet homogeen zijn en niet de benodigde karakteristieken vertonen.



Figuur II-7: Voorbeeld van een productieproces voor Melamine-Formaldehyde (MF) microcapsules (aangepast van ^[34]).

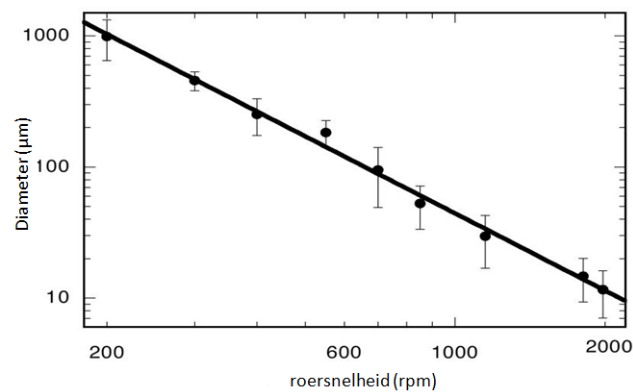
Eerst wordt een hoeveelheid gedestilleerd water gemengd met melamine en formaldehyde in de vereiste 1:3 verhouding voor de polycondensatiereactie. De pH van de oplossing wordt aangepast tot 8,5-9 door toevoeging van Na_2CO_3 (waterige oplossing) en dit om de ideale omstandigheden te creëren voor de synthese van het prepolymeer. Nu kan er traag verwarmd worden en dan geroerd worden bij deze temperatuur voor 20-30 min. Het resultaat zal het MF prepolymeer zijn (zie Figuur II-7).

Bij deze oplossing wordt dan een waterige surfactantoplossing gemengd samen met het product dat moet geëncapsuleerd worden en een hoeveelheid resorcinol om een emulsie te vormen. Deze emulsie moet even kort stabiliseren vooraleer men 1-octanol toevoegt (om

belvorming te elimineren) en een polyvinylalcohol (PVA) - oplossing (dit ter bescherming van de gevormde capsules). Deze emulsie laat men even stabiliseren. De pH moet opnieuw aangepast worden, dit keer zal men waterige HCl-oplossing gebruiken om de pH omlaag te brengen, ondertussen wordt het mengsel traag verwarmd. Bij deze temperatuur moet het mengsel nog voor drie uur roeren.

Na deze drie uur is de reactie beëindigd. De *slurry* van microcapsules kan nu gedecanteerd en gewassen worden met water om eventueel niet geëncapsuleerd product te verwijderen. Het gewassen resultaat laat men nog 24 uur drogen aan de lucht waarna de microcapsules bekomen worden die klaar voor gebruik zijn.

De keuze van de grootte van de diameter is volledig afhankelijk van de roersnelheid – zie Figuur II-8^[35]: een hogere roersnelheid leidt tot kleinere capsules. De diametergrootte die kan bekomen worden, is tussen 10 en 1000 μm .



Figuur II-8: Gemiddelde diameter vs. roersnelheid bij productie van microcapsules. Bij hogere roersnelheid zal een kleinere diameter van de capsules bekomen worden.^[35]

Urea-Formaldehyde

Deze capsules worden nog steeds gebruikt in het werk van White *et al.* omdat deze capsules zorgen voor een uitstekende binding met de matrix, een goede afscherming van het monomeer van de omgeving en het feit dat het monomeer met een bijna ideale snelheid uit de capsules komt en in de scheur loopt, wanneer de capsules gebroken worden. White *et al.* blijft vasthouden aan deze capsules, terwijl er toch een algemene trend ontstaat om meer melamine-formaldehyde (MF) capsules te gebruiken, als gevolg van betere mechanische

eigenschappen^[36] en een grotere stabiliteit tegen water. Dit maakt de productie van MF capsules eenvoudiger dan deze van UF.

Polyurethaan

Polyurethaan microcapsules zijn zeer stevig, wat een voordeel kan bieden tijdens de synthese van de matrix. Net doordat deze capsules zo stevig zijn, kan dit ook een nadeel zijn. Bij schade moeten ze ook kunnen scheuren, wat soms problematisch kan zijn. Het systeem werd al toegepast voor de encapsulatie van isocyanaten.^[37]

II.1.5 Chemische strategieën voor microcapsule-gebaseerde systemen

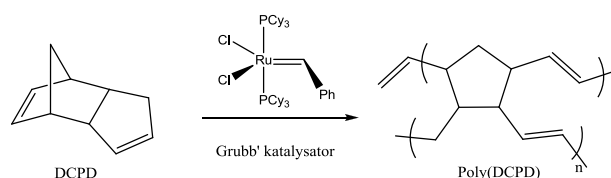
II.1.5.1 Inleiding

In de loop der jaren werden vele systemen getest voor het gebruik in microcapsules. Hoe succesvol deze zijn hangt af van hoe goed deze systemen presteren op verschillende vlakken. De efficiëntie van de chemische reacties spreekt voor zich: hoe efficiënter de reactie, hoe efficiënter ook het helingproces zal zijn. Maar ook de kostprijs is van groot belang. Een goedkoop materiaal met een zeer duur helingsysteem is niet opportuun. Voor industriële partners is het van groot belang dat de capsules relatief eenvoudig te incorporeren zijn in bestaande materialen, liefst met een minimale aanpassing aan de gebruikte processen. Voor het gebruik in het dagdagelijkse leven mag ook de toxiciteit van de (eind)producten niet uit het oog verloren worden. En als laatste maar zeker niet minst belangrijkste zal de compatibiliteit tussen het origineel en herstelde materiaal zo hoog mogelijk moeten zijn. De vooruitgang die gemaakt is, zal dan ook steeds in functie zijn van één of meerdere van deze parameters. Een overzicht van de *state-of-the-art* wordt gegeven in II.1.5.2.

II.1.5.2 *State-of-the-art*

Dicyclopentadien / Grubbs' katalysator

Het pionierswerk beschreven door White *et al.*^[2] bestond uit een dicyclopentadien (DCPD) (gekozen voor zijn goedkope kostprijs, gemakkelijke beschikbaarheid, lange houdbaarheid en snelle polymerisatie) en de eerste generatie Grubbs' katalysator, bis(tricyclohexylfosfine)benzylideen ruthenium(IV) dichloride, die door de aanwezigheid van ruthenium echter zeer duur en giftig is. Deze katalysator heeft reeds zijn nut bewezen voor zijn werking bij metathese reacties waar het een hoge activiteit toont terwijl het zeer tolerant is voor veel andere functionele groepen.



Figuur II-9: Zelfherstellend systeem gebaseerd op de Ring Opening Metathese Polymerisatie (ROMP) van dicyclopentadien (DCPD) met behulp van de 1^e generatie Grubbs' katalysator zoals beschreven door White *et al.*^[2]

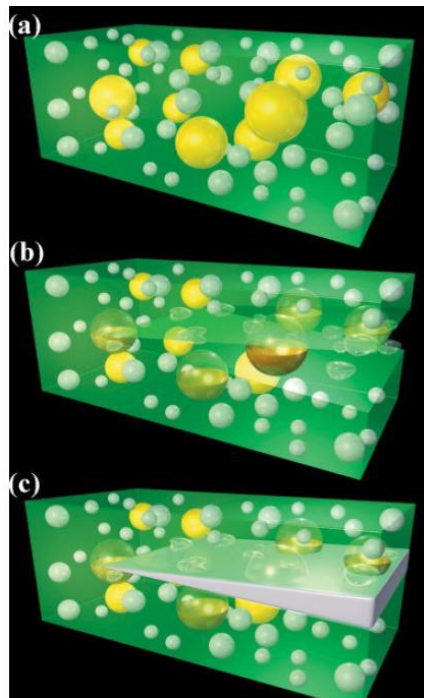
White *et al.* encapsuleerden het DCPD, terwijl de Grubbs' katalysator aanwezig was in de matrix. Bij het breken van de capsules kwam het DCPD vrij en door contact met de katalysator trad er een Ring Opening Metathese Polymerisatie (ROMP) op (Zie Figuur II-9^[2]). Er zijn natuurlijk nog andere manieren waarop deze componenten geïncorporeerd kunnen worden in de matrix en ook andere monomeren kunnen gebruikt worden. Dit werd reeds door White *et al.* onderzocht.

Door het gebruik van de dure en giftige Grubbs' katalysator, waarvan de katalytische activiteit afneemt door oxidatie, was dit geen ideaal systeem, dus al gauw ontstonden er varianten op het principe.

PDMS / Tin katalysator

In 2006 ontwikkelden Cho *et al.* een verbetering op het gebied van toxiciteit en kostprijs waarbij polydimethylsiloxaan gebruikt werd als monomeer gekatalyseerd door een organotin component.^[38] De polycondensatie die plaatsvindt tussen de hydroxy-eindgroepen van de siloxanen en de alkoksiloxanen is zeer efficiënt en gaat zeer makkelijk door in water (wat met het originele systeem niet ging).

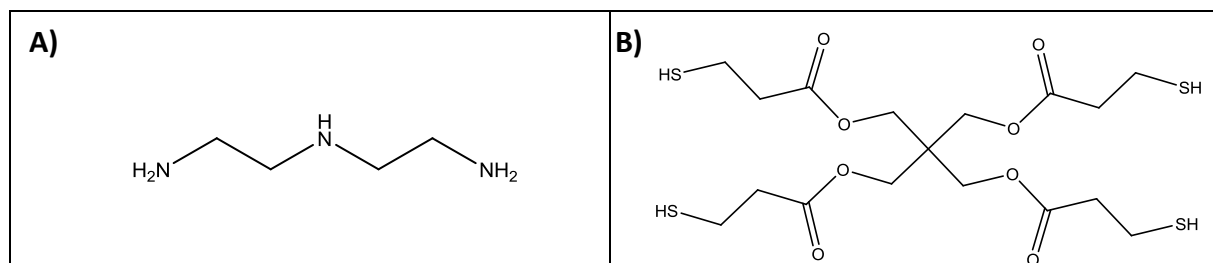
Het herstelproces is hetzelfde als voor het originele systeem van White *et al.*, enkel is de gebruikte chemie iets voordeliger op volgende parameters. Het kan doorgaan in water, bij hogere temperaturen (>100°C) en de gebruikte componenten zijn gemakkelijk commercieel verkrijgbaar en relatief goedkoop.^[16] Het grootste voordeel is dat het helingproduct direct kan gemengd worden met de polymeermatrix. Er treedt fasescheiding op waardoor er een gelijkmatige verdeling zal ontstaan van het product. Nadelen van dit systeem zijn de (zeer) lage helingefficiëntie en de niet optimale compatibiliteit met de matrix.



Figuur II-10: Schematische voorstelling van het zelfheling proces. a) zelfhelend composiet materiaal bestaande uit geëncapsuleerde tin katalysator (geel) en fase gescheiden helingproduct (polydiëthylsiloxaan) druppels (wit) gedispergeerd in de matrix (groen), b) propagerende scheur in de matrix die de katalysator en polydimethylsiloxaan vrijstelt in de scheur, c) herstelde scheur door het gepolymeriseerde PDMS.^[38]

Epoxy / vernetter systeem

Nog een ander systeem bevat een geëncapsuleerde epoxycomponent, door de gelijkaardigheid van matrix en geëncapsuleerd materiaal is een goede adhesie met de polymere matrix verzekerd. In plaats van een katalysator wordt nu een vernetter geïncorporeerd in de matrix om de reactie te laten doorgaan. Er zijn verschillende vernetters gebruikt om dit te bereiken. In 2007 bedacht Yin *et al.*^[39] dit mechanisme, waarbij er een goed bestudeerd imidazool-metaal complex gebruikt werd als vernetter. Later werd een epoxy/amine systeem geprobeerd maar door de moeilijke encapsulatie van amines werd deze route al snel achterwege gelaten. Uiteindelijk kwamen Zhang *et al.* met een polythiol als vernetter^[33], dit omdat de encapsulatie van thiolen eenvoudiger bleek dan deze van amines. Als bijkomend voordeel kon de vernetting veel sneller gebeuren en dit bij kamertemperatuur. Het systeem is nog niet uitgebreid onderzocht door andere groepen maar toont toch al enkele duidelijk voordelen zoals zijn zeer goede adhesie met de matrix en het feit dat bij breken van de capsules een film gevormd wordt die de scheur overal gelijk bedekt. Al bij al biedt dit systeem een mogelijke oplossing voor materialen die uniform moeten blijven zowel voor als na heling.

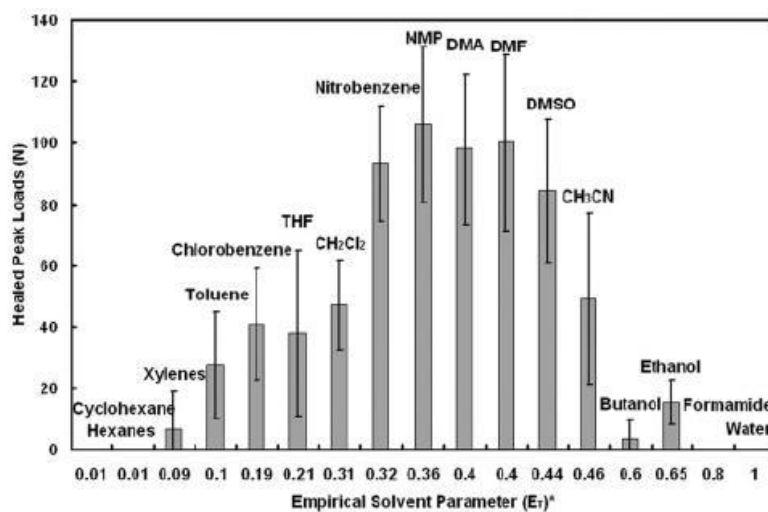


Figuur II-11. Voorbeelden van vernetters gebruikt in het epoxy vernetter systeem. A) Diëthyleentriamine (DETA) als amine en B) pentaërythritoltetrakis(3-mercaptopropionaat) als polythiol

Solvent encapsulatie

Zoals aangetoond door Wool *et al.* in 1981 bestaat het helingsproces met solventen uit 5 niveaus: 1) oppervlakte herstructurering, 2) oppervlakte contact, 3) bevochtigen, 4) diffusie en 5) willekeurige verstrengeling.^[40] Rekening houdend met dit systeem stelde Lin *et al.* dat solventen konden assisteren in het helingsproces.^[41] Het solvent kan immers zorgen voor een mobiele fase die nodig is voor het zelfheling proces. Pas 15 jaar later werd dit systeem dan ook werkelijk toegepast in microcapsules voor het herstel van polymeren bij opgelopen schade. Caruso *et al.*^[42] screenen verschillende solventen op hun efficiëntie bij heling, eerst door manuele injectie en later door encapsulatie. Hieruit kon afgeleid worden dat heling

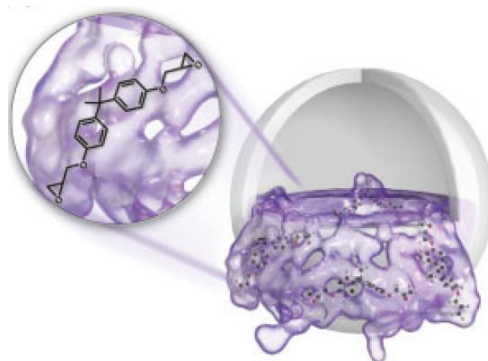
gerelateerd kan worden met polariteit. De polair, aprotische solventen (nitrobenzeen, dimethylformamide...) toonden de grootste helingefficiëntie. Doordat de epoxymatrix een groot aantal vrije hydroxylgroepen bevat, zal het gemakkelijk waterstofbruggen vormen. De polaire, aprotische solventen zijn goede waterstofbrug acceptoren, wat voor een sterke interactie kan zorgen. Dit mechanisme bleek niet eenvoudig te zijn, vooral naar encapsulatie van solventen. Enkel chloorbenzeen en enkele andere konden voorlopig succesvol worden geëncapsuleerd maar Caruso *et al.* blijven hierop verder onderzoek verrichten met encapsulatie van milieuvriendelijke solventen zoals fenylacetaat en ethylfenylacetaat.^[43]



Figuur II-12: Samenvatting van de helingstesten voor verschillende solventen. De polair, aprotische solventen (nitrobenzeen, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), dimethylacetamide (DMA) en dimethylformamide (DMF)) tonen de grootste helingefficiëntie.^[30]

Epoxide-solvent vernetting

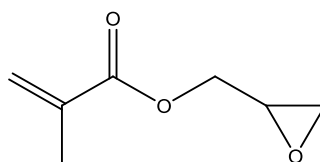
In 2008 verbeterden Caruso *et al.* het principe van solvent encapsulatie door samen met een solvent ook een reagens te encapsuleren. Hierbij werd een epoxide-monomeer gebruikt, dat adhesie met de matrix verzekerde. Door deze combinatie van twee systemen kon men de voordelen van solvent encapsulatie gebruiken en dit met extra *crosslinking*. Indien de juiste concentratie van het monomeer gebruikt wordt, kan hier een helingefficiëntie bereikt worden van 100%. Een afwijkende concentratie kan dan weer voor een zeer lage helingefficiëntie zorgen, wat dit mechanisme zeer moeilijk maakt in gebruik. Door deze eigenschap en de toxiciteit van het gebruikte solvent (chloorbenzeen) is dit geen ideale oplossing voor de zelfhelende capsules maar wel een stap in de goede richting.^[43]



Figuur II-13: 3D beeld van de gescheurde microcapsule die helingproduct vrijgeeft. De vloeistof bestaat uit een epoxide monomeer en solvent.^[31]

Glycidyl Methacrylaat capsules

Recent publiceerden Zhang *et al.* een variant op het voorgaande systeem waarbij in dit geval glycidyl methacrylaat (GMA) zowel de rol van solvent als monomeer vertolkt.^[7] GMA is niet toxisch en een laag viskeuze vloeistof bij kamertemperatuur (kookpunt: 189°C).

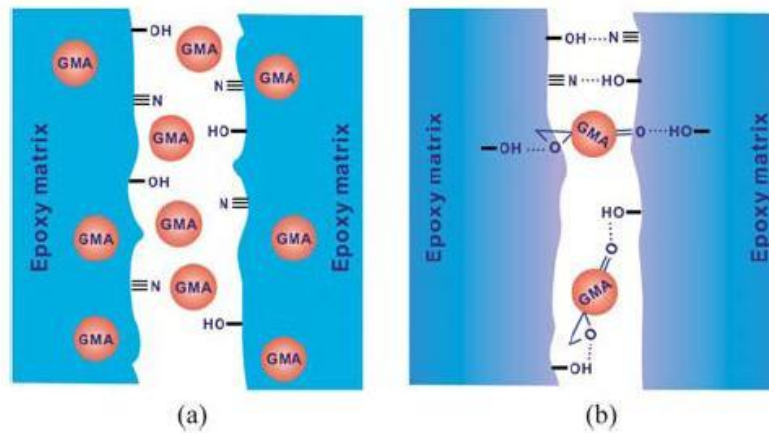


Figuur II-14: Structuur van Glycidyl Methacrylaat (GMA)

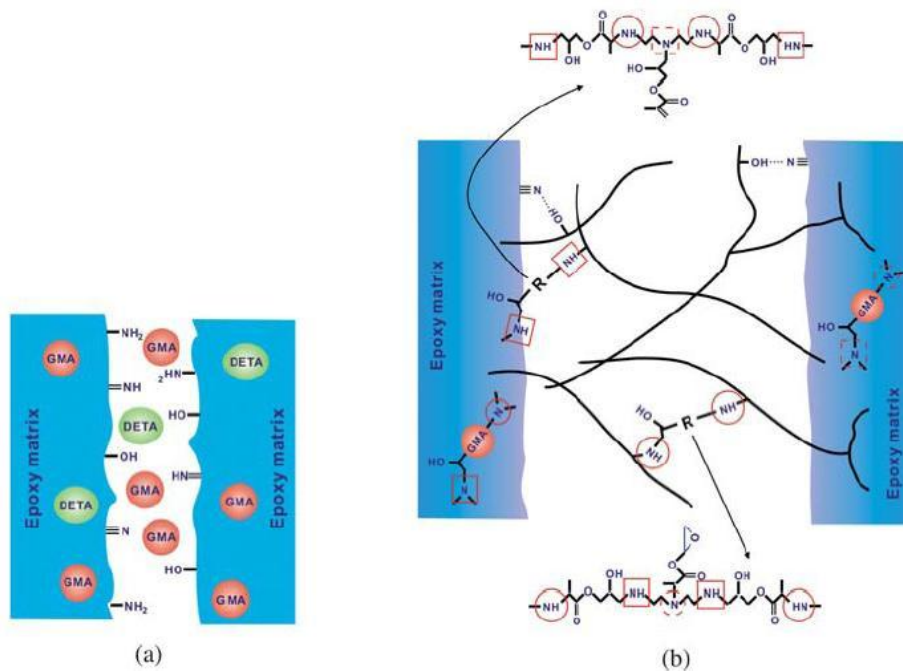
De molecule heeft twee verschillende reactieve groepen (dubbele binding en epoxide groep) waardoor er bij het vrijkomen van het GMA twee reacties kunnen plaatsvinden (ringopening en nucleofiele additie zal plaatsvinden met het aanwezig amine in de matrix) die de schade kunnen herstellen. Deze reacties worden eveneens door waterstofbrugvorming versterkt. Tussen GMA en de functionele groepen uit de matrix (hydroxylgroepen en tertiaire amines) worden waterstofbruggen gevormd. Door het solventeffect, zullen de reagerende groepen dicht met elkaar in contact komen, waardoor de reactie wordt gestimuleerd (zie Figuur II-15^[7]).

Verder onderzoek leverde op dat een overmaat diëthyleentriamine (DETA – tijdens de synthese van de matrix) voor verbeterde heling kan zorgen. Hierbij zullen door de overmaat niet enkel tertiaire maar ook primaire en secundaire amines aanwezig zijn, meer bepaald op het oppervlak van de matrix. Wanneer GMA dan uit de capsules vrijgesteld wordt, zal het, eens gediffundeerd tot in de matrix, de overmaat DETA transporteren naar verschillende plaatsen in de breuk. Door de aanwezigheid van primaire en secundaire amines zullen nu, naast waterstofbruggen, ook nog covalente bindingen gevormd worden tussen het oppervlak

van de breuk en GMA. Dit levert uiteindelijk een nog steviger netwerk op (zie Figuur II-16^[7]).



Figuur II-15: Schematische voorstelling van de heling door middel van GMA capsules. De gebruikte matrix is hier volledig vernet bij een stoichiometrische gewichtsverhouding van epoxy en DETA (hierdoor zullen enkel hydroxylgroepen en tertiaire amines aan het beschadigde oppervlak zitten). a) distributie van het vrijgekomen GMA in de beschadigde regio, b) waterstofbruggen gevormd tussen de beschadigde oppervlaktes.^[4]

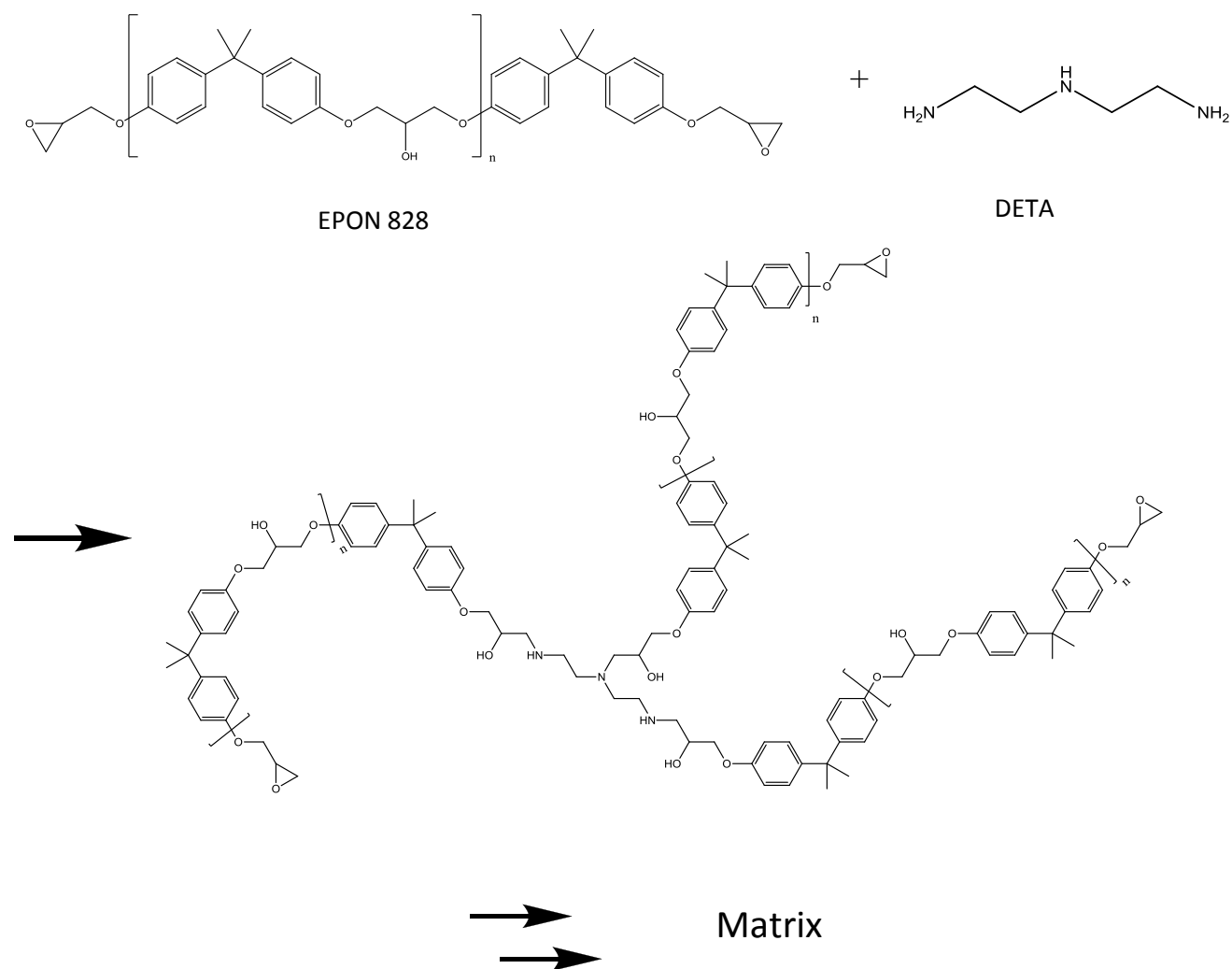


Figuur II-16: Schematische voorstelling van de heling door middel van GMA capsules. De gebruikte matrix is hier vernet met een overmaat DETA. a) distributie van het vrijgekomen GMA en het niet gereageerde DETA in de beschadigde regio, b) covalente bindingen gevormd tussen de beschadigde oppervlaktes. De volle lijnen stellen de moleculaire netwerken voor die gevormd zijn door de reactie van GMA en amines. De secundaire en tertiaire amines van de nieuw gevormde verbindingen komen van de ringopening tussen de amines van DETA en de epoxide groepen van GMA of van de nucleofiele additie van de amines van DETA en de dubbele binding van GMA.^[4]

II.1.6 Epoxymaterialen

II.1.6.1 Synthese

Als matrix waarin de capsules zullen verwerkt worden, is gekozen voor een epoxymatrix. Een epoxy is een thermoset gemaakt van een epoxide-bevattend materiaal en een polyamine vernetter. De meest gebruikte matrix in de literatuur is deze gemaakt met diglycidylether van bisfenol A (EPON 828) en als vernetter DETA (zie Figuur II-17). In dit eindwerk zal ook gewerkt worden met een meer geavanceerde matrix, RIM 135, om een referentie te hebben voor eventueel industrieel gebruik. Deze (commercieel beschikbare) epoxymatrix bezit een lagere viscositeit, wat het gebruiksgemak ten goede komt (vb. voor de fabricatie van grote voorwerpen zoals vliegtuigvleugels of windturbines) en heeft een lagere glastransitietemperatuur (T_g). Door deze lage T_g zal de matrix meer uitharden bij lagere temperatuur.



Figuur II-17: Synthese epoxyharsen met EPON 828 en DETA.

Hiervoor kan er ofwel in stoichiometrische verhouding gewerkt worden ofwel met een overmaat DETA.

Om de stoichiometrische verhouding te bepalen in gewichtsverhouding per 100 gram epoxyharsen wordt formule [II-1] gebruikt^[7]:

$$\frac{\text{Equivalent gewicht van amine}}{\text{Equivalent gewicht van epoxy resin}} \times 100 \quad \text{[II-1]}$$

Hierbij kan men de gewichten bepalen uit formules [II-2,3]:

$$\text{Equivalent gewicht van amine} = \frac{\text{Moleculair gewicht van amine}}{\text{Aantal actieve waterstoffen van amine}} \quad \text{[II-2]}$$

$$\text{Equivalent gewicht van epoxy resin} = \frac{\text{Moleculair gewicht van epoxy resin}}{\text{Aantal epoxy groepen}} \quad \text{[II-3]}$$

Hier werd gewerkt met DETA (103 g/mol) dat vijf actieve waterstoffen bevat en EPON 828 (dit specifieke geval 340 g/mol) dat twee epoxygroepen bevat.

We krijgen dus: ·

$$\text{Equivalent gewicht van amine} = \frac{103}{5} = 20,6 \quad \text{[II-4]}$$

$$\text{Equivalent gewicht van epoxy resin} = \frac{340}{2} = 170 \quad \text{[II-5]}$$

En uiteindelijk een gewichtsverhouding van:

$$\left(\frac{w}{w}\right) = \frac{20,6}{170} \times 100 \approx 12/100 \quad \text{[II-6]}$$

Als er met een overmaat DETA gewerkt wordt, zal deze gewichtsverhouding typisch opgetrokken worden tot 20/100.^[7]

II.1.6.2 Toepassingen van epoxyharsen

De toepassingen voor epoxyharsen zijn onuitputtelijk bv. coatings, lijmen en composietmaterialen (al dan niet met glasvezels versterkt). De chemie achter epoxymaterialen en de vele commercieel beschikbare variaties laten toe om polymeren te ontwikkelen met veel verschillende eigenschappen. Algemeen beschouwt men epoxyharsen als materialen met een goede adhesie, chemische en warmte resistentie, superieure mechanische eigenschappen en zeer goede isolerende werking. Bijna elk van deze eigenschappen kan naar wens aangepast worden.

II.1.7 Toepassingen voor zelfhelende polymeermaterialen

Het toepassingsgebied voor zelfherstellende polymeren is vrijwel eindeloos. Deze (duurdere) kunststoffen zullen de gewone, goedkope bulkpolymeren niet vervangen maar voor bepaalde (structurele) applicaties zal de vraag naar zelfheling waarschijnlijk enkel maar toenemen^[44].

(Commercieel) beschikbare toepassingen:

ReverlinkTM (Arkema[®]): zelfhelend elastomeer dat werkt via waterstofbrugvorming.^[45]

ContisealTM banden (Continental[®]): hoogviskeuze coating, die aangebracht wordt op de binnenkant van (auto)banden. Indien een object het loopvlak van de band doorprijkt, gaat het dichtingmiddel rond het object zitten en eraan vastkleven, zodat er geen lucht kan ontsnappen.^[46]

Infiniti scratch shieldTM (Lexus[®]): coating, gebruikt op autocarosserieën, die werkt via verhoogde mobiliteit van de ketens bij hogere temperatuur.^[47-48]

SupraBTM (Suprapolix[®]): (co)polymeren waarbij de heling gebaseerd is op supramoleculaire bindingen.^[49]

Toekomstige toepassingen:

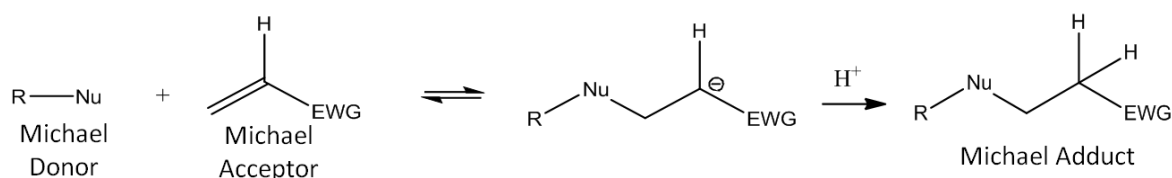
Vooraf op moeilijk bereikbare (gevaarlijke) plaatsen kan men het gebruik van zelfhelende polymeren aanmoedigen. De nood voor inspectie wordt kleiner, de kosten zullen hierdoor verminderen want risicovolle operaties naar de top van bv. windturbines zullen niet meer (of minder) nodig zijn. Maar ook de materialen waar onderhoud voor veel overlast voor de bevolking zorgt, zullen een grote meerwaarde bieden. Ook voor bepaalde nichemarkten zoals de sportindustrie kan er zeker ruimte gevonden worden voor zelfherstellende materialen (zelfherstellende fiets/autoband, krasvrije skilatten, een veiligheidshelm die altijd even sterk blijft...) En als laatste maar zeker niet minst belangrijke de materialen die voor veiligheid zorgen. Bij deze materialen zal door zelfhelende eigenschappen de kans op falen verminderen wat moet leiden tot meer veiligheid op elk gebied.

Concrete voorbeelden zijn: wieken van windturbines, ondergrondse (onderzeese) pijpleidingen, hoogspanningskabels, isolatiemateriaal, waterleidingen, rioleringen, autocarrosserieën, treinstellen, sportmateriaal...^[12]

II.2 Beschrijving van Michael reactie

II.2.1 Inleiding

In deze thesis wordt voor de zelfherstellende reacties gebruik gemaakt van een specifieke Michael reactie. De Michael reactie is een reactie genoemd naar Arthur Michael (1855-1942) die de reactie ontdekte.^[50] De reactie is een additie van een nucleofiel, 'Michael donor', aan een geactiveerd elektrofiel, 'Michael acceptor', die als resultaat een 'Michael adduct' geeft (zie Figuur II-18).



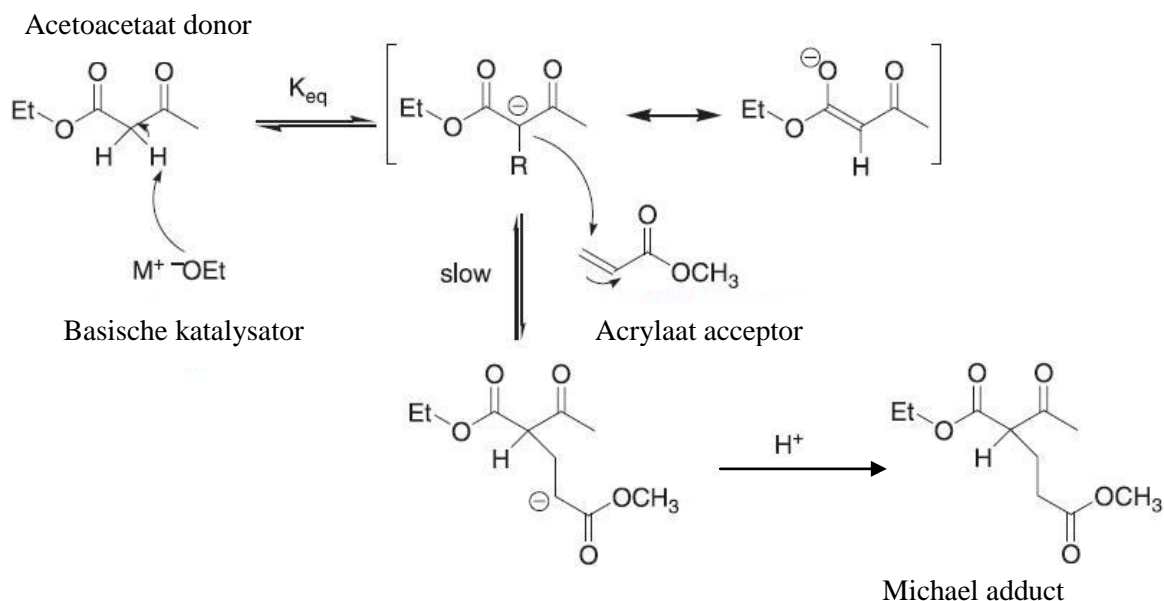
Figuur II-18: Schematische voorstelling van de Michael Additie (Nu = Nucleofiele groep, EWG = Elektron Zuigende Groep). Nucleofiel valt aan de dubbele binding van 1,4 additie. In een tweede stap wordt een proton getransfereerd om het uiteindelijke Michael adduct te krijgen.

Deze reactie gaat door onder zeer milde reactieomstandigheden, heeft een hoge tolerantie voor functionele groepen en korte reactietijden.^[51] Deze voordelen maken dat de reactie voor veel verschillende applicaties toegepast kan worden. Zo wordt de Michael additie ondermeer toegepast bij polymerisaties (stapsgewijze- en kettingpolymerisaties) voor de synthese van lineaire, geënte, hypervertakte, dendritische en netwerk polymeren, maar ook voor post-polymerisatie reacties en het koppelen van biologische en synthetische polymeren. Sinds kort wordt de Michael additie ook toegepast voor biologische applicaties en synthese van vernette polymeren (hydrogels, thermoset harsen, coatings...)^[52] Het werk in deze thesis probeert de gunstige eigenschappen van de Michael additie nu toe te passen in een zelfherstellend materiaal.

II.2.2 Reactiemechanisme

Als voorbeeldreactie voor de Michael additie wordt meestal teruggegrepen naar de base gekatalyseerde reactie tussen ethylacetoacetaat en methylacrylaat (zie Figuur II-19). Deze reactie gebruikt een enolaat anion als donor wat bij de oorspronkelijke Michael reactie het geval was. Reacties waarbij niet-enolaat nucleofielen zoals amines en thiolen gebruikt worden, worden ‘Michael-type’ additiereacties genoemd.

Als acceptor wordt in dit reactiemechanisme gekozen voor een acrylaatfunctie, maar de keuze is veel groter. Voor Michael acceptors is er, door het veelvoud aan elektronzuigende groepen, een enorme mogelijkheid aan moleculen: alkenen, alkynen, maleïmiden...



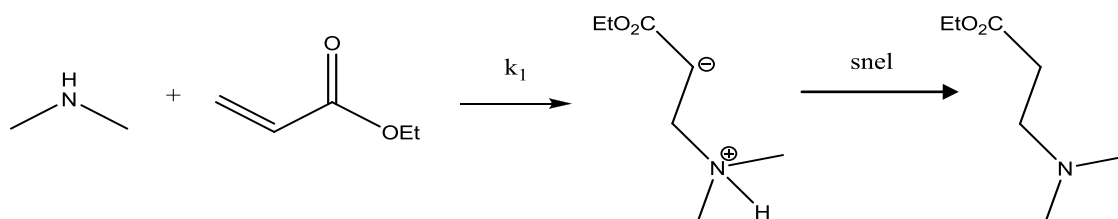
Figuur II-19: Algemeen reactiemechanisme van Michael additie van ethylacetoacetaat waarbij een enolaat anion gevormd wordt door deprotonatie. Dan volgt een 1,4 geconjugeerde additie aan de dubbele binding van het acrylaat. Na protontransfer wordt het product en de oorspronkelijke base bekomen (aangepast van ^[52]).

Elke stap van de reactie is in evenwicht en hangt dus thermodynamisch af van de relatieve sterktes van de base en de donor. De base katalysator deprotoneert ethylacetoacetaat waarbij een enolaat anion gevormd wordt, dat sterk gestabiliseerd is. Dit anion zal dienst doen als Michael donor. Het reageert met de dubbele binding van methylacrylaat in een 1,4-geconjugeerde additie. De carbonylgroep van het acrylaat stabiliseert het gevormde anion totdat via een protontransfer (met de base) het uiteindelijke Michael adduct en de oorspronkelijke base gevormd worden. De voorkeur voor de 1,4-additie ten opzichte van de 1,2-additie ligt in het feit dat de drijvende kracht achter deze stap de vervanging is van een π -binding door een σ -binding, hierdoor is de 1,4-additie enthalpisch bevoordeeld.

De snelheidsbepalende stap is de aanval van het enolaat anion op de geactiveerde dubbele binding. De reactiesnelheid is dus van de eerste orde ten opzichte van het enolaat anion en de acceptor. De concentratie van het enolaat anion hangt af van de sterkte van de base en dus van de evenwichtsconstante van de deprotonatie. De structuur van het acetoacetaat zal dus, samen met de basesterkte, van belang zijn.^[52]

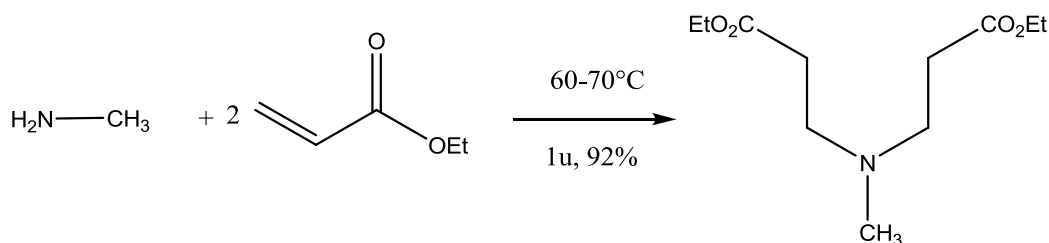
II.2.2.1 Reacties met amines

Wanneer een stikstof-donor gebruikt wordt voor de Michael additie, spreekt men dikwijls over de aza-Michael reactie. Doordat amines zowel nucleofiel als base zijn, is er geen extra katalysator nodig (zie Figuur II-20). Het amine reageert in een eerste snelheidsbepalende stap met ethylacrylaat in een 1,4 conjugatie. In een tweede snelle stap zal door middel van protontransfer het gewenste product bekomen worden.



Figuur II-20: Aza-Michael reactie van dimethylamine en ethylacrylaat. Dimethylamine reageert in een 1,4- conjugatie met de dubbele binding van het acrylaat. In een tweede stap zal door middel van een protontransfer de neutrale, gewenste molecule bekomen worden.

Primaire amines kunnen reageren met twee equivalenten van de acceptor, om zo tertiaire amines te vormen (zie Figuur II-21). Dit kan in sommige gevallen de kinetiek beïnvloeden, zeker als de concentratie van het secundaire amine te hoog wordt.^[52] In de aza-Michael reactie zullen de secundaire amines meer nucleofiel zijn dan de primaire en dus ook meer reactief.^[53]



Figuur II-21: Aza-Michael reactie met primaire amine. Methylamine zal, in 1,4 conjugatie, reageren met twee equivalenten van ethylacrylaat om zo een tertiair amine te vormen.

Voor gebruik in zelfherstellende materialen zouden de reacties best ook snel zijn. Dit is het geval voor de Michael reactie en zeker voor de aza-Michael reactie.

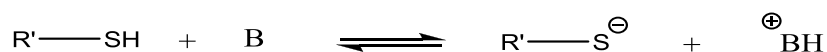
II.2.2.2 Reacties met thiolen

Thiolen kunnen ook gebruikt worden als donors in de Michael reactie. De meeste opmerkingen vermeld voor de amines, in II.2.2.1, gelden ook voor deze reacties. Er kan enkel nog toegevoegd worden dat thiolen in het algemeen nucleofieler zijn dan amines, er is dan

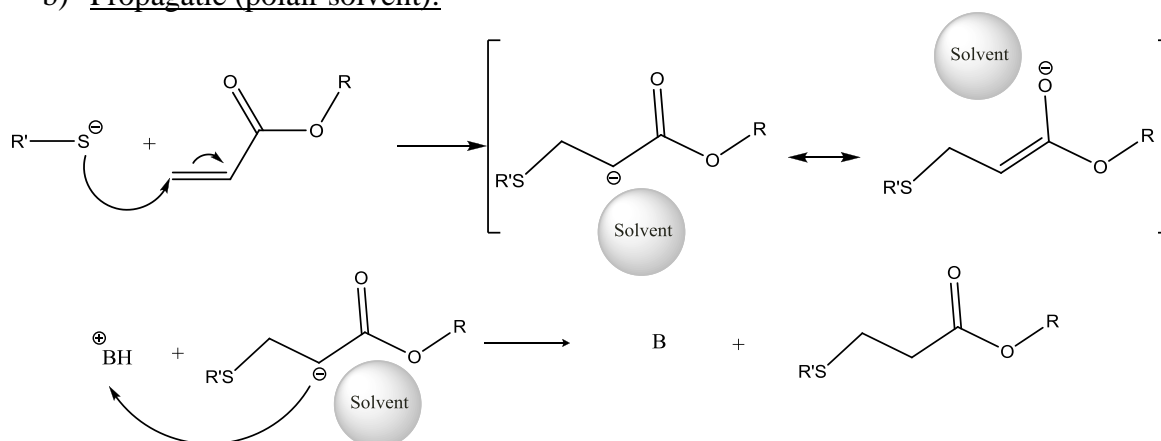
wel een base nodig om het thiol te deprotoneren. Dus het voordeel van werken zonder extra katalysator vervalt. Hier zal echter een antwoord op geboden worden (epoxymatrix bevat tertiaire amines die kunnen optreden als katalysator – zie III.3.2.2). De actieve groep in thiol-Michael reacties is meestal het thiolaat anion. Hierdoor zal bij stijgen van de pH, de reactiviteit toenemen, wegens een hogere concentratie van thiolaat anionen bij hogere pH-waarden.^[52]

Het mechanisme voor de reactie met thiolen verdient iets meer aandacht. Dit verschilt namelijk naargelang het type solvent dat gebruikt wordt (zie Figuur II-22)^[54].

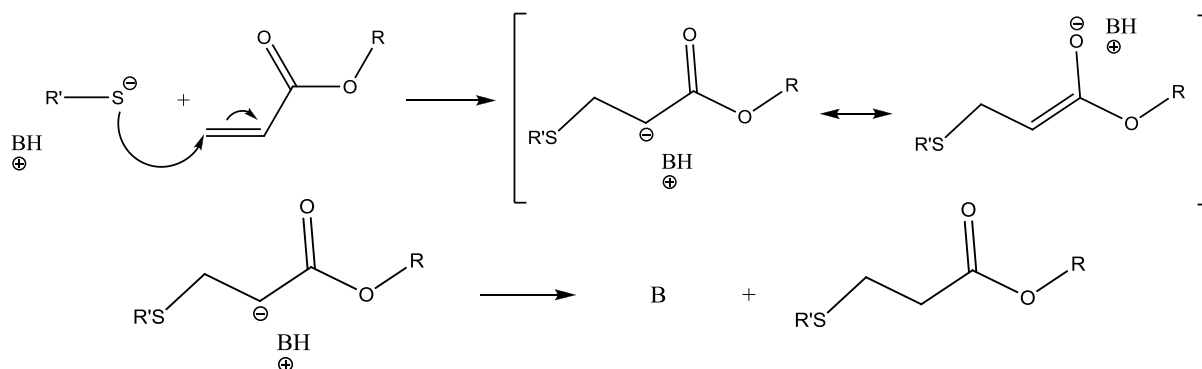
a) Initiatie:



b) Propagatie (polair solvent):



c) Propagatie (niet- polair solvent):



Figuur II-22: Mechanisme voor base-gekatalyseerde Thiol-Michael reactie. A) initiatiestap, b) propagatie (polair solvent) en c) propagatie (niet-polair solvent).^[54]

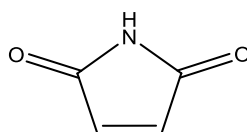
De eerste stap, de initiatie, is in het geval van beide solventen gelijk. Hierbij wordt het thiol gedeprotoneerd door een base waardoor het thiol nucleofiele eigenschappen krijgt. Voor de tweede stap, de eigenlijke propagatie, zal er een verschil zijn tussen een polair en een niet-polair solvent. Bij een polair solvent wordt het thiol gestabiliseerd door het solvent zelf. Het thiol valt aan op de dubbele binding van het acrylaat in een 1,4 conjugatie (zie II.2.2). In een tweede stap zal de base een protontransfer uitvoeren zodat de oorspronkelijke base en de gewenste molecule bekomen worden. Voor een niet-polair solvent zal niet het solvent, maar de geprotoneerde base het thiol stabiliseren. De tweede stap van de propagatie is net dezelfde als bij een polair solvent. De oorspronkelijke base en de gewenste molecule worden ook hier bekomen.

Aangezien de thiolen nucleofieler (en reactiever) zijn dan amines, kan men stellen dat de reacties met thiolen sneller zullen doorgaan. Dit is echter niet altijd het geval. Zowel de sterkte van de katalysator (meestal een amine of fosfine), pKa van het thiol als de geactiveerde dubbele binding spelen hier een grote rol in. Dit maakt dat reactietijden zeer verschillend kunnen zijn (van 10 min tot 12u).^[54]

II.2.3 Maleïmide-bevattende verbindingen

II.2.3.1 Inleiding

Maleïmide-bevattende verbindingen zijn reactiever dan acrylaten^[52] en vertonen geen neiging tot homopolymerisatie, wat ze een interessant alternatief maakt voor acrylaten. Maleïmide-bevattende verbindingen zijn een klasse van afgeleide componenten van maleïmide (zie Figuur II-23) waarbij de waterstof op de NH-groep vervangen is door bv. een aryl of alkyl. De naam maleïmide is afkomstig van de samentrekking van maleïnezuur en imine (de functionele groep $-C(O)NHC(O)-$). Maleïmiden bevatten twee carbonylgroepen die geconjugeerd zijn aan de dubbele binding, wat zorgt voor een sterk elektronarme dubbele binding die gemakkelijk kan aangevallen worden door verschillende nucleofielen.

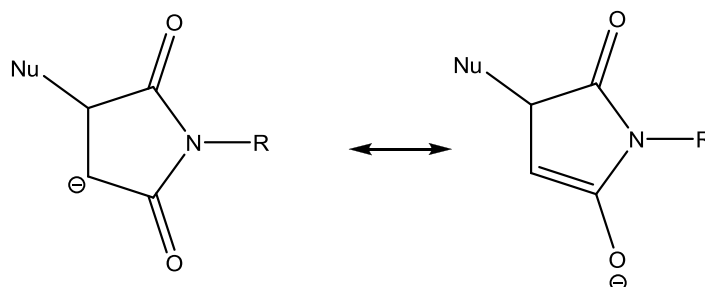


Figuur II-23: Chemische structuur van maleïmide.

II.2.3.2 Reacties van maleïmiden met amines

Zoals vermeld in II.2.2 is de snelheidsbepalende stap, de aanval van het nucleofiel op de geactiveerde dubbele binding. Hierbij is duidelijk vermeld dat het gaat over een geactiveerde dubbele binding. De reactiviteit gaat achteruit indien het substituent een elektronrijke dubbele binding bevat. Door de ringstructuur en de twee carbonylgroepen in de maleïmide structuur, is de dubbele binding hiervan zeer elektronenarm.^[52]

Een goede Michael acceptor moet niet enkel beschikken over een geactiveerde dubbele binding. Na nucleofiele aanval op de dubbele binding zal er een anion ontstaan, dat zo veel mogelijk gestabiliseerd moet worden. De carbonylgroepen zullen, naast het elektronarm maken van de dubbele binding, ook zorgen voor stabilisatie van het gevormde anion (zie Figuur II-24).^[55]



Figuur II-24: Stabilisatie van het gevormde anion na Michael additie.

Deze voordelen van het gebruik van maleïmiden als Michael acceptoren, leveren dus een zeer snelle reactie op. Scharpless *et al.* onderzochten dit voor de reacties tussen N-ethylmaleïmide en verschillende amines (zie Tabel II-4). Hieruit bleek dat zelfs de moeilijkste (meest sterisch gehinderde) reacties binnen de 30 minuten afgelopen waren.

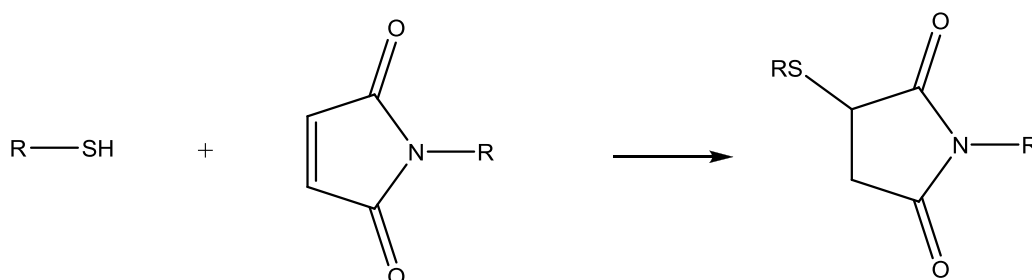
Tabel II-4: Initiële reactietijden van N-ethylmaleïmide met amines.

Gebruikt amine	Initiële reactietijd ^a (min)
Piperidine	1,7
Benzylamine	7
Glycylamide	9
Diëthylamine	27

^a tijd nodig om 10% van het maleïmide weg te reageren

II.2.3.3 Reacties van maleïmiden met thiolen

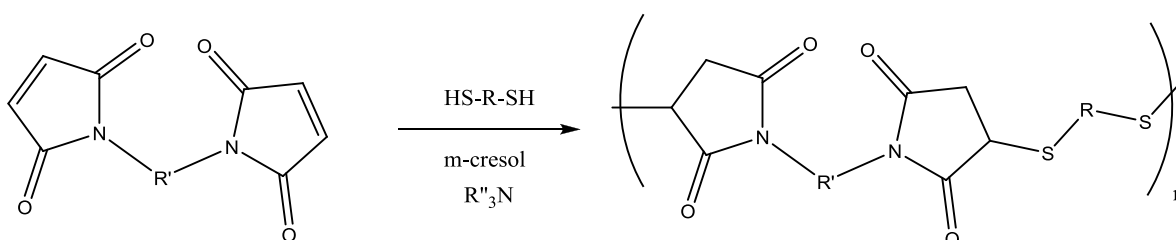
De voordelen van thiolen in vergelijking met amines (zie II.2.2.2) en het gebruik van maleïmide als Michael acceptor (zie II.2.3.3) zullen gecombineerd worden in het kader van deze thesis (zie Figuur II-25). Deze reacties zullen snel, efficiënt en onder milde omstandigheden gebeuren wat ze ideaal maken voor het onderzoek naar zelfhelende materialen.



Figuur II-25: Michael reactie tussen thiol en maleïmide

II.2.3.4 Synthese van netwerken met maleïmidecomponenten

Indien in plaats van maleïmidecomponenten, nu bismaleïmidecomponenten gebruikt worden, kan de vorming van polymeren en netwerken bestudeerd worden. Hierover zijn reeds verschillende onderzoeken uitgevoerd, zowel over de homopolymerisatie^[56] als over de polymerisatie met diamines (polyaspartamides^[57]) en met dithiolen.^[58-59] In dit laatste onderzoek vonden White *et al.* dat het gebruik van m-cresol als oplosmiddel een voordeel bracht. De zuurtegraad hiervan vermijdt namelijk de homopolymerisatie van de maleïmidecomponent wat voor een ongewenste reactie zou zorgen. Met toevoeging van een tertiair amine als katalysator gaat de reactie met het dithiol wel door en wordt het correcte polymeer gevormd (zie Figuur II-26).



Figuur II-26: Polymerisatie van een bismaleïmide met een dithiol tot een poly(imido sulfide).

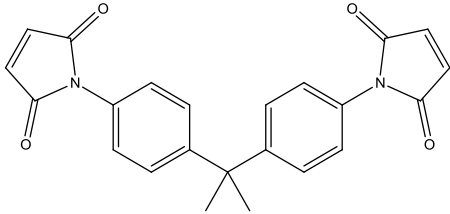
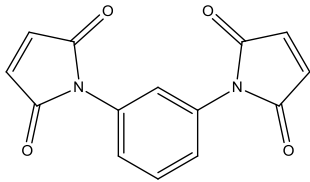
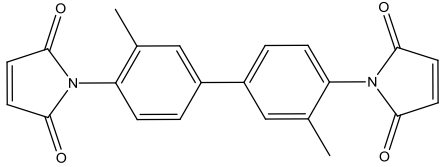
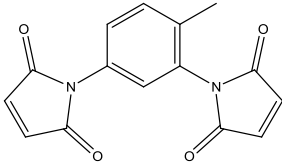
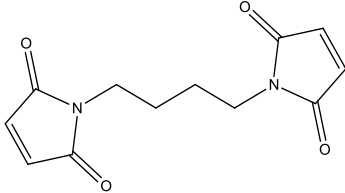
Zhang *et al.* hebben ook gebruik gemaakt van bismaleïmiden voor de ontwikkeling van netwerken.^[60] Hierbij werd een diallylbisfenol A component gebruikt als crosslinker om via een Diels-Alder reactie een netwerk te bekomen.

II.2.3.5 Commerciële beschikbaarheid

Aangezien in het kader van deze thesis op zoek is gegaan naar commerciële bismaleïmiden voor de vorming van netwerken, wordt in Tabel II-5 een opsomming gegeven van enkele commercieel beschikbare bismaleïmiden met bijhorende catalogoprijs.^[61-63]

Hieruit kan opgemerkt worden dat met betrekking tot economische relevantie slechts enkele bismaleïmiden in aanmerking komen. Daarom zal in dit eindwerk gebruikt gemaakt worden van de volgende twee bismaleïmiden: 1,1'-(methyleneendi-4,1-fenyleen)bismaleïmide en N,N'(1,3-fenyleen)dimalëimide.

Tabel II-5: Overzicht van enkele commercieel beschikbare bismaleïmiden.

Naam	Structuur	Prijs
1,1'-(Methyleendi-4,1-fenyleen)bismaleïmide		101,5€/100g
N,N'-(1,3-fenyleen)dimalëimide		72,70€/100g
1,1'-(3,3'-Dimethyl-1,1'-Bifenyl-4,4'-Diyl)bismaleïmide		69,20€/50mg
N,N'-(4-Methyl-1,3-Fenyleen)bismaleïmide		69,20€/1g
1,4-Di(maleïmido)butane		104,50€/100mg

Hoofdstuk III: Beschrijving van het eigen werk.

III.1 Inleiding en strategie

Het doel van deze thesis is het ontwikkelen van een (zelf)helend systeem op basis van de Michael additie van thiolen en amines op maleïmiden. Zoals reeds vermeld in II.2 zijn de voordelen van de Michael reactie de korte reactietijden, de grote tolerantie voor andere aanwezige functionele groepen en de milde reactieomstandigheden. Als uitgangsbasis werd het recente werk van Zhang *et al.*^[7] genomen, waarbij glycidyl methacrylaat (GMA) werd gebruikt als helingproduct.

Het werk in dit onderzoek kan worden opgedeeld in twee grote delen. Het eerste pakket (III.2 – III.4) bestaat uit een inleidende studie om de karakteristieken van onderzochte Michael reacties na te gaan. In het tweede deel (III.5 – III.6) werden de meest belovende reacties verder getest in helingproeven.

Het eerste pakket bestaat op zijn beurt uit verschillende onderdelen. In eerste instantie werd de reactie die wordt beschreven in het reeds vermelde artikel van Zhang *et al.* nader bekeken en de reactiekinetiek werd meer in detail bestudeerd (zie III.2). In tweede instantie werden de bekomen resultaten vergeleken met een modelstudie gebaseerd op een maleïmideverbinding (fenylmaleïmide) (zie III.3). In laatste instantie werd dan overgeschakeld op testreacties met bismaleïmiden, waarbij vooral de netwerkvorming werd bestudeerd (zie III.4).

Het tweede pakket concentreerde zich op het herstel van epoxymaterialen met de hierboven beschreven chemie. Deze heling werd eerst kleinschalig getest. Hiervoor werd een eenvoudige maar effectieve testmethode ontwikkeld die een snelle *screening* toeliet van mogelijke helingproducten (zie III.5). De meest belovende helingproducten werden dan getest in de 'Tapered Double Cantilever Beam' (TDCB) test voor kwantitatieve resultaten.

III.2 Glycidyl methacrylaat (GMA) als zelfherstellend reagens

Het artikel van Zhang *et al.*^[7] beschrijft het gebruik van glycidyl methacrylaat (GMA) als zelfherstellend reagens (zie II.1.5.2). Hierbij reageert GMA met ongereageerde aminefunctionaliteiten in de matrix, die overblijven door het gebruik van een overmaat vernetter. De nadruk in het artikel ligt op de mogelijke helingcapaciteiten van het GMA. Aan de kinetiek van de reacties wordt echter weinig aandacht besteed. Om die reden werd in een eerste fase van dit onderzoek de reactiekinetiek meer in detail onderzocht. Op deze manier kunnen de nieuwe resultaten bekomen in dit onderzoek vergeleken worden met de *state-of-the-art*.

III.2.1 Reactiviteit van GMA met amines

Als eerste werd de reactiviteit nagegaan van GMA met amines. Zhang *et al.* laten GMA reageren met ongereageerde amines, die na de uitharding van het epoxymateriaal overblijven (zie II.1.6). Om dit stap voor stap te simuleren werd de reactiviteit van GMA onderzocht voor verschillende (functionele groep) verhoudingen (1:1 en 1:0,5), om ook de reactiviteit van de secundaire amines na te gaan.

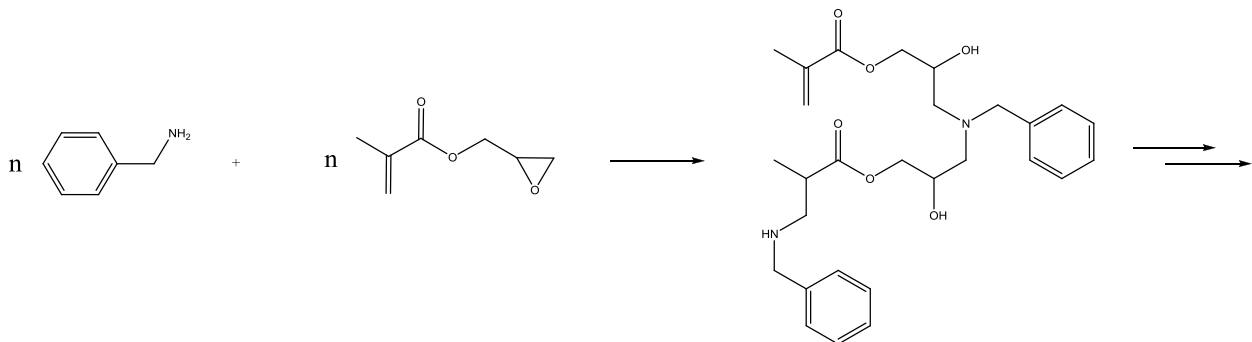
In eerste instantie werd GMA gereageerd met benzylamine (BA) in een 1:1 functionele groep verhouding. BA werd gekozen omwille van de karakteristieke signalen van de benzylgroep in ¹H-NMR ($\delta = 7,33$ ppm), waarbij deze geen overlap tonen met de signalen van GMA. De aminegroep van BA is ook in ¹H-NMR duidelijk waar te nemen ($\delta = 1,78$ ppm). Deze aminegroep kan nu reageren met de acrylaatfunctie (Michael additie – zie II.2) of de epoxide openen (zie Figuur III-1).

Tabel III-1: Reactiviteitstest tussen GMA en BA (1:1 functionele groep verhouding, kamertemperatuur)

Tijd (uur)	Conversie (%) ^a
2	10
24	99
48	vernetting

^a afname van het primair amine signaal werd gevolgd (¹H NMR analyse)

Uit Tabel III-1 kan afgeleid worden dat alle primaire aminegroepen gereageerd hebben. Na twee dagen is een volledige vernetting opgetreden, waaruit blijkt dat ook de secundaire amines nog actief zijn (zie Figuur III-1).



Figuur III-1: Vernettingsreactie tussen GMA en BA.

In tweede instantie werd de reactiviteit van GMA gecontroleerd met BA, maar nu in 1:0,5 verhouding. Ook hier werd een snelle afname van het aminesignaal en uiteindelijk netwerkvorming waargenomen.

III.2.2 Netwerkvorming van GMA en diëthyleentriamine

In het vermelde werk van Zhang *et al.* wordt diëthyleentriamine (DETA) gebruikt als modelcomponent – dit omdat DETA een veel gebruikte vernetter is in epoxymaterialen (bv. bij EPON 828 – zie II.1.6). Om de kinetiek van de netwerkvorming te bestuderen werd de reactie met GMA en DETA bestudeerd. Aangezien een zelfhelend materiaal bij alle weersomstandigheden moet kunnen presteren, werd deze reactie ook herhaald bij 0°C. Verder werd de reactiviteit voor secundaire amines onderzocht door te werken met verschillende concentraties van DETA (zie Tabel III-2).

Tabel III-2: Netwerkvorming tussen GMA en DETA.

GMA/DETA ^a	Tijd	Temperatuur	Conversie ^b
1:0,5	2 uur	KT ^c	20%
1:0,5	8 uur	KT ^c	vernetting
1:0,5	24 uur	0°C	0%
1:0,25	2 uur	KT ^c	0%
1:0,25	16 uur	KT ^c	vernetting

^a molverhouding

^b afname van primair aminesignaal werd gevolgd

^c KT = kamertemperatuur

Uit Tabel III-2 kan gezien worden dat ten laatste na 16 uur vernetting optreedt. Bij 0°C treedt er geen netwerkvorming op. Dit laat dus nog ruimte voor verbetering open.

III.3 Kinetiekstudie in verband met reactiviteit van maleïmiden

In deze thesis wordt onderzocht of het voordelig is om methacrylaten (GMA) te vervangen door een maleïmidecomponent. Dit zou tot een betere stabiliteit van het helingreagens moeten leiden bij hogere temperatuur want tijdens de synthese van epoxymaterialen en composieten worden hoge temperaturen bereikt (tot 180°C).^[44] Bovendien vertonen maleïmiden minder neiging tot homopolymerisatie in vergelijking met (meth)acrylaten. Hierdoor zullen meer functionele groepen beschikbaar blijven die gebruikt kunnen worden voor het helingproces. Zoals reeds vermeld in II.2 hebben maleïmiden ook een hogere reactiviteit voor amines ten opzichte van (meth)acrylaten^[52] waardoor de reactietijd korter zal zijn. Voor het gebruik in zelfheling is snelheid van groot belang waardoor dit mogelijk een belangrijk voordeel kan opleveren.

Een ideale helingreactie is snel en levert een stevig netwerk op. In eerste instantie (III.3-III.4) werd de snelheid van de reacties bestudeerd en vergeleken met het werk van Zhang *et al.* waarbij GMA gebruikt wordt. In tweede instantie (III.5) werd de stevigheid van het gevormde netwerk nagegaan.

In het werk van Zhang *et al.* werd een overmaat aminevernetter gebruikt voor de synthese van het epoxymateriaal. Door het gebruik van deze overmaat zal het uiteindelijke epoxymateriaal ongereageerde aminefunctionaliteiten bevatten die later ingeschakeld kunnen worden voor het helingproces. Op deze manier zal de compatibiliteit tussen nieuw gevormd materiaal en originele matrix versterkt kunnen worden. Aangezien ook maleïmidecomponenten reageren met amines werd eerst de kinetiek onderzocht voor de reacties van maleïmiden en amines. Dit zal een vergelijking met GMA opleveren maar ook informatie geven over de reactie tussen het nieuw gevormde netwerk en de ongereageerde amines van het originele matrixmateriaal. Bij de vorming van een netwerk, als helingproces, zal niet enkel snel een nieuw netwerk gevormd moeten worden maar ook een verankering moeten gemaakt worden tussen het nieuwe netwerk en de matrix.

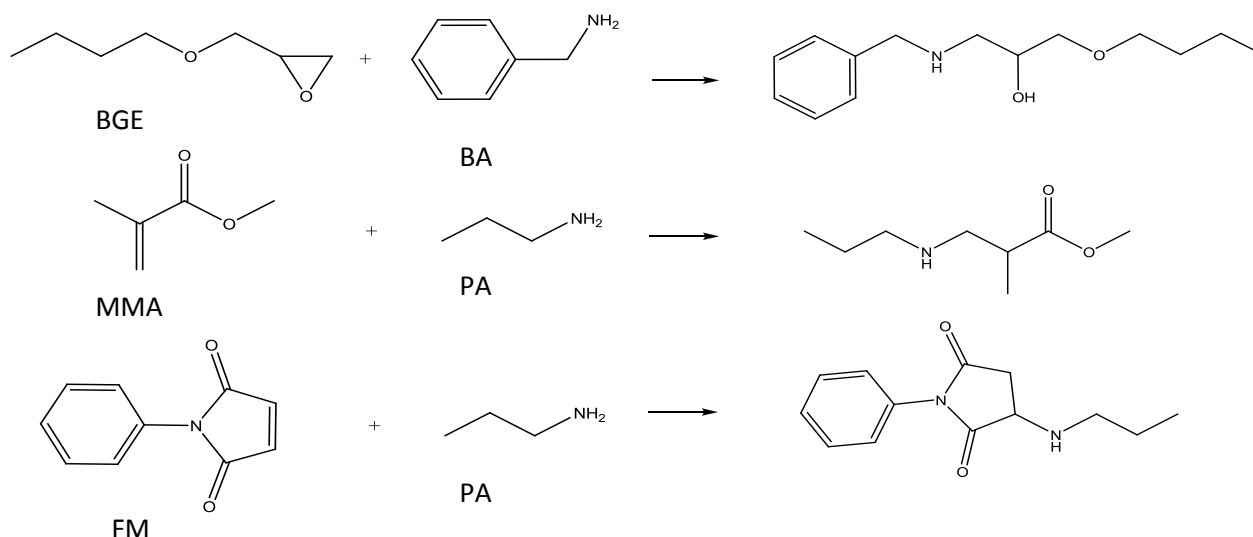
In kader van dit onderzoek wordt een onderscheid gemaakt tussen de helingreactie aan het oppervlak van de scheur en deze in de bulk van de scheur. Aan het scheuroppervlak zal de maleïmideverbinding (die het methacrylaat zal vervangen) reageren met een (tijdens de synthese ongereageerde) aminefunctionaliteit. In de bulk van de scheur werd de reactie van een thiofunctionaliteit met de maleïmideverbinding als helingreactie onderzocht. Zoals vermeld in II.2.3.4 reageert een maleïmideverbinding snel met thiolen. Ook in dit geval werd de reactiekinetiek in detail bestudeerd.

III.3.1 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en amines

III.3.1.1 Reacties met primaire amines

Om een referentie te hebben voor de kinetiek van zowel het werk van Zhang *et al.* als voor de reacties met maleïmiden, werden modelcomponenten bestudeerd die dezelfde functionele groepen bevatten als GMA. Dit bevat een methacrylaat en een epoxide functie. Aangezien beide functionele groepen reageren met amines werd voor beide een modelstudie uitgevoerd. Hier werd gekozen voor methylmethacrylaat (MMA) en butylglycidylether (BGE) – als modelcomponenten voor de acrylaatfunctie en epoxidefunctie, respectievelijk – terwijl als model voor de maleïmidecomponenten werd geopteerd voor fenylmaleïmide (FM) (zie Figuur III-2).

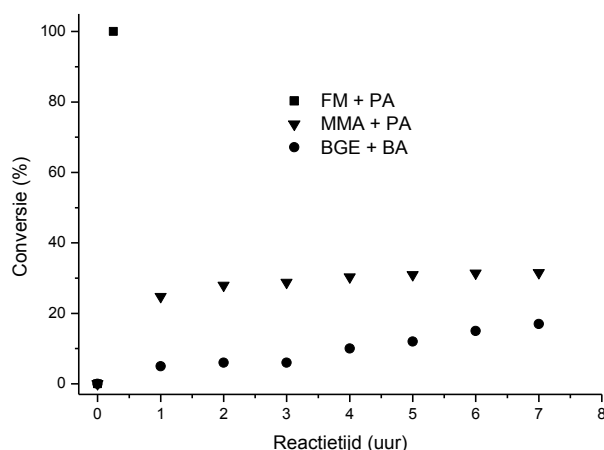
Deze componenten werden gereageerd met een primair amine. In het geval van MMA en FM werd gekozen voor propylamine (PA), maar bij BGE werd gekozen voor benzylamine (BA) (zie Figuur III-2), wegens overlap in het ^1H NMR spectrum.



Figuur III-2: Modelreacties voor vergelijkende kinetiekstudie tussen reactiviteit van amines met epoxide, methylmethacrylaat en maleimide.

Via de afname van het signaal van respectievelijk de acrylaatfunctie van MMA ($\delta = 5,45 \text{ ppm} - 6,1 \text{ ppm}$) en de dubbele binding bij FM ($\delta = 6,9 \text{ ppm}$) werd de conversie nagegaan via ^1H NMR. Voor BGE werd de verschuiving van de waterstoffen aan de epoxidegroep ($\delta = 2,6 - 2,8 \text{ ppm}$) bij ringopening gebruikt als bepaling voor de conversie.

Figuur III-3 toont een overzicht van de verschillende reacties. Hieruit is te zien dat de reactie tussen BGE en BA in 7 uur een conversie bereikt van 16%. De reactie met MMA en PA verloopt iets sneller en bereikt in 7 uur een conversie van 30%. Belangrijk is echter dat FM veel sneller reageert dan de andere componenten: binnen 15 minuten is het signaal van de dubbele binding volledig verdwenen. FM blijkt dus zeer reactief te zijn voor amines. Deze snelle reactie kan interessant zijn voor de reactie met ongereageerde aminefunctionaliteiten in de matrix.



Figuur III-3: Kinetiek van de reactie tussen FM en PA (■), MMA en PA (▼), BGE en BA (●).

III.3.1.2 Reacties met diëthyleentriamine

Zoals vermeld in II.1.6.1 is DETA een veel gebruikte aminevernetter in epoxymaterialen. Bij de synthese kan men naast een equimolaire verhouding van epoxide-bevattend materiaal en aminevernetter (100:12 gewichtsmengsel) ook opteren voor een overmaat vernetter. Hierdoor bevat het epoxymateriaal ongereageerde aminefunctionaliteiten die een rol van betekenis kunnen spelen in de reactie die gebeurt op het oppervlak van de eventueel gevormde scheur. In dit werk kunnen de ongereageerde aminefuncties reageren met maleïmidecomponenten om zo een goede verankering te verzekeren van het nieuw gevormde netwerk met het oorspronkelijk materiaal.

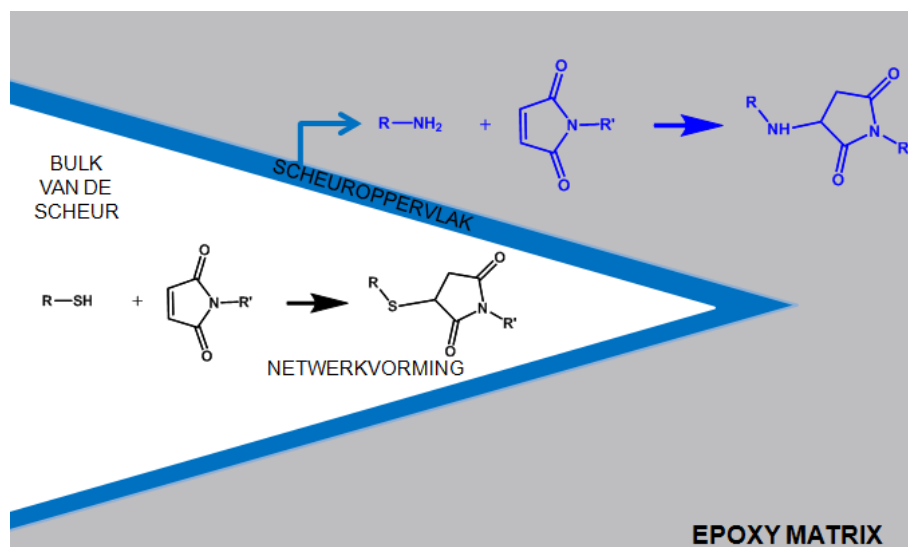
Als modelreactie werd gekozen voor de reactie tussen DETA en FM. Hierbij werd nagegaan of enkel de primaire amines reageren (1:0,5 molverhouding – hierbij wordt verondersteld dat enkel de primaire amines (twee functionaliteiten) zullen reageren) maar ook of de secundaire amines reageren (1:0,2 molverhouding – in dit geval zijn er vijf functionaliteiten die kunnen reageren). In deze laatste reactie zullen al de aanwezige amines reageren tot tertiaire amines.

Zowel de primaire als de secundaire amines reageren binnen enkele tientallen seconden. Onmiddellijk na toevoegen van DETA treedt reactie op. Binnen enkele seconden is de reactie nagenoeg volledig afgelopen (respectievelijk 100 en 99% conversie). FM kan dus met de kleine hoeveelheid ongereageerde primaire en secundaire amines in de matrix reageren met vorming van tertiaire amines. Deze tertiaire amines kunnen op hun beurt dan de reactie

met de thiolcomponenten katalyseren. Hoe snel dit precies gaat, wordt in de volgende paragraaf besproken.

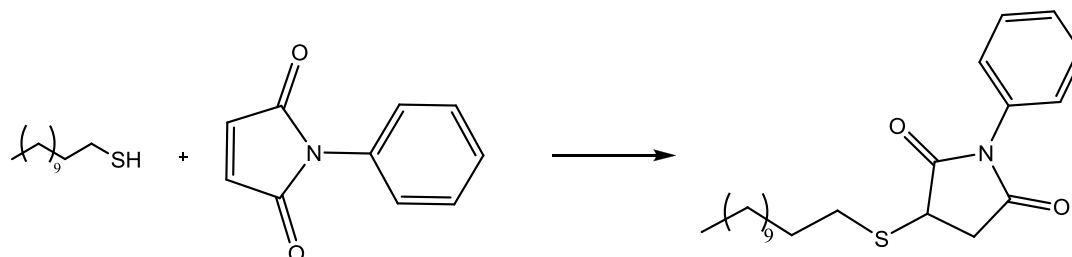
III.3.2 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en thiolen

Voor het gebruik als vernetter, werden in dit onderzoek om verschillende redenen multifunctionele thiolen gebruikt. Ten eerste is het, in tegenstelling tot de moeilijke encapsulatie van amines, mogelijk om multifunctionele thiolen te encapsuleren.^[33] Ten tweede is de reactie tussen thiolen en maleïmiden sneller dan deze tussen amines en maleïmiden (zie II.2.3.3 – II.2.3.4). In de bulk van de scheur zal een snelle reactie plaatsvinden tussen het multifunctioneel thiol en de (bis)maleïmidecomponent, terwijl aan het oppervlak van de scheur de maleïmiden ook kunnen reageren met ongereageerde aminefunctionaliteiten uit de matrix (zie Figuur III-4). Hiervoor werd echter eerst nagegaan hoe snel een modelreactie verloopt om zo een idee te vormen over de snelheid van de uiteindelijke netwerkvorming. De vorming van het netwerk moet snel gaan (= snelle heling), maar mag niet te snel gaan (= voldoende tijd om de scheur volledig te vullen).



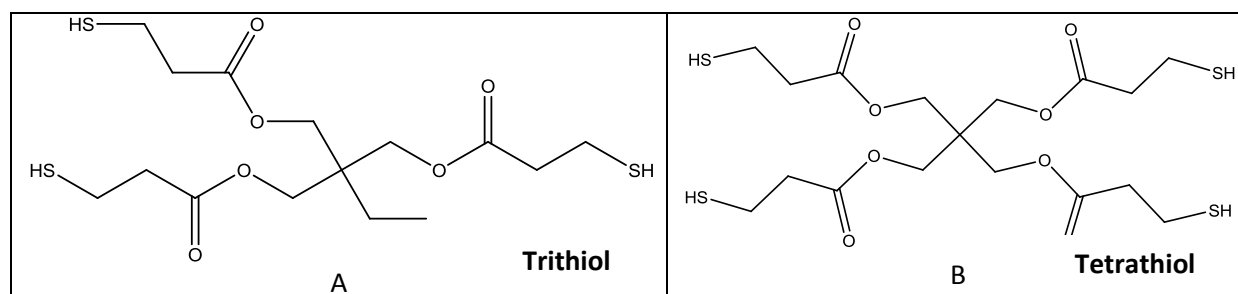
Figuur III-4: Schematische voorstelling van een scheur waarbij aan het oppervlak reactie optreedt tussen ongereageerde aminefunctionaliteiten en bismaleïmidecomponenten. In de bulk van de scheur treedt reactie op tussen de bismaleïmidecomponent en een multifunctioneel thiol.

Eerst worden de reacties uitgevoerd met een enkelvoudig thiol. In dit geval is gekozen voor 1-dodecaanthiol (DT), omdat DT het thiol is met de kleinste alifatische keten die geen sterke geur afgeeft (zie Figuur III-5).



Figuur III-5: Reactie van 1-dodecaanthiol (DT) met fenylmaleïmide (FM).

Als vernetter werd geopteerd voor twee multifunctionele thiolen, trimethylolpropantris(3-mercaptopropionaat) (trithiol) en pentaërythritoltetrakis(3-mercaptopropionaat) (tetrathiol). Deze componenten hebben respectievelijk drie en vier thiolfunctionaliteiten die kunnen reageren met de maleïmide eenheid (zie Figuur III-6).



Figuur III-6: A) trimethylolpropantris(3-mercaptopropionaat) (trithiol) en pentaërythritoltetrakis(3-mercaptopropionaat) (tetrathiol).

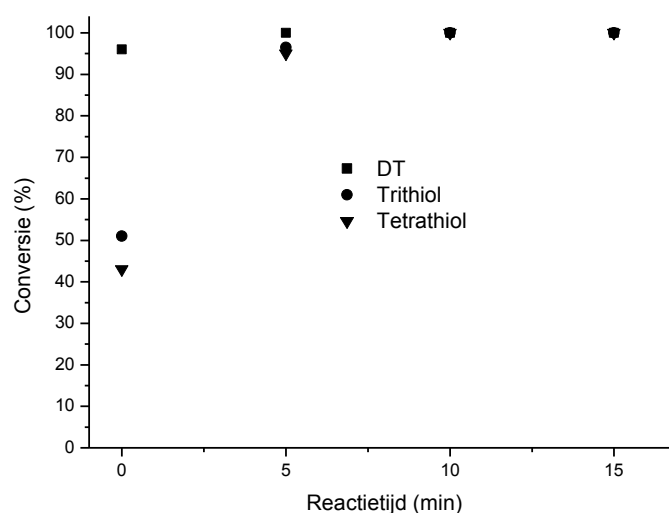
Door het gebruik van een enkelvoudige maleïmidecomponent, FM, zal geen netwerkvorming optreden. Op deze manier kan op basis van de afname van het ^1H NMR signaal van de dubbele binding van FM ($\delta = 6,9$ ppm) de conversie van de reactie gevolgd worden. De reacties werden altijd uitgevoerd in een 1:1 verhouding (functionele groepen), waardoor bij volledige conversie één, drie of vier FM moleculen moeten reageren met respectievelijk DT, trithiol en tetrathiol.

Zoals reeds vermeld in II.2.2 is er voor de Michael reactie met thiolen een katalysator nodig. In eerste instantie werd gebruik gemaakt van triëthylamine (TEA) als modelkatalysator, om in tweede instantie over te schakelen op epoxymateriaal als katalysator. Dit epoxymateriaal bevat namelijk ook tertiaire amines die ontstaan zijn door de uithardingreactie (zie II.1.6). Bovendien reageren ongereageerde amines in de matrix met de

maleïmidecomponenten waardoor ze worden getransformeerd tot tertiaire amines die op hun beurt de reactie kunnen katalyseren.

III.3.2.1 Triëthylamine als katalysator

Hoyle *et al.*^[64] rapporteerden dat Michael reacties met thiolen, het vlotste doorgaan met behulp van een tertiair amine als katalysator, waarbij TEA de meest effectieve bleek. Omwille van deze reden werd TEA als katalysator aangevoerd in deze modelstudie.

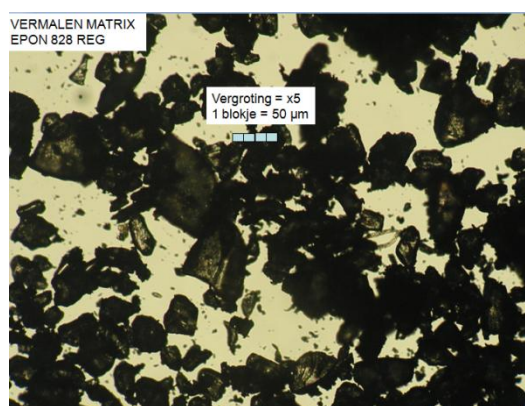


Figuur III-7: Kinetiek van reacties met TEA als katalysator. FM + DT (■), FM + trithiol (●) en FM + tetrathiol (▼).

Zoals te zien is in Figuur III-7 zijn zowel de reacties van FM met DT, trithiol als met tetrathiol binnen de 10 minuten afgelopen. De grafiek toont een trend waarbij een hogere functionaliteit leidt tot een tragere reactie. Dit kan verklaard worden doordat na additie van een fenylmaleïmidegroep de overige thiofunctionaliteiten, bij zowel trithiol als tetrathiol, afgeschermd zullen worden door de fenylgroep. De sterische hinder die op deze manier ontstaat zal het verder verloop van de reactie vertragen, maar is niet voldoende om de reacties met trithiol en tetrathiol significant te verhinderen.

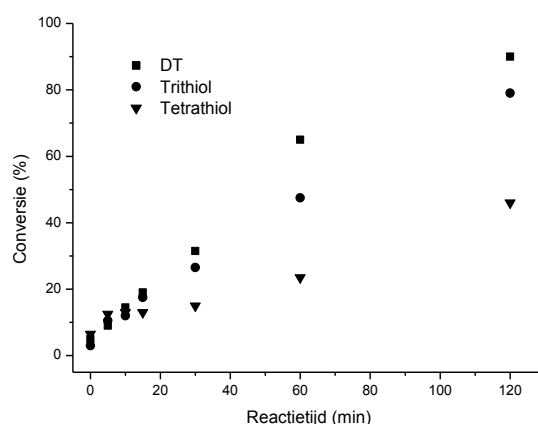
III.3.2.2 Epoxyhars als katalysator

Om het aantal reactieproducten te beperken zou het voordelig zijn om de katalysator te vermijden. Dit is mogelijk omdat de epoxy matrix, bij volledige vernetting, tertiaire amines bevat (zie II.1.6.1). Als katalysator werd hiervoor een equimolaire epoxy matrix (EPON 828 – 100:12) gebruikt. De matrix werd niet op zich gebruikt maar eerst fijngemalen. Dit leverde een matrixpoeder op met een gemiddelde deeltjesgrootte van ongeveer 150 μm (zie Figuur III-8). De reden hiervoor is dat de verhouding contactoppervlak en volume enorm vergroot. Op deze manier wordt de situatie van een microscheur gesimuleerd.



Figuur III-8: Optisch microscoopbeeld van fijngemalen EPON 828 (100:12).

Figuur III-9 toont de bekomen resultaten. Hieruit is af te leiden dat, net zoals in III.3.2.1 te zien was, DT het snelste reageert. De trend die reeds waarneembaar is in III.3.2.1 is hier duidelijker zichtbaar. De reactie met DT gaat na 2 uur reactietijd tot 90 % conversie, bij trithiol is dit 79 % en bij tetrathiol 46 %.



Figuur III-9: Kinetiek van de reacties met fijngemalen EPON 828 (100:12) als katalysator. FM + DT (■), FM + trihiol (●) en FM + tetrathiol (▼).

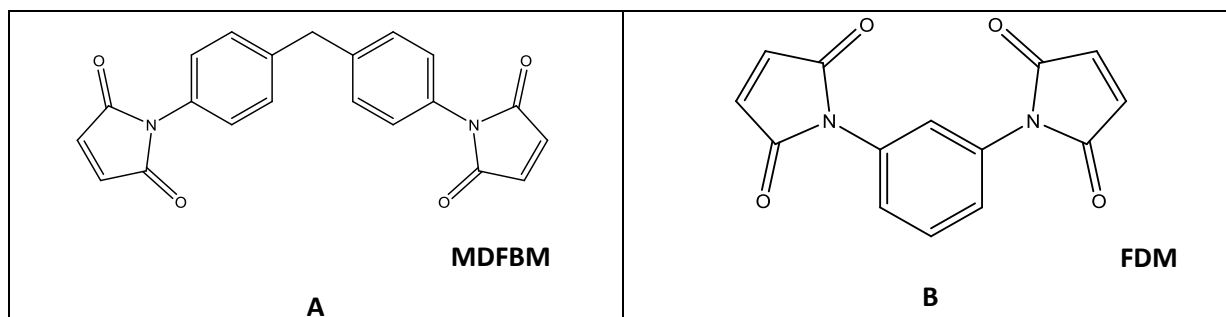
Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat de fijngemalen matrix effectief als katalysator kan optreden. De reactie gaat niet zo efficiënt door als de reactie met TEA als katalysator (zie III.3.2.1) maar toch voldoende snel om te overwegen om enkel de matrix te gebruiken als katalysator.

Deze resultaten bevestigen het potentieel van de Michael reactie tussen maleïmiden en thiolen als helingproduct. Deze testreacties zijn uitgevoerd met een enkelvoudig maleïmide. In wat volgt werd de kinetiek nagegaan met bismaleïmiden, waarbij een netwerk gevormd zal worden zoals in het zelfhelend materiaal.

III.4 Gebruik van bismaleïmiden als helingproduct

In eerste instantie werd gezocht naar een geschikt bismaleïmide, bij voorkeur een goedkope molecule die zoveel mogelijk op de matrix lijkt. Aangezien in het kader van deze thesis gewerkt wordt met epoxymaterialen (zie II.1.6.1) die fenylgroepen bevatten, werd gezocht naar bismaleïmiden met een fenylgroep. Op deze manier zal het gevormde netwerk gelijkenissen vertonen met het originele materiaal en een goede compatibiliteit verzekeren.^[16]

Zoals eerder aangehaald werden twee bismaleïmidecomponenten onderzocht op hun capaciteiten voor zelfheling: 1,1(methyleendi-4,1-fenyleen)bismaleïmide (MDFBM) en N-N'-(1,3 fenyleen)dimalleïmide (FDM) (zie Figuur III-10).



Figuur III-10: A) 1,1(methyleendi-4,1-fenyleen)bismaleïmide (MDFBM) en B) N-N'-(1,3 fenyleen)dimalleïmide (FDM).

Aangezien beide moleculen vaste stoffen zijn, zal een geschikt solvent geselecteerd moeten worden voor gebruik in helingprocessen.

III.4.1 Oplosbaarheid

Er werd eerst gekeken naar solventen die de geselecteerde bismaleïmiden kunnen oplossen. Indien er meerdere mogelijkheden waren, werd getracht de meeste hydrofobe solventen te selecteren. Dit zal voor een ‘olie-water’ strategie voor de microcapsuleproductie achteraf het meest gunstig zijn. Op deze manier zal een goede fasescheiding ontstaan die de productie van de microcapsules vergemakkelijkt. Ook een hoog kookpunt, om verdamping tegen te gaan, is een pluspunt. Bepaalde materialen worden immers op hogere temperatuur vernet. Dit zou schade kunnen toebrengen aan het materiaal en eventueel helende eigenschappen zouden verloren kunnen gaan.

III.4.1.1 Oplosbaarheid van 1,1(methyleendi-4,1-fenyleen)bismaleïmide

Voor MDFBM bleken drie geschikte solventen te bestaan (DMF, DCM en m-cresol). DMF heeft een kookpunt van 153°C, wat aanvaardbaar is, maar is een vrij hydrofiel solvent. Dit heeft dus niet de voorkeur. Het kookpunt van DCM (38-40°C) is te laag voor gebruik in microcapsules. M-cresol heeft een kookpunt van 203°C en is hydrofoob, en is daarom het meest geschikt. Als extra voordeel zal m-cresol nog optreden als inhibitor voor polymerisatie van bismaleïmiden.^[52] Als nadeel moet hierbij vermeld worden dat m-cresol giftig is en een onaangename geur heeft.

Solventen: Dimethylformamide (DMF), dichloormethaan (DCM), meta-cresol.

Non-solventen: Ethylacetaat, butylacetaat, fenylacetaat, ethylfenylacetaat, chloorbenzeen, 1,4-dioxaan, toluen, anisol, xyleen, tetrahydrofuran, hexaan, dodecaan, methylethylketon, decaline, propyleen glycol monomethyletheracetaat.

III.4.1.2 Oplosbaarheid van N-N'-(1,3 fenyleen)dimalleïmide

De oplosbaarheid van FDM is slechter dan voor MDFBM. Enkel m-cresol kan hier gebruikt worden. De eigenschappen vermeld in III.4.1.1 maken dit een gunstige keuze.

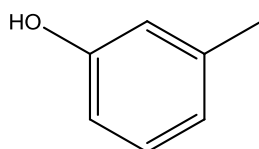
Solventen: meta-cresol.

Non-solventen: Ethylacetaat, butylacetaat, fenylacetaat, ethylfenylacetaat, chloorbenzeen, 1,4-dioxaan, DCM, DCM, toluen, anisol, xyleen, tetrahydrofuran, hexaan, dodecaan, methylethylketon, decaline, propyleenglycol monomethyletheracetaat.

Hoe meer bismaleïmide kan opgelost worden, hoe meer product ook kan reageren in een eventuele helingreactie. Daarom werd de maximale oplosbaarheid van beide bismaleïmiden in m-cresol bepaald.

III.4.1.3 Maximale oplosbaarheid

Als solvent voor beide bismaleïmiden zal dus m-cresol (zie Figuur III-11) gebruikt worden.



Figuur III-11: Chemische structuur van m-cresol.

Tabel III-3 geeft een samenvatting van de maximale oplosbaarheid voor beide bismaleïmiden in m-cresol. MDFBM kan maximaal in een 30 gewichtsprocent (w%) verhouding opgelost worden, tegenover 15 w% oplossing van FDM. Het verschil is kleiner wat betreft de molaire concentratie (M): 0,807 M tegen 0,625 M.

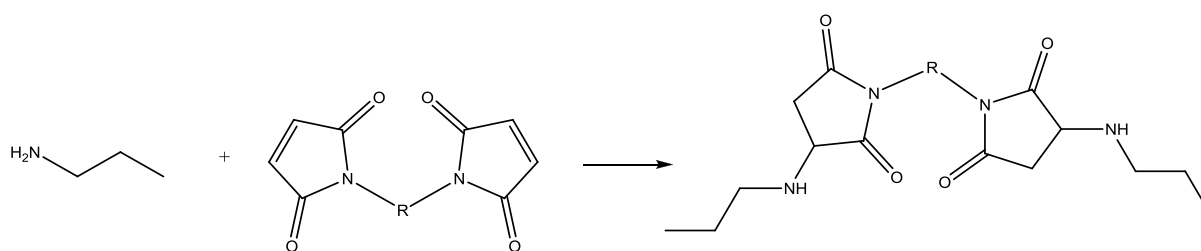
Tabel III-3: Maximale oplosbaarheid van MDFBM en FDM in m-cresol.

	MDFBM	FDM
Gewichtsverhouding (%)	30	15
Molaire concentratie (mol/l)	0,807	0,625

III.4.2 Reactiviteit bismaleïmiden met amines

De kinetiekstudie voor de reactiviteit van maleïmiden, beschreven in III.3, werd uitgevoerd met een enkelvoudig maleïmide. De reactiviteit van een bismaleïmide is niet noodzakelijk hieraan gelijk. Daarom werd een testreactie uitgevoerd om een beeld te krijgen over de kinetiek van de reactiviteit van bismaleïmidecomponenten met amines.

Voor de reactiviteitstest met bismaleïmiden werd propylamine (PA) gebruikt als modelcomponent (zie Figuur III-12). Deze modelcomponent werd geselecteerd om een beeld te krijgen van de mogelijke reactie van de bismaleïmiden met ongereageerde amines in de matrix, bekomen door uitharding met een overmaat vernetter. PA is reeds gebruikt in de kinetiekstudie (III.3) en zal dus een goede referentie geven ten opzichte van de reactiviteit van enkelvoudige maleïmiden.



Figuur III-12: Reactie tussen PA en bismaleïmidecomponent.

Tabel III-4: Conversies van de reacties tussen MDFBM / FDM en PA.

	MDFBM	FDM
Conversie na 0 uur (%)	25	76
Conversie na 2 uur (%)	36	92
Conversie na 24 uur (%)	90	100

De reactie met FDM gaat veel sneller en efficiënter door dan deze met MDFBM (zie Tabel III-4). Het positieve aan beide reacties is wel dat reacties met amines nog steeds doorgaan. Na 24 uur wordt een conversie van respectievelijk 90 en 100% bereikt.

De reactiviteit van bismaleïmiden met amines blijkt iets lager in vergelijking met deze van enkelvoudige maleïmiden. In de volgende stap werd netwerkvorming met bismaleïmiden meer in detail onderzocht.

III.4.3 Netwerkvorming met bismaleïmiden

Eerst werd de netwerkvorming met bismaleïmiden en amines nagegaan. Deze netwerkvorming zal, zoals te zien is in Figuur III-4, optreden aan het oppervlak van de scheur. Ongereageerde amines kunnen reageren met bismaleïmidecomponenten om op deze manier adhesie van het nieuw gevormde materiaal te verzekeren met de originele matrix. In tweede instantie werd de netwerkvorming van bismaleïmiden en thiolen in detail bestudeerd. Dit netwerk zal de bulk van de scheur opvullen in geval van falen van het materiaal.

III.4.3.1 Netwerk met diëthyleentriamine

De reactie tussen diëthyleentriamine (DETA) en een bismaleïmide is een simulatie van wat er zal gebeuren aan het grensvlak van het oorspronkelijke materiaal en het nieuw gevormde netwerk. In eerste instantie werd dit getest in veronderstelling dat enkel de primaire amines zullen reageren (1:1 molverhouding van functionele groepen).

Tabel III-5 geeft de resultaten weer van de reacties. Opnieuw is de reactie gevolgd net na mengen van de producten, na 2 en 24 uur.

Tabel III-5: Conversies van de reacties tussen MDFBM / FDM en DETA (1:1 molverhouding).

	MDFBM	FDM
Conversie na 2 uur	Netwerk	Netwerk
Conversie na 24 uur	Netwerk	Netwerk

De reacties zijn beide ongeveer even snel. Na 2 uur wordt een netwerk bekomen. Bij beide maleïmiden is het netwerk na één dag zeer stevig geworden.

Wanneer een epoxyhars uithardt, zullen niet enkel primaire maar ook secundaire amines aanwezig zijn. Om de reactiviteit hiervan na te gaan werd de reactie opnieuw uitgevoerd maar in de veronderstelling dat de secundaire amines ook zullen reageren (1:1 functionele groep verhouding – 5:2 molverhouding).

Zoals te zien is uit Tabel III-6 is er nu een duidelijk verschil voor wat betreft de kinetiek voor beide bismaleïmiden. De reactie met MDFBM levert na 2 uur een hoog viskeuze vloeistof op. Na 1 dag wordt een netwerk bekomen, dat weliswaar minder stevig is dan datgene bekomen met de 1:1 molverhouding. De reactie met FDM gaat duidelijk trager. Na 2 uur is er een conversie van 55% die langzaam stijgt tot 68% na één dag. Het mengsel zal uiteindelijk ook een netwerk vormen maar dit werd pas na 2 dagen waargenomen.

Tabel III-6: Conversies van de reacties tussen MDFBM / FDM en DETA (5:2 molverhouding).

	MDFBM	FDM
Conversie na 2 uur (%)	Hoog viskeuze vloeistof	55
Conversie na 24 uur (%)	Netwerk	68

Uit deze testen kan besloten worden dat de reactie met MDFBM sneller zal doorgaan dan deze met FDM. Dit is maar een klein deel van het helingproces aangezien reacties met ongereageerde amines zorgen voor adhesie van het nieuw gevormde netwerk met de matrix.

Zoals vermeld in III.3 werd het gebruik van een multifunctioneel thiol als vernetter getest. Daarom werd ook de reactiviteit van beide bismaleïmiden met thiolen in een volgende stap nagegaan.

III.4.3.2 Netwerk met multifunctionele thiolen

Netwerkvorming met thiolen is een mogelijke helingreactie die zal plaatsvinden in de bulk van de scheur. Om dit in detail te onderzoeken werden zowel MDFBM als FDM gebruikt als bismaleïmidecomponent en dit in combinatie met tri- en tetrathiol als multifunctionele thiolen. Li *et al.*^[65] rapporteerden dat de reactie tussen maleïmiden en thiolen een katalysator nodig heeft (zie II.2.2.2). Om die reden werd de aard van de katalysator gevarieerd. Als eerste werd TEA gebruikt (zie III.3.2.1), waarna werd overgeschakeld op de

fijngemalen matrix, dit om dezelfde redenen als aangehaald in III.3.2 (realistischere weergave van de werkelijke scheurvorming).

III.4.3.2.1 Theoretische gelpuntbepaling

Alvorens reacties werden opgezet werd eerst het theoretisch gelpunt bepaald en dit via de vergelijking van Carothers [III-1]:

$$p_{gel} = \frac{2}{f} \quad \text{[III-1]}$$

Waarbij f de functionaliteitsfactor is die volgens vergelijking [III-2] bepaald wordt.

$$f = \frac{\sum[(\text{aantal mol monomeer } i)(\text{functionaliteit van monomeer } i)]}{\text{Totaal aantal mol monomeer}} \quad \text{[III-2]}$$

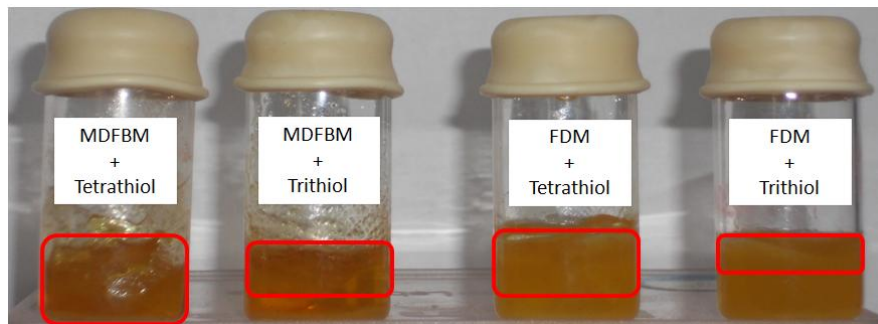
Voor MDFBM / FDM en tetrathiol geeft dit een waarde van 75 %. Hoger dan deze conversie zal dus een netwerk gevormd worden. Voor MDFBM / FDM met trithiol is dit 83%.

III.4.3.2.2 Triëthylamine als katalysator

Om dezelfde redenen (TEA is de meest effectieve katalysator voor de Michael reactie met thiolen^[64]) als vermeld in III.3.2.1 werd in eerste instantie TEA als modelkatalysator gebruikt. Zowel MDFBM als FDM werden getest als mogelijke bismaleïmidecomponenten. Als *crosslinker* werd gekozen voor tri- en tetrathiol.

De reacties blijken zeer snel door te gaan. Vanaf dat TEA werd toegevoegd aan de reactie werd een netwerk gevormd. De reactie met tetrathiol gaat iets trager door dan deze met trithiol en dit voor beide bismaleïmiden. Dit is een verwacht resultaat, uitgaande van de kinetiekstudie besproken in III.3.2.1. Doordat deze reactie iets trager gaat, wordt verwacht dat TEA doorheen de oplossing kan diffunderen. Als gevolg hiervan zal zo het volledige reactiemengsel tijd krijgen om te reageren. Doordat bij trithiol de reactie zo snel gaat, reageert maar de helft van het reactiemengsel (zie Figuur III-13). TEA wordt ‘gevangen’ in het gevormde netwerk en de onderste helft van het mengsel blijft ongereageerd achter.

Deze observatie is geldig voor beide bismaleïmiden. Als enig verschilpunt kan opgemerkt worden dat de reacties met FDM nog sneller doorgaan (zie Figuur III-13). Met trithiol reageert ongeveer een derde van het reactiemengsel (t.o.v. de helft) en bij tetrathiol is dit ongeveer drie vierde (t.o.v. volledige mengesel). Maar aangezien FDM opgelost wordt in een lagere concentratie (III.4.1.3) is het moeilijk om hieruit conclusies te halen.



Figuur III-13: Netwerkvorming met TEA als katalysator tussen MDFBM / FDM en tetra- / trithiol. De rood omliggende delen duiden het gevormde netwerk aan.

III.4.3.2.3 Epoxyhars als katalysator

Opnieuw werd hier gebruik gemaakt van fijngemalen matrix (EPON 828 – 100:12), dit om de reeds vermelde redenen (III.3.2.2).

Tabel III-7 geeft een overzicht van bekomen resultaten. Hieruit kan opnieuw afgeleid worden dat de reacties met trithiol sneller gaan dan deze met tetrathiol. Met FDM wordt zelfs na 1 dag een netwerk gevormd. De reacties met tetrathiol verlopen trager en hierbij is de snelheid van beide bismaleïmiden ongeveer gelijk. Na twee dagen leiden beide reacties tot een netwerk.

Tabel III-7: Conversies van de reacties tussen MDFBM / FDM en tri- en tetrathiol.

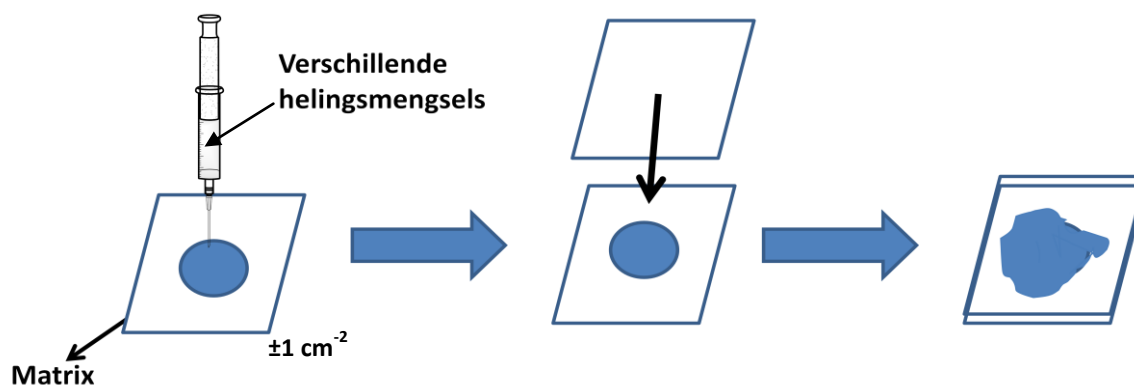
	MDFBM + tetrathiol	MDFBM + trithiol	FDM + tetrathiol	FDM + trithiol
0 uur	0	0	0	0
2 uur	10	9	11	20
24 uur	32	46	28	Netwerk

Via FT-IR werd nagegaan of er bij netwerkvorming volledige conversie bereikt werd. Dit bleek niet het geval te zijn. Na enkele dagen bleek de dubbele binding van de maleimide (1520 cm^{-1}) nog steeds zichtbaar te zijn. Er blijven na vorming van het netwerk dus nog ongereageerde maleimidegroepen aanwezig indien geen extra laagmoleculaire katalysator wordt toegevoegd.

III.5 Kwalitatieve test voor de helingefficiëntie

III.5.1 Inleiding

Alvorens van start gegaan werd met kwantitatieve metingen (zie III.6) was eerst een snelle methode nodig om helingsproducten te *screenen* op hun werkingskracht. Hiervoor werd een test ontwikkeld die op eenvoudige manier informatie geeft over de helingkracht.



Figuur III-14: Schematische voorstelling van de initiële matrixtest.

Zoals in Figuur III-14 schematisch is voorgesteld zal op een stuk matrix ($\pm 1\text{ cm}^2$), een druppel helingsproduct gebracht worden. Hierop wordt een tweede matrixplaatje aangebracht. Indien het mengsel een helende werking vertoont, zullen de plaatjes na een bepaalde periode aan elkaar kleven. Dit simuleert op een zeer eenvoudige wijze wat in een scheur zou gebeuren. Helingproduct komt vrij en vormt in het ideale geval een netwerk tussen de matrixelementen.

Naar analogie met het artikel van Zhang *et al.*^[7] werd ook hier gebruikt gemaakt van twee types matrix. De eerste soort bestaat uit matrix die bekomen werd door gebruik van een

equimolaire hoeveelheid hars en vernetter, terwijl bij de tweede een overmaat vernetter werd gebruikt. Bij de matrix met overmaat vernetter zal deze ongereageerde primaire en secundaire amines bevatten die kunnen participeren in de reactie om zo een nog betere adhesie te geven met het nieuw gevormde netwerk. Wanneer er zonder overmaat gewerkt wordt, zal reactie kunnen gebeuren met de matrix maar in minder mate. Dit komt doordat, ondanks de equimolaire hoeveelheden, niet alles volledig gereageerd is. Naast de referentiematrix (EPON 828) werd geopteerd om ook gebruik te maken van een meer geavanceerde matrix die op dit moment vaak wordt aangewend (RIM 135). Beide werden getest in de reeds vermelde, equimolaire toestand (EPON 828 100:12 – RIM 135 100:30) en de toestand met overmaat vernetter (EPON 828 100:20 – RIM 135 100:50). Op deze manier is er een goede referentie met de literatuur maar ook met eventuele industriële ontwikkeling van de helingproducten.

De twee reeds vermelde bismaleïmidecomponenten werden, in verschillende reactiemengsels, getest op hun capaciteit voor heling. Hierbij wordt gecontroleerd na 72 uur, dit voor een gemakkelijke vergelijking met de literatuur en na 16 uur, dit om na te gaan wat gebeurt op korte termijn.

III.5.2 Helingtest gebaseerd op MDFBM

Op basis van MDFBM werden verscheidene mengsels getest. MDFBM gemengd met tetrathiol was het uitgangsidee van dit werk en werd dan ook als eerste getest. Aangezien uit de kinetische analyse (zie III.3) bleek dat een extra katalysator (TEA) de reactie kan versnellen, werd ook dit mengsel getest. Aangezien in de matrix aanwezig ongereageerd DETA kan mee reageren, kan MDFBM met extra DETA of eventueel in combinatie met tetrathiol ook een optie zijn voor een nuttig helingproduct. Hoewel trithiol in de kinetiekstudies ook gunstige resultaten opleverde, zal hier voorlopig geen gebruik van gemaakt worden. Voor deze initiële test werd geopteerd om het gebruik van een vernetter te beperken tot één soort. De keuze hiervan viel op tetrathiol omdat deze de grootste vernettingsdensiteit zal opleveren.

Tabel III-8: Initiële matrixtesten met verscheidene helingproducten gebaseerd op MDFBM en FDM.

Helingproduct	MDFBM		FDM		GMA	
	16 u	72 u	16 u	72 u	16 u	72 u
EPON 828 Regular (100:12)						
Tetrathiol ^a	-	+	+	++		
Tetrathiol + TEA ^b	--	+	-	-		
Tetrathiol + DETA ^c	+/-	+	-	-		
DETA ^a	-	++	-	++	--	+
EPON 828 Excess (100:20)						
Tetrathiol ^a	--	+	-	++		
Tetrathiol + TEA ^b	-	+	-	-/+		
Tetrathiol + DETA ^c	+/-	+	+/-	-/+		
DETA ^a	--	++	+	++	--	+
RIM 135 Regular (100:30)						
Tetrathiol ^a	-/+	++	-/+	++		
Tetrathiol + TEA ^b	-	-/+	-	-		
Tetrathiol + DETA ^c	-	-	-	-/+		
DETA ^a	-/+	-/+	-	-	--	-/+
RIM 135 Excess (100:50)						
Tetrathiol ^a	-/+	++	+	++		
Tetrathiol + TEA ^b	-/+	-/+	-	-		
Tetrathiol + DETA ^c	--	-	-/+	-/+		
DETA ^a	-/+	-/+	-	++	-/+	-/+

^a equimolaire functionaliteiten^b equimolaire functionaliteiten + TEA (katalysator – 1 w%)^c equimolaire functionaliteiten + DETA (katalysator – 1 w%)

-- plakt niet

-/+ plakt, verwijderd met lichte weerstand

++ plakt, manueel niet te verwijderen

- plakt maar gemakkelijk verwijderd

+ plakt, verwijderd met veel weerstand

Tabel III-8 geeft een overzicht van de bekomen resultaten. In wat volgt worden de belangrijkste conclusies, trends en waarnemingen weergegeven.

Glycidyl methacrylaat (GMA), zoals gebruikt in het onderzoek van Zhang *et al.*, werd eveneens getest als referentie. Uit deze kleinschalige testen blijkt GMA geen overtuigend resultaat op te leveren. Het gevormde netwerk kan nog altijd relatief makkelijk gebroken worden zonder veel weerstand.

Algemeen kan gezien worden uit Tabel III-8 dat 16 uur onvoldoende is voor het bekomen van het netwerk. Ook kan opgemerkt worden dat er verschillen zijn tussen de diverse soorten matrices. Dit kan de keuze voor één soort helingproduct bemoeilijken. Bij de klassieke matrix, EPON 828 blijkt MDFBM + DETA in beide configuraties zeer goed te werken. Bij de RIM matrix blijkt dan dat dit helingproduct geen effect heeft en dat MDFBM + tetrathiol de beste optie is.

Het verschil tussen beide matrices kan verklaard worden uit het feit dat verschillende amines gebruikt worden als vernetter (II.1.6.2). Verschillende amines vertonen immers een andere reactiviteit naar de helingproducten.

Het gebruik van TEA zal vermeden worden aangezien de reactie te snel gaat. Er wordt tussen de matrix plaatjes heel snel een netwerk gevormd dat geen kans heeft om te reageren met de matrix. Dit geldt ook in het geval van MDFBM + tetrathiol + DETA.

Hieruit kunnen we concluderen dat MDFBM + tetrathiol en MDFBM + DETA de meest interessante helingproducten zijn.

III.5.3 Helingtest gebaseerd op FDM

Ook voor FDM werden dezelfde testen uitgevoerd. Hierbij werden dezelfde helingmengsels toegepast om zo een goede vergelijking te krijgen tussen beide bismaleïmiden. Tabel III-8 geeft een overzicht van de bekomen resultaten.

Net zoals bij MDFBM blijkt dat 16 uur te kort is om een stevig netwerk te vormen. Wel blijkt dat de verschillen tussen de verschillende matrices niet meer zo groot zijn. Het efficiëntste helingproduct blijkt FDM + tetrathiol te zijn, wat met alle matrices een zeer stevig netwerk oplevert. Maar ook FDM + DETA lijkt in de meeste gevallen zeer degelijk te werken (enkel in het geval van RIM 135 – 100:30 werkt dit niet).

Het gebruik van TEA en DETA in combinatie met tetrathiol zal opnieuw vermeden worden want ook hier gaat de reactie te snel door.

Als interessante helingproducten kon uit deze helingtest FDM + tetrathiol en FDM + DETA gehaald worden. De bekomen resultaten waren gunstig genoeg om dit verder te onderzoeken.

Uit deze initiële matrixtesten werden vier potentiële helingproducten geselecteerd die op een kwantitatieve manier getest werden in de *'Tapered Double Cantilever Beam test'* (TDCB) (zie III.7).

- MDFBM + tetrathiol,
- MDFBM + DETA
- FDM + tetrathiol
- FDM + DETA

Alvorens de helingefficiëntie met deze helingproducten kwantitatief te onderzoeken, werden eerst de epoxymaterialen (EPON 828 en RIM 135) meer in detail gekarakteriseerd.

III.6 Conversiebepaling van epoxymaterialen

In samenwerking met het “*Department of Materials and Chemistry*” (MACH) van Prof. H. Rahier (VUB) werden de reeds vermelde matrices (EPON 828 en RIM 135) zowel in equimolaire hoeveelheden (EPON 828 (100:12) – RIM 135 (100:30)) als met overmaat vernetter (EPON 828 (100:20) – RIM 135 (100:50)) onderworpen aan een Differentiële Scanning Calorimetrie (DSC) studie (specificaties zie IV.6.2).

Op deze manier kon nagegaan worden of de gebruikte syntheseroute van de epoxymatrices zoals voorgesteld in dit werk (zie IV.4.1 – IV.4.2) een volledige conversie van functionele groepen oplevert. Indien dit het geval is, zullen bij equimolaire hoeveelheden nagenoeg geen ongereageerde functionele groepen meer aanwezig zijn. In het geval dat met een overmaat vernetter gewerkt wordt, zullen wel nog ongereageerde aminegroepen aanwezig zijn. Deze ongereageerde functionele groepen zorgen voor de adhesie van het nieuw gevormde netwerk aan het grensvlak van de originele matrix.

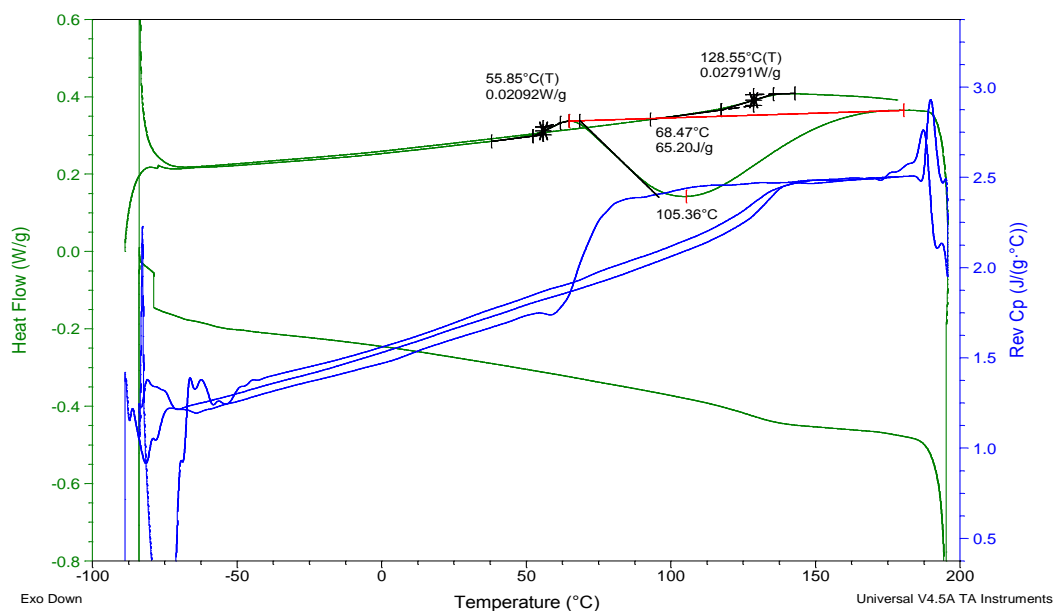
Wanneer de T_g van het mengsel boven de uithardingstemperatuur stijgt en dus diffusie de controlerende factor wordt, zal er geen volledige reactie plaatsvinden. Hierdoor zullen – zelfs bij werken met equimolaire hoeveelheden – nog ongereageerde functionele groepen aanwezig zijn. In dat geval zal het toevoegen van overmaat vernetter enkel zorgen voor een extra hoeveelheid ongereageerde aminegroepen.^[66]

Tabel III-9: Opsomming van de verschuiving van de T_g -waarden voor EPON 828 en RIM 135 matrices in equimolaire hoeveelheden hars en vernetter en met overmaat vernetter bij volledige vernetting.

Matrix	T_g na procedure (°C)	T_g finaal (°C)
EPON 828 <i>Regular</i> (100:12)	56	130
EPON 828 <i>Excess</i> (100:20)	54	83
RIM 135 <i>Regular</i> (100:30)	76	76
RIM 135 <i>Excess</i> (100:50)	48	48

Algemene bepaling van conversie in reagerende systemen

De conversiebepaling gebeurt aan de hand van een reeks DSC metingen. Hierbij wordt gestart met een niet-isotherme meting die toelaat dat de reactie (tussen hars en vernetter) volledig doorgaat (zie Figuur III-15). Uit deze meting kan, indien gestart wordt van een niet gereageerd mengsel, de warmte berekend worden die vrijkomt gedurende de volledige reactie (bv. EPON 828 resin en DETA – $\Delta H_r \approx 110$ kJ/mol). Als gevolg van deze reactie zal de T_g van het materiaal opschuiven tot een hogere waarde omdat de vernetting toeneemt (zie Tabel III-9). Wanneer de matrix reeds gedeeltelijk gereageerd heeft (bv. op lagere temperatuur), zal de warmte die vrijkomt minder zijn dan de warmte bij volledige reactie. De (partiële) warmte die nu vrijkomt, is de warmte van alle groepen die nog kunnen reageren. Dit geeft een indicatie voor de potentiële reactie die nog kan plaatsvinden. Op deze manier kan dus de conversie bepaald worden bij een bepaalde temperatuur.^[66]



Figuur III-15: DSC-curve bereikt met een verwarmingssnelheid van 5°C/min voor de EPON 828 matrix met equimolaire hoeveelheden hars en vernetter (100:12). De initiële T_g bedraagt ongeveer 56°C, deze schuift na volledige vernetting op tot ongeveer 129 °C.

Toegepast op epoxymaterialen

In deze situatie gaat de interesse uit naar de bereikte conversie bij de temperaturen die gebruikt worden voor de synthese van de gebruikte matrices (EPON 828: 24 uur bij 25°C en 16 uur bij 40°C & RIM 135: 24 uur bij 40°C en 16 uur bij 80°C – naar analogie met

literatuurgegevens^[67], dit om vergelijking mogelijk te maken). Voor beide matrices werd door de groep van Prof. H. Rahier de partiële warmtes bepaald. Op deze manier konden voor de gebruikte syntheseroute de conversies berekend worden, wat toelaat de ongereageerde epoxide- en/of aminegroepen te bepalen. Tabel III-10 geeft een overzicht van de bekomen resultaten.

Tabel III-10: Conversies bekomen via DSC voor de gebruikte matrices (EPON 828/ RIM 135) in zowel equimolaire hoeveelheden als met overmaat vernetter met de gebruikte synthese (zie IV.4.1 – IV.4.2).

Matrix	Conversie van de epoxidegroepen (%)
EPON 828 <i>Regular</i> (100:12)	±85
EPON 828 <i>Excess</i> (100:20)	±95
RIM 135 <i>Regular</i> (100:30)	±100
RIM 135 <i>Excess</i> (100:50)	±100

Tabel III-10 toont voor de EPON 828 matrix dat wanneer gebruik gemaakt wordt van het voorgesteld temperatuursverloop (zie IV.4.1) de matrix niet volledig gereageerd heeft en dit zowel met als zonder overmaat vernetter. Wanneer gewerkt wordt met equimolaire hoeveelheden wordt een conversie van de epoxidegroepen bereikt van 85%, waardoor nog 15% ongereageerde epoxidegroepen (en wegens de equimolaire hoeveelheden ook ongereageerde aminegroepen) overblijven. Beide fracties aan ongereageerde groepen kunnen gebruikt worden in de helingreactie. Ongereageerde epoxidegroepen kunnen immers reageren met de (amine of thiol) *crosslinker* uit het helingproduct, of krijgen via het gebruikte solvent voldoende mobiliteit om terug reactie aan te gaan met ongereageerde vernettergroepen. De ongereageerde amines kunnen door het solvent ook mobiliteit krijgen om te reageren met de epoxiden, of reactie aangaan met de maleïmidegroepen afkomstig van het helingproduct. Het gebruik van een overmaat vernetter zal dus tot een grotere hoeveelheid ongereageerde groepen leiden.

Voor de RIM 135 matrix is er een andere situatie. Bij het voorgestelde temperatuurverloop van de synthese wordt volledige conversie bereikt en dit zowel bij gebruik van equimolaire hoeveelheden als bij gebruik van een overmaat vernetter. Hierbij zal een verschil optreden tussen beide types matrix: bij gebruik van een overmaat vernetter zullen nog ongereageerde aminegroepen aanwezig zijn die later kunnen reageren met het

helingproduct. De adhesie van het helingproduct aan het oppervlak van de originele matrix wordt dus verwacht hoger te zijn bij gebruik van een overmaat vernetter.

De invloed van de overmaat vernetter zal dus veel kleiner zijn in het geval van de EPON 828 matrix in vergelijking met de RIM 135 matrix. Hieruit kan gehaald worden dat bij de RIM 135 matrix de overmaat vernetter een invloed kan spelen op het helinggedrag en daarom zal voor deze matrix zowel de equimolaire hoeveelheden (100:30) als de overmaat vernetter (100:50) verder onderzocht worden. Voor de EPON 828 blijkt de overmaat van minder belang, daaruit volgend zal in de kwantitatieve test enkel gebruik gemaakt worden van EPON 828 met equimolaire hoeveelheden (100:12).

III.7 Kwantitatieve test voor de helingefficiëntie

Als kwantitatieve test voor de helingefficiëntie werd gekozen voor de ‘*Tapered Double Cantilever Beam*’ (TDCB) test zoals voorgesteld door White *et al.* in 2002.^[67]

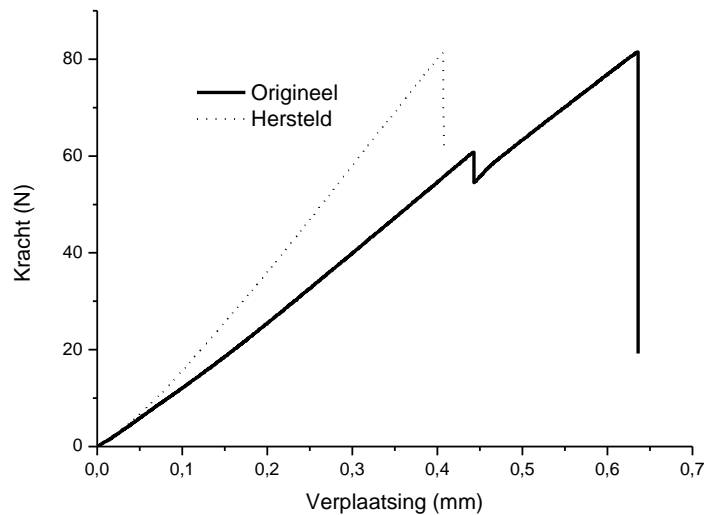
III.7.1 Inleiding

In deze TDCB test worden stalen, zoals gespecificeerd in IV.5.2, gebroken en terug hersteld door middel van verschillende helingproducten (zie III.5.3). Deze test wordt vaak voorgesteld in onderzoek naar zelfherstellende materialen, waardoor dit ook een goede referentie oplevert ten opzichte van de literatuur.^[67]

Uit de bekomen ‘*kracht vs. verplaatsing*’ curve kan de helingefficiëntie (η) bepaald worden. Dit gebeurt door de verhouding van de maximale kracht na heling en de maximale kracht van het originele materiaal (zie vergelijking [III-3]) die nodig is voor het breken van een TDCB staal.^[40, 68]

$$\eta = \frac{P_{hersteld}}{P_{origineel}} \quad \text{[III-3]}$$

Een voorbeeld van een ‘*kracht vs. verplaatsing*’ curve bekomen met de TDCB test wordt gegeven in Figuur III-16.



Figuur III-16: ‘Kracht vs. verplaatsing’ curve bekomen van TDCB test op een EPON 828 met equimolaire verhouding voor hars en vernetter en hersteld met MDFBM + tetrathiol (helingtijd = 5dagen) – Origineel materiaal (volle lijn) en hersteld materiaal (stippellijn).

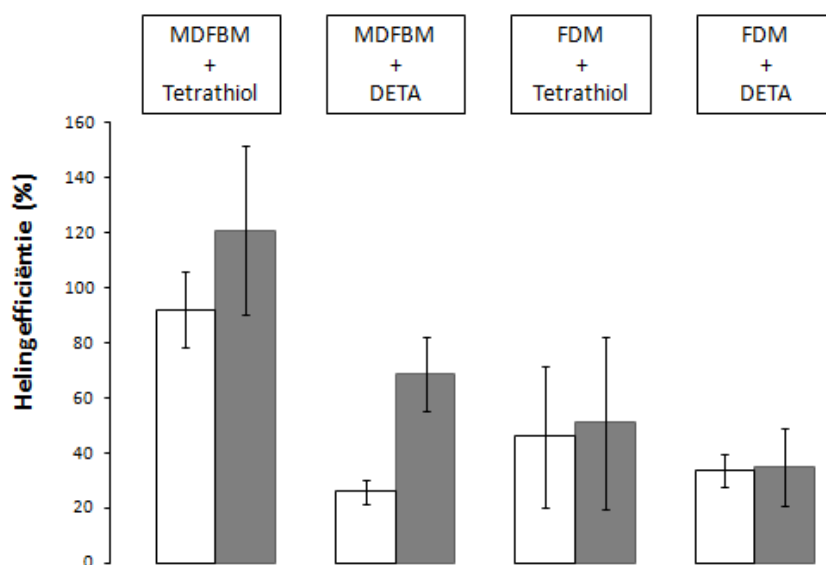
Het verschil in hellingsgraad van de curve voor en na heling is toe te kennen aan de Young modulus (E) van de netwerken die gebroken worden. In het herstelde materiaal zal de breuk plaatsvinden in het nieuw gevormde netwerk, dat niet noodzakelijk dezelfde eigenschappen vertoont als het originele materiaal. In het voorbeeld beschreven in Figuur III-16 is de Young modulus voor het nieuw gevormde materiaal groter dan het originele materiaal. Het effect van het verschil van de Young modulus op de eigenschappen van het materiaal werd niet onderzocht.

Zoals beschreven in III.6 werden drie types epoxymateriaal gebruikt voor de kwantitatieve test. Hierbij werd de helingefficiëntie bepaald na drie dagen (dit om een referentie te hebben met reeds onderzochte systemen^[7]) en na vijf dagen (om na te gaan of de reactie volledig is door gegaan). Voor de vier verschillende helingproducten (III.5.3) werden telkens vijf stalen getest om op deze manier een reproduceerbaar resultaat te krijgen van de helingefficiëntie. Hierbij dient vermeld te worden dat vijf stalen niet altijd voldoende zijn om een volledig betrouwbaar beeld te verkrijgen. Echter, gezien het beperkte tijdsbestek werd het *screenen* van de verschillende helingproducten als belangrijker beschouwd.

III.7.2 TDCB testen met EPON 828

Ten eerste werd de helingefficiëntie kwantitatief bepaald voor EPON 828. Er werd gekozen voor EPON 828 met equimolaire hoeveelheden om de redenen vermeld in III.6 (equimolaire hoeveelheden hars en vernetter leiden ook tot ongereageerde amines in de matrix). Op deze manier werd een referentie bekomen voor het voorgestelde systeem. Wegens tijdsgebrek werd in dit onderzoek geen studie gemaakt van de helingefficiëntie bij EPON die gesynthetiseerd werd met een overmaat vernetter.

De resultaten van de helingefficiënties voor vier verschillende helingproducten bij de EPON 828 matrix met equimolaire hoeveelheden hars en vernetter zijn te zien in Figuur III-17. Hier dient opgemerkt te worden dat de standaardafwijking vrij groot is. De waarden betreffen een gemiddelde van vijf stalen, wat te weinig is om te komen tot een betrouwbaar resultaat. Hier wordt dieper op in gegaan in III.7.5.



Figuur III-17: Resultaten voor TDCB testen op EPON 828 (100:12). Witte balken stellen helingtijd van drie dagen voor, grijze balken een helingtijd van vijf dagen.

De resultaten tonen een verschil in reactiesnelheid tussen de twee bismaleïmiden. Wanneer gebruik gemaakt wordt van MDFBM zijn de reacties na drie dagen nog niet afgelopen, bij gebruik van FDM is dit wel het geval. Ook kan opgemerkt worden dat MDFBM betere resultaten oplevert dan helingproducten gebaseerd op FDM (maximale helingefficiëntie met FDM bedraagt, na vijf dagen, 51%). Mogelijke verklaringen zijn dat

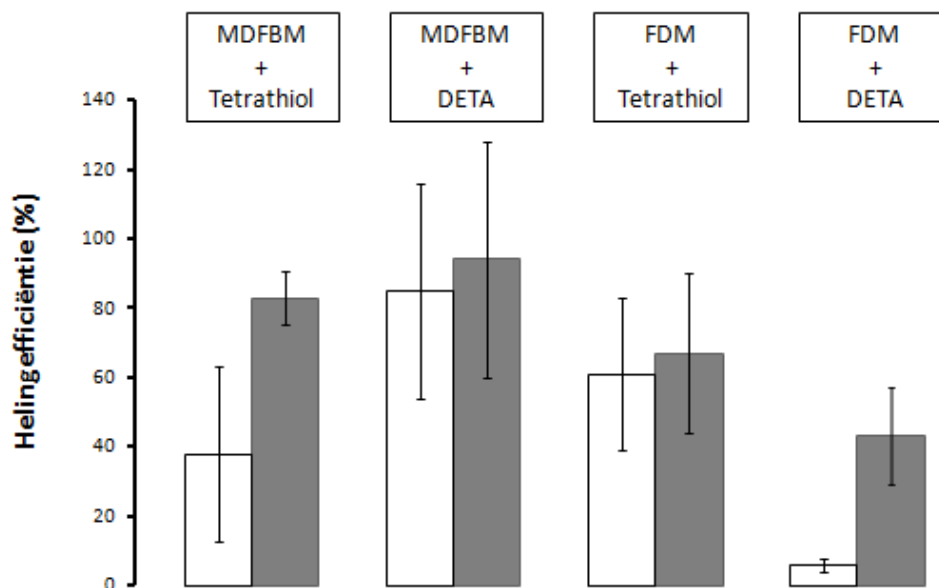
FDM in lagere concentratie gebruikt wordt (zie Tabel III-3) of dat FDM minder rotationele vrijheid bevat waardoor de functionele groepen minder goed bereikt kunnen worden. MDFBM + tetrathiol blijkt het beste resultaat op te leveren. Na drie dagen helingstijd bedraagt de gemiddelde helingsefficiëntie 92%, wat stijgt tot 121% na vijf dagen. Het herstelde materiaal is dus sterker dan het originele materiaal. Dit betekent ook dat – bij nieuwe scheurvorming – het originele materiaal beschadigd raakt en niet het nieuwgevormde netwerk. Deze scheur kan dan op zijn beurt hersteld worden met het helingproduct.

III.7.3 TDCB testen met RIM 135

Als tweede matrix werd gekozen voor de RIM 135 matrix, een meer geavanceerde matrix die eveneens commercieel verkrijgbaar is. Deze heeft een lagere viscositeit en leidt tot een steviger materiaal (zie II.1.6.1). Dit zal zicht geven op eventueel industriële applicaties van de voorgestelde systemen. Er werden zowel stalen gemaakt met equimolaire hoeveelheden hars en vernetter als met een overmaat vernetter.

III.7.3.1 RIM 135 met equimolaire hoeveelheden

Figuur III-18 geeft een samenvatting van de helingsefficiëntie van vier verschillende helingproducten toegepast op RIM 135 met equimolaire hoeveelheden hars en vernetter.

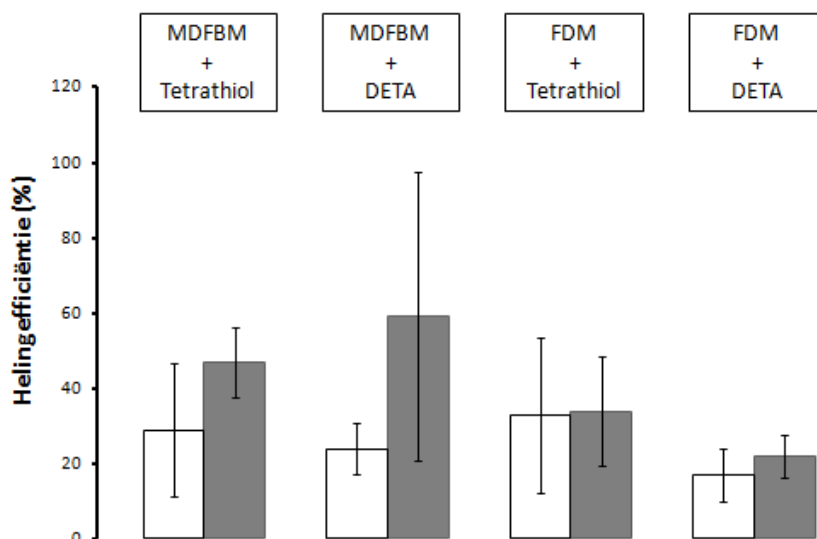


Figuur III-18: Resultaten voor TDCB testen op RIM 135 (100:30). Witte balken stellen helingstijd van drie dagen voor, grijze balken een helingstijd van vijf dagen.

Het is duidelijk dat, net als bij EPON 828, na drie dagen de reacties nog niet volledig doorgegaan zijn. Na vijf dagen is de helingefficiëntie voor alle helingproducten toegenomen. Ook is te zien dat voor deze matrix de helingproducten gebaseerd op MDFBM opnieuw beter presteren dan deze gebaseerd op FDM. Mogelijke redenen hiervoor zijn reeds toegelicht in III.7.2 (beperkte ketenmobiliteit en lagere concentratie voor FDM). Het beste resultaat wordt bekomen met MDFBM + DETA. De helingefficiëntie bedraagt 83 % na drie dagen en stijgt tot 94 % na vijf dagen. Maar door de grote standaardafwijking is dit geen betrouwbaar resultaat. MDFBM + tetrathiol levert ook een hoge helingefficiëntie (83%) en hierbij is de standaardafwijking voldoende klein. Dit helingproduct wordt dan ook als het meest belovende beschouwd. FDM + DETA blijkt dan weer het minst goede resultaat te geven, na drie dagen is de helingefficiëntie slechts 6%, na vijf dagen wordt dit 43%.

III.7.3.2 RIM 135 met overmaat vernetter

Zoals reeds toegelicht in III.6 heeft het voor RIM 135 wel meer zin om een studie te maken van de helingefficiëntie bij gebruik van een overmaat vernetter (overmaat vernetter zal in dit geval ongereageerde aminefunctionaliteiten bieden die kunnen reageren met het netwerk). De resultaten hiervan zijn te zien in Figuur III-19.



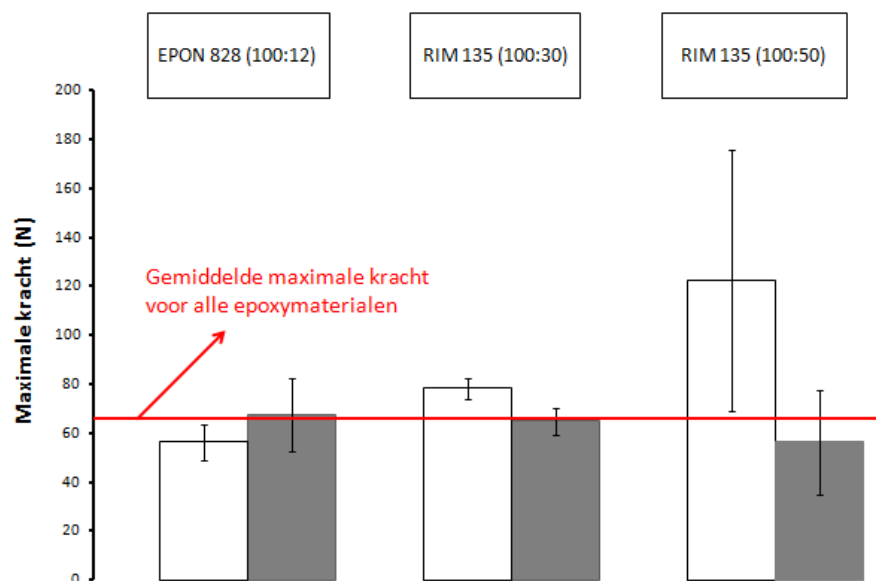
Figuur III-19: Resultaten voor TDCB testen op RIM 135 (100:50). Witte balken stellen helingtijd van 3 dagen voor, grijze balken een helingtijd van 5 dagen.

Uit Figuur III-19 valt op te merken dat de helingefficiëntie lager ligt dan voor de andere matrices. De maximale helingefficiëntie wordt in dit geval bereikt voor MDFBM /

DETA, 59%. Deze waarde is echter niet betrouwbaar door de (zeer) grote standaardafwijking. Opnieuw wordt bij MDFBM + tetrathiol een hoge helingefficiëntie bereikt (47%) in vergelijking met de andere helingproducten en is de standaardafwijking laag. De algemene trend blijkt opnieuw op te gaan: de helingproducten gebaseerd op MDFBM geven een beter resultaat dan deze gebaseerd op FDM. Ook is er nog verdere toename van de helingefficiëntie na drie dagen voor alle helingproducten.

III.7.4 Maximale kracht van het herstelde netwerk

Er dient rekening gehouden te worden met het feit dat helingefficiëntie een relatieve waarde is. Deze is ook beïnvloed door de sterkte van het oorspronkelijk materiaal. Daarom is het zinvol om ook de absolute waarden (maximale kracht) te vergelijken. Figuur III-20 toont voor het meeste belovende helingproduct (MDFBM + tetrathiol) de absolute waarden.



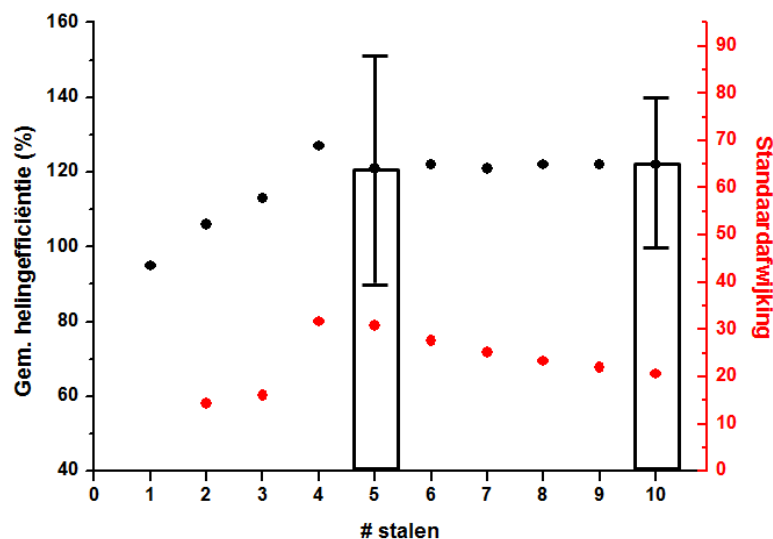
Figuur III-20: Samenvatting van de absolute resultaten van MDFBM + tetrathiol na vijf dagen helingstijd bij alle gebruikte matrices (EPON 828 – 100:12, RIM 135 – 100:30 en RIM 135 – 100:50). Witte balken stellen de maximale kracht van het originele materiaal voor, terwijl de grijze balken de maximale kracht van het herstelde staal tonen. De horizontale lijn stelt de gemiddelde maximale kracht voor de herstelde stalen met MDFBM + tetrathiol bij alle matrices.

Figuur III-20 toont dat de EPON 828 matrix de minst sterke is, terwijl RIM 135 met overmaat vernetter (100:50) de sterkste blijkt. Met dit grote verschil zal ook rekening moeten gehouden worden bij bepaling van de helingefficiëntie, zeker omdat blijkt dat voor alle

matrices het herstelde netwerk ongeveer even sterk (≈ 62 N) is. Dit zal natuurlijk een belangrijke factor spelen in de waarden voor de helingefficiëntie die verkregen werden.

III.7.5 Standaardafwijking

Zoals reeds opgemerkt werd in III.7.1 is de standaardafwijking voor de bekomen resultaten vrij hoog. Dit is te verklaren door het feit dat vijf stalen te weinig is om te komen tot een betrouwbaar beeld. Wanneer het aantal stalen opgetrokken wordt, zal de standaardafwijking afnemen en zal de gemiddelde waarde een realistischer beeld produceren. Om dit toe te lichten werd voor het meest belovende helingproduct (MDFBM + tetrathiol) de standaardafwijking en de gemiddelde helingefficiëntie bestudeerd voor tien opeenvolgende stalen, toegepast op EPON 828 (100:12) (zie Figuur III-21).



Figuur III-21: Gemiddelde helingefficiëntie (%) en standaardafwijking in functie van aantal TDCB stalen voor EPON 828 (100:12) met helingproduct MDFBM + tetrathiol na een helingtijd van 5 dagen. De balken verwijzen naar de gemiddelde helingefficiëntie voor vijf en tien stalen met de respectievelijke standaardafwijking.

Hieruit is te zien dat de helingefficiëntie vanaf vijf stalen een betrouwbare waarde oplevert, maar dat dit nog gepaard gaat met een hoge standaardafwijking. Deze standaardafwijking neemt af naarmate meer stalen getest worden. Om een aanvaardbare standaardafwijking te bekomen voor alle mogelijke helingproducten zijn nog meer stalen nodig. White *et al.* kozen voor zeventien stalen^[67] om een betrouwbaar resultaat te bekomen. Wegens tijdsgebrek is in dit eindwerk maar gewerkt met vijf stalen om zo een groter aantal helingproducten te kunnen *screenen*.

Hoofdstuk IV: Experimenteel deel.

IV.1 Glycidyl methacrylaat als zelfherstellend reagens

IV.1.1 Reactiviteit van GMA en amines

Benzylamide (BA) (0,45 ml – 4,14 mmol) wordt toegevoegd aan glycidyl methacrylaat (GMA) (0,55 ml – 4,125 mmol) in een glazen reactievat van 5 ml en dit bij zowel kamertemperatuur als bij 0°C (hiervoor werd het reactievat in een ijsbad ondergedompeld en de temperatuur regelmatig gecontroleerd). Het verloop van de reactie wordt gevolgd via ¹H-NMR. Naast de molaire 1:1 verhouding werd ook de reactiviteit nagegaan bij een 1:0,5 verhouding. Hiervoor werd BA (0,62 ml – 5,704 mmol) toegevoegd aan GMA (0,38 ml – 2,85 mmol). Deze laatste reactie werd ter controle herhaald met 2 w% inhibitor (8 mg – 0,0512 mmol) 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) om de spontane polymerisatie van GMA, tegen te gaan.

IV.1.2 Netwerkvorming GMA en diëthyleentriamine

Diëthyleentriamine (DETA) (0,29 ml – 2,604 mmol) wordt toegevoegd aan GMA (0,71 ml – 5,325 mmol) in een reactievat van 5 ml bij kamertemperatuur, in een 1:0,5 verhouding. Deze reactie wordt herhaald maar in een 1:0,2 verhouding, DETA (0,160 ml – 1,488 mmol) wordt opnieuw toegevoegd aan GMA (0,840 ml – 6,3 mmol) bij kamertemperatuur.

IV.2 Kinetiekstudie in verband met reactiviteit van maleïmiden

IV.2.1 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en amines

III.2.1.1 Reacties met primaire amines

Fenylmaleïmide (FM) (1,039 g – 6 mmol) wordt, bij kamertemperatuur, opgelost in 1,4-dioxaan (1,5 ml) in een glazen reactievat van 5 ml. Hierbij wordt propylamine (PA) (0,5 ml – 6 mmol) toegevoegd. Om de reactie te laten doorgaan bij 0°C, wordt het reactievat in een ijsbad geplaatst. Als eerste referentiereactie wordt methylmethacrylaat (MMA) (0,56 ml – 5,26 mmol) in een glazen reactievat van 2 ml gemengd met PA (0,44 ml – 5,28 mmol). Als tweede referentie wordt benzylamine (BA) (0,43 ml – 3,96 mmol) en butylglycidylether (BGE) (0,57 ml – 3,99 mmol) gemengd in een glazen reactievat van 2 ml. Met ¹H-NMR wordt van de bovenstaande reacties de conversie gevolgd.

III.2.1.2 Reacties met diëthyleentriamine

FM (0,208 g – 1,20 mmol) wordt opgelost in ethylacetaat (EA) (1,5 ml) in een glazen reactievat van 5 ml. Hierbij wordt diëthyleentriamine (DETA) (0,130 ml – 1,21 mmol voor 1:0,5 molverhouding en 65 µl – 0,6 mmol voor 1:0,2 molverhouding) toegevoegd. De conversie wordt gevolgd door ¹H-NMR.

IV.2.2 Modelstudie voor kinetiek van maleïmiden en thiolen

FM (0,208 g – 1,20 mmol) wordt opgelost in 1,4-dioxaan (1,72 ml – 10w%) in een glazen reactievat van 2 ml. Het reactievat wordt kort in het ultrasoonbad gehouden om volledige oplossing te verzekeren. Het reactievat wordt afgesloten met een septum en doorborrelt met stikstof (N₂). Hierna wordt 1-dodecaanthiol (DT) (0,285 ml – 1,20 mmol), trimethylolpropantris(3-mercaptopropionaat) (trithiol) (0,13 ml – 0,4 mmol) of pentaërythritol tetrakis(3-mercaptopropionaat) (tetrathiol) (0,12 ml – 0,3 mmol) toegevoegd. Het gebruik van katalysator werd gevarieerd. TEA (17 µl – 0,122 mmol), EPON 828 (0,125g – 100:12 gewichtsverhouding). Er werd ook een experiment uitgevoerd zonder katalysator.

IV.3 Gebruik van bismaleïmiden als mogelijk helingproduct

IV.3.1 Oplosbaarheid

1,1(methyleendi-4,1-fenyl)bismaleïmide (MDFBM) (0,358 g – 1 mmol) en N,N'-(1,3 fenyleendi)maleïmide (FDM) (0,05g – 0,174 mmol) worden toegevoegd aan verscheidene solventen (25w% - Ethylfenylacetaat, fenylacetaat, chloorbenzeen, 1,4-dioxaan, toluen, anisol, xyleen, tetrahydrofuran, n-hexaan, dimethylformamide, dichloormethaan, dodecaan, decaline, m-cresol, propyleenglycol monomethyletheracetaat), in een glazen reactievat van 2 ml. Na toevoegen van het solvent wordt de oplossing enkele minuten in het ultrasoonbad geplaatst. Hierna wordt de oplossing 10 minuten in de trekkast geplaatst. Indien er gedeeltelijke oplossing is, wordt extra solvent toegevoegd om te bepalen of MDFBM / FDM oplosbaar is in een meer verdunde oplossing.

IV.3.2 Reactiviteit voor amines

MDFBM (0,358 g – 1 mmol) en FDM (0,268 g – 1 mmol) worden in een glazen reactievat van 5 ml opgelost in m-cresol (1,21 ml – 25w% / 1,60 ml – 15w%). Het reactievat wordt afgesloten met een septum en doorborrelt met stikstof (N₂). Daarna wordt PA (170 µl – 2 mmol) toegevoegd. Via ¹H-NMR wordt de conversie gevolgd.

IV.3.3 Netwerkvorming

MDFBM (0,358 g – 1 mmol) of FDM (0,268 g – 1mmol) wordt opgelost in m-cresol (1,24 ml – 25w% / 1,60 ml – 15 w%) in een glazen reactievat van 5 ml. Hierbij wordt DETA (108 µl – 1 mmol / 43 µl – 0,4 mmol), trithiol (220 µl – 0,6 mmol) of tetrathiol (190 µl – 0,5 mmol) toegevoegd. Door middel van een magnetische roervlo wordt de oplossing homogeen gemengd. Als katalysator wordt voor de reactie met tri- en tetrathiol ofwel TEA (7 µl – 0,05 mmol) of fijngemalen EPON 828 (100:12) gebruikt. Via ¹H NMR wordt de conversie gevolgd tot wanneer visueel werd vastgesteld dat een netwerk gevormd is (magnetische roervlo roteert niet meer).

IV.4 Initiële matrixtesten

IV.4.1 Synthese EPON 828 matrix

EPON 828 wordt met behulp van een spatel gemengd met DETA in een 250 ml kolf. Wanneer gebruik gemaakt wordt van equimolaire hoeveelheden zal een gewichtsverhouding van 100 tegen 12 (EPON 828 tegen DETA) gebruikt worden. Bij het gebruik van een overmaat vernetter zal als verhouding 100 tegen 20 gebruikt worden. Na goed homogeen mengen van het mengsel, wordt deze kolf gedurende 5 minuten onder hoog vacuüm geplaatst. Hierna wordt het mengsel uitgegoten, in een vooraf uitgesneden polydimethylsiloxaan (PDMS) *spacer* die op een glasplaat en een andere PDMS *spacer* (zonder uitsnijdingen) ligt. Hierboven wordt opnieuw een PDMS *spacer* (zonder uitsnijdingen) en een glasplaat gelegd (zie Figuur IV-1). Dit geheel wordt samengehouden met klemmen en verticaal geplaatst. Deze opstelling wordt voor 1 dag in de trekkast geplaatst bij kamertemperatuur, gevolgd door 1 dag bij 40°C.



Figuur IV-1: PDMS spacer (dikte = 2 mm) voor synthese van matrixplaten.

IV.4.2 Synthese RIM 135 matrix

RIM 135 wordt in een 250 ml kolf toegevoegd, gevolgd door de verharder RIMH137, de gewichtsverhouding in dit geval zal 100:30 (equimolair) of 100:50 (overmaat verharder) zijn. Dit mengsel wordt geroerd door middel van een spatel gedurende 10 minuten tot een homogene blauwe oplossing bekomen wordt. Vervolgens wordt dit mengsel aan de vacuümpomp gehangen via een kraantje. Nu kan het mengsel op dezelfde manier als vermeld bij de EPON 828 matrix in de PDMS spacer worden gebracht (Figuur IV-1). Dit geheel wordt overnacht uitgehard bij 40°C gevolgd door 15 uur op 80°C.

IV.4.3 Helingstesten met matrixplaat

MDFBM (0,358 g – 1 mmol) wordt opgelost in 1,24 ml m-cresol (25w%) of FDM (0,258 g – 1 mmol) wordt opgelost in 1,60 ml m-cresol (15w%) en dit in glazen reactievat van 2 ml. Hierbij werd respectievelijk tetrathiol (190 μ l – 0,49 mmol), tetrathiol (190 μ l – 0,49 mmol) + TEA (1 druppel), tetrathiol (190 μ l – 0,49 mmol) + DETA (1 druppel) of DETA (50 μ l – 0,465 mmol) aan toegevoegd. Als referentie werd GMA (1 ml – 7,5 mmol) in een reactievat van 2 ml gebracht. Van deze mengsels werd met een spuit 0,2 ml opgezogen en dit op een stuk matrix gelegd. Op dit matrix plaatje werd een ander matrixplaatje gelegd en dit geheel werd stevig aangedrukt (zie Figuur III-14). Op regelmatige tijdstippen wordt gecontroleerd of de plaatjes aan elkaar vastgehecht zijn.

IV.5 Tapered Double Cantilever Beam test

IV.5.1 Silicone mal

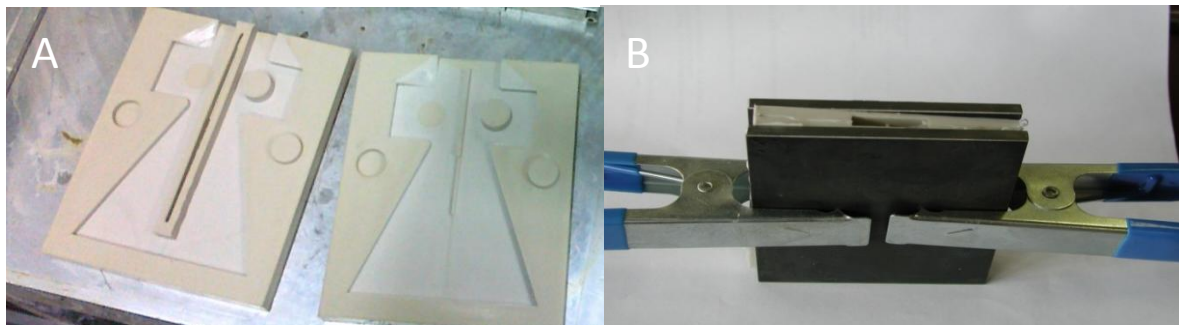
Elastosil 4670A (57 g) wordt gemengd met verharder 4670B (5,7 g) in een plastic beker. Dit mengsel wordt gedurende 5 minuten stevig geroerd met een spatel totdat een volledig homogeen mengsel bekomen wordt. Hierna wordt dit mengsel over de aluminium mal gegoten (zie Figuur IV-2) waarbij gezorgd wordt dat het mengsel gelijk verdeeld is over de mal. De lucht die nog aanwezig zou zijn, wordt verwijderd door zachtjes met de mal te tikken. De aluminium mal wordt overnacht in de trekkast geplaatst. Hierna wordt de mal nog 4 uur op een verwarmplaat bij 40°C geplaatst om volledig uitharding te verzekeren. De silicone mal voor de ‘*Tapered Double Cantilever Beam*’ (TDCB) samples kan nu gemakkelijk uit de aluminium mal verkregen worden.



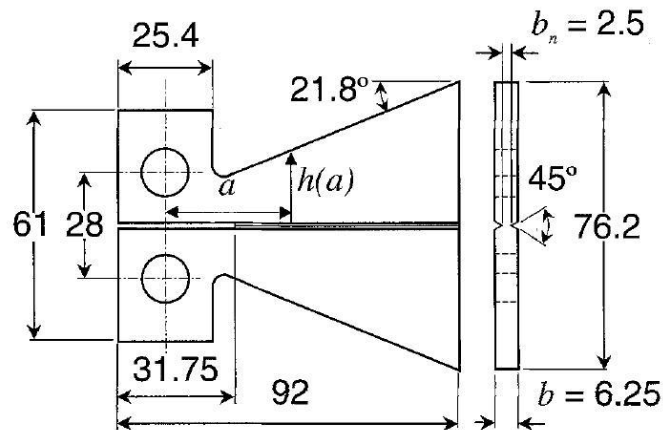
Figuur IV-2: Aluminium mal voor silicone TDCB mallen.

IV.5.2 TDCB stalen

RIM 135 (28g – 100:30 / 24,87g – 100:50) / EPON 828 (36,04g – 100:12 / 34,75g – 100:20) wordt gemengd met RIMH137 (8,4g – 100:30 / 12,43g – 100:50) / DETA (3,96g – 100:12 / 6,25g – 100:20) in een 100 ml kolf. Dit wordt gemengd met een spatel voor 10 minuten tot een homogeen mengsel bekomen wordt. Vervolgens wordt dit mengsel onder hoog vacuüm geplaatst om de opgeloste lucht uit het mengsel te verdrijven. Het bekomen luchtvrrije mengsel wordt met een naald overgebracht tussen 2 siliconen mallen (zie Figuur IV-3A), bekomen via de reeds beschreven procedure (IV.5.1), tot deze volledig gevuld is. De silicone mallen bevinden zich tussen 2 stalen platen die met klemmen samengehouden worden (zie Figuur IV-3B). Dit geheel wordt op kamertemperatuur (voor EPON 828 matrix) of 40°C (voor RIM 135 matrix) geplaatst voor 24 uur, hierna worden de stalen uit de silicone mallen genomen en voor 16 uur in de oven geplaatst bij 40°C (voor EPON 828 matrix) of 80°C (voor RIM 135 matrix). Specificaties van de stalen zijn te zien in Figuur IV-4.



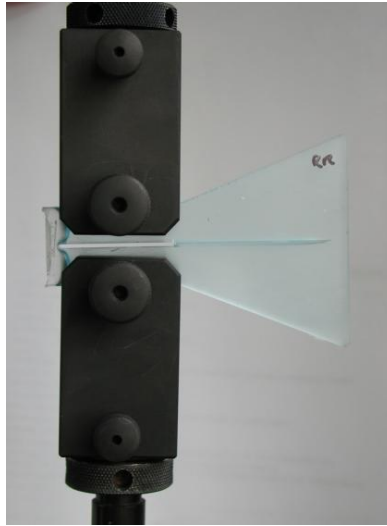
**Figuur IV-3: Silicone mallen die gebruikt worden voor TDCB stalen te bereiden.
A) open B) geklemd tussen 2 stalen platen.**



Figuur IV-4: Specificaties van TDCB-staal volgens White *et al.*^[67] (afstanden zijn in mm).

IV.5.3 TDCB test

Een scheermes wordt geklemd op een bankvijs. Het TDCB staal wordt op het scheermes geplaatst ter hoogte van de verdunning. Met een hamer wordt zachtjes op het staal getikt tot het scheermes zich in het staal dringt. Op deze wijze wordt een kleine 'precrack' gemaakt. Het staal wordt bevestigd in de trekbank met 2 stalen pinnen door de openingen (zie Figuur IV-5). Via het zelfontworpen testprogramma (specificaties zie Tabel IV-1) wordt het staal opengetrokken tot het staal breekt. Hierbij wordt eerst in stap 1 een openingssnelheid aangenomen van $5 \mu\text{m}/\text{sec}$.^[67] Na 0,15 mm wordt zowel de kracht als de verplaatsing terug gezet op 0. Op deze manier zullen fluctuaties komende van het vastgrijpen van het staal in de klemmen genegeerd worden. Het staal wordt verder opengetrokken aan $5 \mu\text{m}/\text{sec}$ en dit tot een krachtopbouw van 10 Newton. Hierdoor zullen kleine krachtverliezen door wrijving genegeerd worden. Hierna zal het staal opengetrokken worden tot er breuk optreedt. Een breuk wordt gedefinieerd als een vermindering van 20 % van de kracht. Na breuk wordt het staal verwijderd nadat de trekbank terug in de beginpositie is gekomen.



Figuur IV-5: TDCB staal bevestigd in de trekbank.

Tabel IV-1: Specificaties voor TDCB test.

Programmasectie	Opdracht	Eindvoorwaarde
1)	Openingsnelheid = 0,005 mm/s	0,15 mm
2) & 3)	Kracht = 0 Positie = 0	-
4)	Openingsnelheid = 0,005 mm/s	10 N
5)	Openingsnelheid = 0,005 mm/s	20 % afname in kracht

IV.5.4 Stalen herstellen

Met behulp van een 1 ml spuit en een 0,9 x 70 mm naald wordt 30 μ l helingproduct (de helingproducten worden op een identieke manier als vermeld in IV.4.3 gemengd) in de scheur toegevoegd. Het staal wordt met een klem samengedrukt om het contact te verzekeren. Op deze wijze wordt het staal bewaard voor 3 of 5 dagen bij kamertemperatuur. Na deze tijd wordt het staal opnieuw in de trekbank geplaatst en wordt dezelfde test als vermeld in IV.5.3 volgens de specificaties in Tabel IV-1 herhaald.

IV.6 Gebruikte apparatuur.

IV.6.1 ^1H Nucleaire Magnetische Resonantie

^1H Nucleaire Magnetische Resonantie (^1H NMR) spectra werden opgenomen met een Bruker Avance 300 (300 MHz) Fourier-Transformatie (FT) - NMR toestel. De spectra werden geanalyseerd met behulp van de beschikbare software (ADC / Spec Manager van ACD Labs).

IV.6.2 Differentiële Scanning Calorimetrie

Differentiële scanning calorimetrie (DSC) analyses werden uitgevoerd met een TA Instruments Q2000 DSC met autosampler optie en Refrigerated Cooling System (RCS). Stikstofgas werd gebruikt als spoelgas (*purge gas*). De samples werden bestudeerd in TAI Tzero Hermetic Aluminum sample pans. DSC analyses werden uitgevoerd in samenwerking met VUB IR-MACH (FYSC) onder leiding van Prof. H. Rahier.

IV.6.3 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische analyse (TGA) werd uitgevoerd op een Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. De thermogrammen werden geanalyseerd met de STARe software van Mettler-Toledo.

IV.6.5 Fourier Transform Infrarood (FT-IR) metingen

Infrarood spectra met geattenueerde totale reflectie (ATR) werden opgenomen met een Perkin Elmer FTIR SPECTRUM 1000 spectrometer en een PIKE Miracle ATR eenheid. De analyse van de spectra gebeurde met behulp van de IR software van Perkin Elmer.

IV.6.6 Trek-rek bank

TDCB testen werden uitgevoerd op een Tinius Olsen H10KT met een loadcell van 5000 N. De 'lading-verplaatsingscurves' werden geanalyseerd met de Test Navigator software.

IV.7 Gebruikte producten.

Alle producten en solventen (zie Tabel IV-2) zijn gebruikt zoals ontvangen van de leverancier zonder zuivering.

Tabel IV-2: Tabel met gebruikte producten en solventen.

Naam	Afkorting	Leverancier	Zuiverheid (%)
Benzylamine	BA	Acros Organics	99,5
Glycidyl Methacrylaat	GMA	Sigma-Aldrich	97
4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy	TEMPO	Sigma-Aldrich	97
Diëthyleentriamine	DETA	Sigma-Aldrich	99
Fenylmaleïmide	FM	Sigma-Aldrich	97
Propylamine	PA	Acros Organics	98
1,4-dioxaan	-	Acros Organics	≥98
Methylmethacrylaat	MMA	Fluka	99
Butylglycidylether	BGE	Sigma-Aldrich	95
Ethylacetaat	EA	Fluka	≥99,7
1-dodecaanthiol	DT	Fluka	97
Trimethylolpropantris(3-mercaptopropionaat)	Trithiol	Sigma-Aldrich	95
Pentaërythritoltetrakis(3-mercaptopropionaat)	Tetrathiol	Sigma-Aldrich	95
Triëthylamine	TEA	Acros Organics	99
EPON 828 <i>resin</i>	-	Hexion	-
1,1(methyleendi-4,1-fenyl)bismaleïmide	MDFBM	Sigma-Aldrich	95
N,N'-(1,3 fenyleendi)maleïmide	FDM	Acros Organics	97
Ethylfenylacetaat	EFA	Sigma-Aldrich	99
Fenylacetaat	FA	Sigma-Aldrich	99
Chlorobenzeen	CB	Acros Organics	99
Tolueen	-	Fisher Scientific	99
Anisol	-	Acros Organics	99

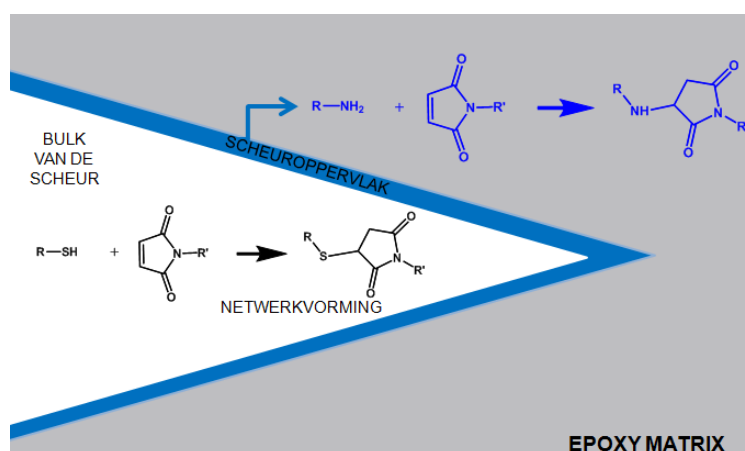
Tabel IV-2 (vervolg): Tabel met gebruikte producten en solventen.

Naam	Afkorting	Leverancier	Zuiverheid(%)
Xyleen	-	Fluka	99
Tetrahydrofuran	THF	Sigma-Aldrich	≥99,5
n-hexaan	-	Sigma-Aldrich	≥97
Dimethylformamide	DMF	Acros Organics	99,8
Dichloormethaan	DCM	Sigma-Aldrich	99,8
Dodecaan	-	Fluka	98
Decaline	-	Carl Roth	≥98
Propyleenglycol monomethyletheracetaat	Dow Solvent	Sigma-Aldrich	≥99,5
meta-cresol	m-cresol	Acros Organics	99
RIM 135 Resin	-	Hexion	-
RIMH 137	-	Hexion	-
Elastosil 4670A	-	mctechnics	-
Verharder 4670B	-	mctechnics	-

Hoofdstuk V: Besluit

Het *doel* van deze thesis was de optimalisatie van de gebruikte chemie voor het gebruik in zelfherstellende (epoxy)materialen gebaseerd op microcapsules. In een recente paper op dit gebied^[7] werd gebruik gemaakt van glycidyl methacrylaat, waarbij de methacrylaat- en epoxidefuncties reageren met ongereageerde aminefuncties van de matrix. Ter verbetering van deze strategie werd een Michael reactie voorgesteld waarbij bismaleïmiden reageren met multifunctionele thiolen en amines.

In eerste instantie werd via een uitgebreide kinetiekstudie met enkelvoudige modelcomponenten, de snelheid van de helingreactie onderzocht. Er kan een onderscheid gemaakt worden tussen de reactie aan het oppervlak van de scheur en deze in de bulk van de scheur (zie Figuur V-1). Aan het oppervlak van de scheur zullen tussen maleïmiden en amines reacties optreden, aangezien de epoxymaterialen ongereageerde aminefuncties bevatten. De modelreacties hiervoor bleken zeer snel te zijn (volledige conversie in vijf minuten). Voor de reacties in de bulk van de scheur werden de reacties tussen maleïmiden en thiolen nader onderzocht. Hieruit bleek dat de modelreacties snel verliepen en dat de (epoxy)matrix, door middel van de aanwezige tertiaire amines, de reactie kan katalyseren.



Figuur V-1: Schematische voorstelling van een scheur waarbij aan het oppervlak reactie optreedt tussen ongereageerde aminefunctionaliteiten in het epoxymateriaal en bismaleïmide bevattende helingproducten. In de bulk van de scheur treedt reactie op tussen bismaleïmidecomponenten en een multifunctioneel thiol.

In tweede instantie werd de netwerkvorming meer in detail onderzocht. Hiervoor werd gebruik gemaakt van twee (commercieel beschikbare) bismaleïmiden en dit in combinatie met multifunctionele amines (DETA) en thiolen (tri- en tetrathiol). De reacties met amines tonen aan dat de adhesie van het nieuw gevormde netwerk met de originele (epoxy)matrix snel zal plaatsvinden (reeds na 24 uur is er voor MDFBM netwerkvorming opgetreden). Wanneer netwerkvorming tussen bismaleïmiden en thiolen nader onderzocht werd, bleek dat deze reactie gekatalyseerd wordt door de tertiaire amines die aanwezig zijn in de (epoxy)matrix. Binnen de twee dagen had voor alle modelreacties vernetting plaatsgevonden.

In laatste instantie werd de vooropgestelde chemie toegepast als helingmechanisme voor epoxymaterialen. Hierbij werden de helingproducten eerst onderworpen aan een (zelf ontworpen) kwalitatieve test die een *screening* toeliet voor mogelijk gebruik in een zelfherstellend systeem. Hierna werden de best werkende helingproducten geselecteerd voor een meer gedetailleerd onderzoek. Dit gebeurde via de kwantitatieve ‘*Tapered Double Cantilever Beam*’ (TDCB) test. Uit deze test bleek dat MDFBM + tetrathiol als meest belovende helingproduct geïdentificeerd werd. Zowel bij gebruik van – de in literatuur vaak gebruikte – EPON 828 als de – meer geavanceerde commercieel beschikbare – RIM 135 epoxymatrix, leverde het vermelde helingproduct helingefficiënties op die, na vijf dagen, van 80 tot 120% gaan.

Algemeen kan besloten worden dat een alternatieve chemie voor het gebruik in microcapsules werd ontwikkeld die een verbetering biedt voor de huidig bekende zelfherstellende systemen. Met behulp van eenvoudige moleculen kan een netwerk gecreëerd worden dat chemisch verankerd is met het originele (epoxy)materiaal. Verder onderzoek momenteel aan de gang binnen de onderzoeksgroep polymeerchemie, zal moeten uitwijzen of de gebruikte chemie kan geïncorporeerd worden in microcapsules voor gebruik in dagdagelijkse toepassingen.

Referenties

- [1] Wolf O., "Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe (European Commission - Report)", 2005.
- [2] White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., *et al.*, *Nature* **2001**, 409, 794.
- [3] Dry C.M., Sottos N.R., "Passive Smart self-repair in polymer matrix composite materials", in *Conference on recent advances in adaptive and sensory materials and their applications*, Virginia, USA, 1992438
- [4] Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R., *Nat. Mater.* **2007**, 6, 581.
- [5] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L., *Nature* **2008**, 451, 977.
- [6] Fall R., *Master thesis Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA* **2001**.
- [7] Meng L.M., Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q., *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6030.
- [8] Ghosh S.K., "Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies and Applications", Wiley-VCH, 2009.
- [9] Iijima S., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1992**, 27, 39.
- [10] Van der Zwaag S., "Self-healing materials: an alternative approach to 20 centuries of materials science", Springer, 2007.
- [11] Summer School IOP Self Healing Materials, Van der Zwaag S., Vlieland island, The Netherlands 2010.
- [12] Brinkman E., "Self-Healing materials: concept and applications", The Hague, 2010.
- [13] Hager M.D., Greil P., Leyens C., van der Zwaag S., Schubert U.S., *Adv. Mater.* **2010**.
- [14] De Jong R., *Mens & Molecule* **2010**, 6, 12.
- [15] Chen X., Dam M.A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S.R., *et al.*, *Science* **2002**, 295, 1698.
- [16] Murphy E.B., Wudl F., *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 35, 223.
- [17] Schmide A.M., *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1168.
- [18] Chung C.M., Roh Y.S., Cho S.Y., Kim J.G., *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3982.
- [19] Abry J.C., Bochart S., Chateauminois A., Salvia M., Giraud G., *Composite Sci. Technol.* **1999**, 59, 925.
- [20] Hou L., Hayes S.A., *Smart Mater. Struct.* **2002**, 11.
- [21] Yarlagadda S., Kim H.J., Gillespie J.W., Shevchenko N.B., Fink B.K., *J. Compos. Mater.* **2002**, 36.
- [22] Wang Y., Bolanos E., Wudl F., Hahn T., Kwok N., *Proceedings of SPIE* **2007**, 6526.
- [23] Park J.S., Takahashi K., Guo Z., Wang Y., Bolanos E., Hamann-Schaffner C., *et al.*, *J. Compos. Mater.* **2008**, 42, 2869.
- [24] Kirkby E.L., Rule J.D., Michaud V.J., Sottos N.R., White S.R., Manson J.A.E., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2253.
- [25] Williams K.A., Boydston A.J., Bielawski C.W., *J. Roy. Soc. Interface* **2007**, 4, 359.
- [26] Chujo Y., Sada K., Saegusa T., *et al.*, *Macromolecules* **1990**, 23, 2693.
- [27] Jyothi N.V., Prasanna M., Prabha S., Seetha Ramaiah P., Srawan G., Sakarkar S.N., *Int. J. Nanotechnol.* **2009**, 3.

- [28] Park S.J., Shin Y.S., Lee J.R., *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 241.
- [29] Lee Y.H., Kim C.A., Jang W.H., Choi H.J., Jhon M.S., *Polymer* **2001**, 42.
- [30] Frère Y., Danicher L., Gramain P., *Eur. Polym. J.* **1996**, 34.
- [31] Makino K., Mack E.J., Okano T., Kim S.W., *J. Controlled Release* **1990**, 3.
- [32] Takao M., Tetsuya T., Ichiro C., *BBA - Enzymology* **1973**, 321.
- [33] Yuan, Rong, Zhang, *Polymer* **2008**, 49, 2531.
- [34] Yuan L., Liang G., Xie J., He S., *Colloid Polym. Sci.* **2006**, 49.
- [35] Brown E.N., Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R., *J. Microencapsul.* **2003**, 20, 719.
- [36] Sun G., Zhang Z., *Int. J. Pharm.* **2002**, 242.
- [37] Yang J., Keller M., Moore J., White S., Sottos N., *Macromolecules* **2008**, 41.
- [38] Cho S.H., Andersson M., White S.R., Sottos N.R., Braun P.V., *Adv. Mater.* **2006**, 18, 997.
- [39] Yin T., Rong M.Z., Zhang M.Q., Yang G.C., *Composite Sci. Technol.* **2007**, 67, 201.
- [40] Wool R.P., O'Connor K.M., *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 5953.
- [41] Lin C.B., Lee S., Liu K.S., *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 1399.
- [42] Caruso M.M., Delafuente D.A., Ho V., Sottos N.R., Moore J.S., White S.R., *Macromolecules* **2007**, 40, 8830.
- [43] Caruso M.M., Blaiszik B.J., White S.R., Sottos N.R., Moore J.S., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1898.
- [44] Wu D.Y., Meure S., Solomon D., *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 479.
- [45] <http://www.arkema.com>, 14/05/2011.
- [46] <http://www.conti-online.com/generator/www/de/en/continental/automobile/themes/car-tires/contiseal/link-contiseal.html>, 14/05/2011.
- [47] <http://www.lexus.com/>, 14/05/2011.
- [48] <http://www.infiniti.com/global/en/about/technology#/about/technology>, **14/05/2011**.
- [49] <http://www.suprapolix.com/index.php>, 14/05/2011.
- [50] Michael A., *Am. Chem. J.* **1887**, 9.
- [51] Vernon B., Tirelli N., Bachi T., Haldimann D., Hubbell J., *J. Biomed. Mater. Res.* **2003**, 64, 447.
- [52] Mather B., Viswanathan K., Miller K., Long T., *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 487.
- [53] Wu D., Liu Y., He C., Chung T., Goh S., *Macromolecules* **2004**, 37, 6763.
- [54] Chan J., Hoyle C., Lowe A., Bowman M., *Macromolecules* **2010**, 43, 6381.
- [55] Okumoto S., *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1544.
- [56] Haas H.C., Macdonal R.I., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1973**, 11, 327.
- [57] Yan G.P., Wang X.Y., Wang X.L., Huang S.W., Zhuo R.X., *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 1748.
- [58] White J.E., Scaia M.D., *Polymer* **1984**, 25, 850.
- [59] White J.E., Snider D.A., Scaia M.D., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1984**, 22, 589.
- [60] Yuan, Gu, Liang, Zhang, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 2107.
- [61] <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>, 24/04/2011.
- [62] <http://www.sigmaaldrich.com/belgium-nederlands.html>, 24/04/2011.

- [63] <http://www.acros.be/>, 24/04/2011.
- [64] Hoyle C.E., Lowe A.B., Bowman C.N., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 39, 1355.
- [65] Li M., De P., Gondi S.R., Sumerlin B.S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 5093.
- [66] Menczel J.D., Prime R.B., "*Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2009.
- [67] Brown E.N., Sottos N.R., White S.R., *Exp. Mech.* **2002**, 42.
- [68] Mostovoy S., Crosley P.B., Ripling E.J., *J. Mater.* **1967**, 3, 661.