

Self healing surface treatments for space applications: case of solar panels

Traitements de surface auto cicatrisants pour applications spatiales : cas des panneaux solaires

A. Périchaud^{*}, W. Ballout^{*}, D. Donescu^{**}, C. Nistor^{**} and M.J-M. Abadie^{***}

^{*}Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Université de Provence et Société Catalyse, Master Park, 116 Bd. de la Pomme, 13011 Marseille, France, Tel: 33 4 91 87 93 60, Email a.perichaud@catalyse-fr.com

^{**} National R&D Institute for Chemistry and Petrochemistry, ICECHIM, Bucharest, Romania.

^{***}Nanyang Technological University, School of Materials Science & Engineering, Singapore.

Abstract : The polymer materials are likely to suffer constraints leading to the formation of cracks and fissures, often in depth, where their detection remains difficult and their repair virtually impossible. These cracks are at the origin of adverse consequences as degradation or a dysfunction of the system. To remedy all these problems, the self ("Self-Healing") appears as the best solution. In the framework of materials self using an agent of repair, three points are crucial for the implementation of the following: the storage of the agent of reparation (microcapsules or hollow fibers), the carriage of this agent the fissure and the outbreak of the action of reparation. The reaction of repair is caused by the scope of constraints at the level of the crack. It causes the breakdown of microcapsules or hollow fibers. The agent of repair is then transported to the crack capillary forces and under the effect of the catalyst generally dispersed in the material, blocking the crack. This polymerization can be controlled or highlighted by Scanning Electronic Microscopy (SEM) and by Infrared Spectroscopy (IR). After a discussion on the state of the art in this field, we present here the latest results of our research.

Keywords: polymer, microcapsules, hollow fibers, SEM, IR

Introduction

Les matériaux polymères sont susceptibles de subir des contraintes conduisant à la formation de craquelures et des fissures, souvent en profondeur, où leur détection demeure difficile et leur réparation quasi impossible. Ces fissures sont à l'origine de conséquences néfastes comme une dégradation ou un dysfonctionnement du système. Pour pallier tous ces problèmes, l'autoréparation (« Self-Healing ») apparaît comme la meilleure solution. Il existe deux grands concepts de matériaux autoréparables. Le premier consiste en la fermeture de la fissure et le second en le comblement de celle-ci. Dans le cas d'une fermeture de la fissure, ce sont les principes de la chimie supramoléculaire qui sont mis en jeu. Le rapprochement des deux faces peut être réalisé par des matériaux à mémoire de forme (alliage métallique ou polymère) par exemple. Dans le cas du comblement de la fissure, la fissure est remplie par un agent de réparation généralement de même nature que le revêtement qui comblera la fissure après avoir été polymérisé. Dans le cadre des matériaux autoréparables utilisant un agent de réparation, trois points sont cruciaux pour la mise en œuvre de ceux-ci : le stockage de l'agent de réparation (microcapsules ou fibres creuses), le transport de cet agent à la fissure et le

déclenchement de l'action de réparation. La réaction de réparation est engendrée par le champ de contraintes au niveau de la fissure. Celui-ci provoque la rupture des microcapsules ou des fibres creuses. L'agent de réparation est alors transporté jusqu'à la fissure par les forces capillaires et polymérise sous l'effet du catalyseur généralement dispersé dans le matériau, bouchant ainsi la fissure. Cette polymérisation peut être contrôlée ou mise en évidence par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Spectroscopie Infrarouge (IR).

Le recours à des composants fonctionnels, stockés dans des matériaux composites pour rétablir les propriétés physiques après endommagement, a longtemps été préconisé par plusieurs chercheurs. Un grand nombre de laboratoires de différentes universités dans le monde (universités de l'Illinois, de Bristol et de Delaware...) ont commencé les recherches dans ce secteur, il y a une dizaine d'années à peine. Il s'agit là d'une véritable course contre la montre, tant le marché semble prometteur. Chacun tente de mettre ses acquis au profit de cette technologie avec l'espoir d'obtenir l'autoréparation la plus optimale. Les applications sont infinies, si le produit devient abordable en termes de coût. On parle surtout aujourd'hui des secteurs de l'aéronautique et du spatial.

2. Les recherches actuelles sur l'autoréparation

S. R. White *et al* [1-4] (une équipe de l'université d'Illinois) ont encapsulé un agent d'autoréparation (dicyclopentadiène) dans des microcapsules dispersées dans une matrice therm durcissable (Figure 1). En cas d'endommagement, lorsque la fissure se forme, elle rompt

les microcapsules et libère l'agent cicatrisant qui progresse par capillarité dans le plan de la fissure. Il entre en contact avec le catalyseur, déclenchant une polymérisation qui solidifie les bords de la fissure.

La séquence d'images enregistrée par ces auteurs (Figure 2) montre la rupture d'une microcapsule suivie de la libération de l'agent de réparation. Il est à noter qu'un pigment rouge a été ajouté pour faciliter la visualisation.

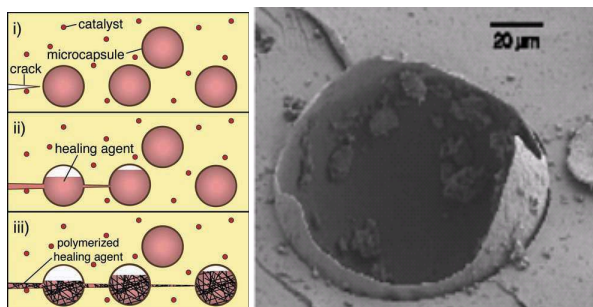


Figure 1. Concept de l'autoréparation et photo MEB d'une fracture d'une microcapsule auto réparatrice (à base urée-formaldéhyde).

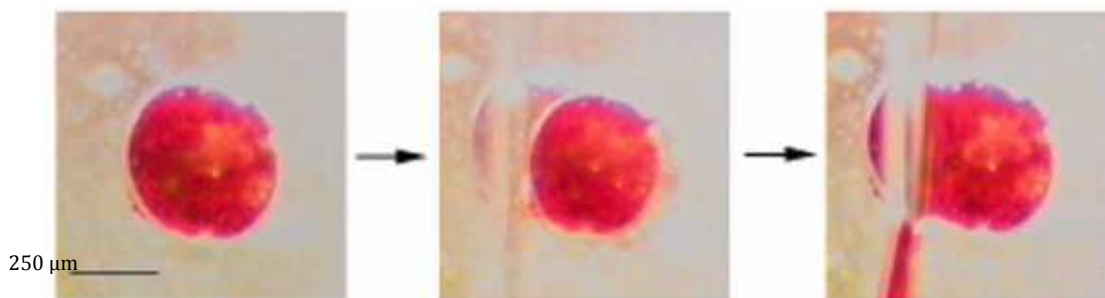


Figure 2. Rupture d'une capsule autoréparatrice.

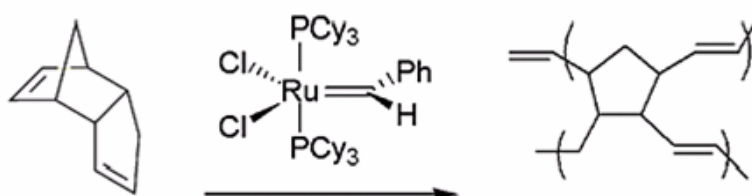


Figure 3. Mécanisme réactionnel

Ces mêmes auteurs [5] ont encapsulé le catalyseur de Grubbs (dichlorure de bis(tricyclohexylphosphine)benzylidène ruthénium (IV)) dans des microsphères de paraffine pour favoriser sa dispersion dans la résine époxyde et éviter sa dégradation suite au contact avec l'agent durcisseur (diéthylènetriamine) de la résine (Figure 3).

Les microcapsules induisent une résistance à la fracture dans les matériaux composites. Cette résistance à la fracture croît avec la concentration de microcapsules jusqu'à atteindre une valeur maximale. Cette concentration varie avec le diamètre des microcapsules. Les échantillons comportant de petites microcapsules présentent une résistance maximale à des concentrations de microcapsules plus faibles.

L'efficacité de la réparation est obtenue par essai de la résistance à la rupture qui consiste à évaluer la résistance à la fissuration. Cette résistance dépend des agents et de leurs proportions dans le mélange. Avec 2.5 % en poids de catalyseur de Grubbs et 5 % en poids de microcapsules (contenant le DCPD), 90.3 % de réparation ont été obtenues après 48 heures à température ambiante. Une augmentation de la température [6] conduit à une augmentation de la vitesse d'autoréparation (Figure 4). Dans leur dernier ouvrage (16 octobre 2008) les chercheurs de l'Illinois ont encapsulé une résine époxyde avec un additif alimentaire (éthylène phényllactate) dans des microcapsules d'urée-formaldéhyde d'un diamètre de 150 µm permettant d'obtenir 100 % de réparation.

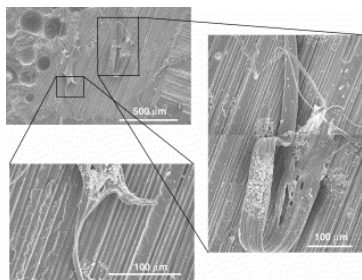


Figure 4. Image MEB de la surface d'une fracture autoréparée après 30 min.

Tao Yin *et al* [7] ont encapsulé une résine époxyde dans des microcapsules d'urée-formaldéhyde de diamètre compris entre 30 et 70 µm. Ils ont ensuite incorporé ces microcapsules dans une résine époxyde contenant un agent de durcissement (complexe $\text{CuBr}_2(2\text{-méthylimidazole})$) dissout dans la matrice. L'incorporation de ces microcapsules et du durcisseur dans les matrices époxydes conduit à une légère diminution du module de Young, à une amélioration de l'élongation à la rupture et à une absence de changement significatif au niveau de la résistance à la traction.

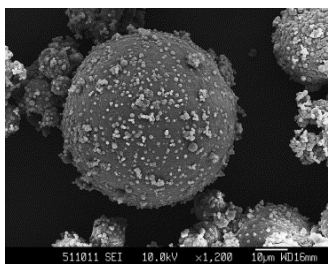


Figure 5. Cliché MEB d'une microcapsule d'urée formaldéhyde chargée en époxyde.

Le seul inconvénient de cette technique réside dans le réapprovisionnement des microcapsules. En effet une fois que celles-ci sont cassées, elles libèrent les agents actifs qui se propagent dans la fissure et polymérisent. Mais ce processus de réparation ne peut se produire qu'une seule fois. Une nouvelle piste a donc été abordée.

Depuis peu, le professeur P.H. Geubelle a indiqué que les recherches s'orientaient également vers la mise au point de systèmes mimétiques de la peau, plus actifs.

Sur ce modèle, les chercheurs de l'université de l'Illinois ont déposé un revêtement époxyde relativement rigide sur un polymère assez ductile. La couche externe contient le catalyseur (Grubbs). La couche interne est parcourue par un réseau tridimensionnel de fins canaux (200 µm) chargés en dicyclopentadiène. En cas d'endommagement, l'agent autoréparant atteint le catalyseur, polymérise et comble les fissures en quelques heures. La cicatrisation a lieu sans intervention extérieure. Ces microcanaux fournissent une source renouvelable d'agent d'autoréparation permettant la réparation répétée des fissures.

Il reste à résoudre le problème de l'accès limité au catalyseur. Les chercheurs de l'université d'Illinois travaillent sur un double système vasculaire qui fournirait

les deux composants de cicatrisation : un système vasculaire contenant le réactif (monomère) et un système vasculaire contenant le catalyseur (durcisseur).

Ce brevet [8] relate de l'amélioration de la durée de vie de balles de golf par auto-réparation des craquelures suite à la réaction de polymérisation entre un agent d'auto-réparation (dicyclopentadiène, dicyclohexa-(ou penta ou octa)-diène ou une dioléfine liquide tricyclique) contenu dans des microcapsules et un catalyseur dispersé (catalyseur de Grubbs) dans la matrice polymère.

Ces brevets [9,10] décrivent une manière d'autoréparer un matériau polymère à l'aide de microcapsules (urée-formaldéhyde ou autre) chargées en composé polymérisable (monomère (dicyclopentadiène, norbornène, cyclooctadiène, isocyanate, acrylate, caprolactone...) ou prépolymère). Ces capsules ainsi qu'un activateur de polymérisation (catalyseur (Schrock, Grubbs) ou amorceur) sont inclus dans un matériau polymère composite (polyamide, polyester (polyéthylène téréphtalate), polycaprolactone, résines époxydes...).

Un activateur (catalyseur tel qu'un mélange de dérivés de tungstène ou d'étain et d'un halogénure métallique alkyle) est emprisonné dans des capsules à base de cires, de dérivés (cellulosiques, de polyesters...[11]). Ces capsules synthétisées, entre autres, par spray-cooling ou évaporation de solvant, sont dispersées avec une substance polymérisable (siloxanes fonctionnalisés, monomères époxydes, oléfines cycliques...) dans la matrice polymère. Il est à noter qu'un promoteur d'adhésion (agent de couplage silane par exemple) peut être ajouté pour faciliter l'adhésion entre la matrice polymère et les capsules.

Ce travail [12] décrit une formulation polymérisable à base de microcapsules permettant l'auto-réparation de matériaux composites. La formulation comporte des microcapsules chargées d'un matériau polymère fluable et un agent de polymérisation (catalyseur) fixé sur la surface externe des microcapsules. Le composé fluable encapsulé peut être constitué de monomères par exemple le norbornène (bicyclo [2,2,1]hept-5-ène) ou d'oligomères (dicyclopentadiène ou triéthoxysilyl-norbornène partiellement polymérisé...) ou des combinaisons monomères/oligomères. De plus, de petites quantités de solvant peuvent être ajoutées pour favoriser le fluage du matériau polymérisable, en particulier lorsque des oligomères sont utilisés comme agent de réparation. L'agent de polymérisation ou catalyseur employé est généralement un composé à base de ruthénium, d'indium ou d'osmium.

L'invention [13] concerne un procédé pour la fabrication d'une couche de revêtement en polyuréthane therm durcissable ayant des propriétés d'autocicatrisation. Selon l'invention, le mélange réactionnel est constitué essentiellement d'un diisocyanate, du polyol et d'un catalyseur spécifique de trimérisation. Ce mélange est déposé par coulée ou pulvérisation sur le support de formation de la couche, ensuite la réaction de trimérisation sur ledit support est effectuée, ainsi que la polymérisation de la couche polyuréthane par action de la chaleur.

L'invention [14] relate d'une composition autoréparatrice composée d'un polymère, d'un mélange de

composés comportant des fonctions amines liées au polymère et de microcapsules chargées en matériau polymérisable fluable dispersées dans la matrice polymère. Sous contraintes notamment mécaniques, les microcapsules se rompent et libèrent le polymère qui réticule avec les composés aminés présents dans la matrice polymère.

3. Choix du principe actif (l'agent autoréparant) et du photoamorceur

Les choix de l'agent autoréparant et du photoamorceur dépendent directement des conditions physiques de l'espace (température maximum : +300°C (coté exposé aux

rayons solaires), -120°C (coté non exposé aux rayons solaires), radiations UV 200-400 nm et une pression de 10^{-4} Pa.

Les microcapsules doivent aussi avoir une taille comprise entre 1 et 20 µm. Plusieurs procédés d'encapsulation ont été testés (procédés d'encapsulation par polymérisation urée formaldéhyde, par polymérisation interfaciale et procédé sol-gel) afin de définir la méthode la plus adaptée aux conditions aérospatiales.

Nous avons retenu le procédé sol-gel (Figure 6) qui répond à la totalité du cahier des charges.

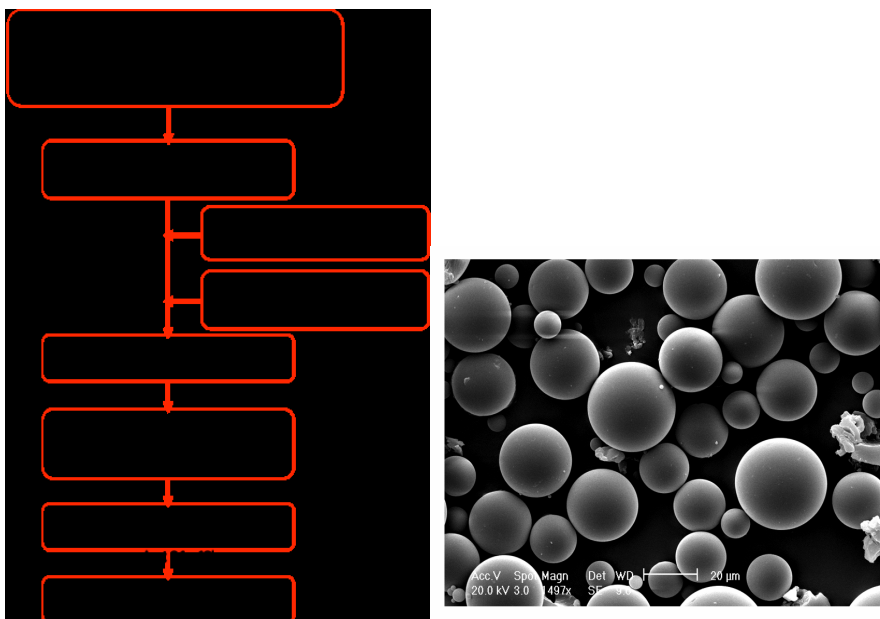


Figure 6. Procédé sol-gel et photo MEB des microcapsules obtenues.

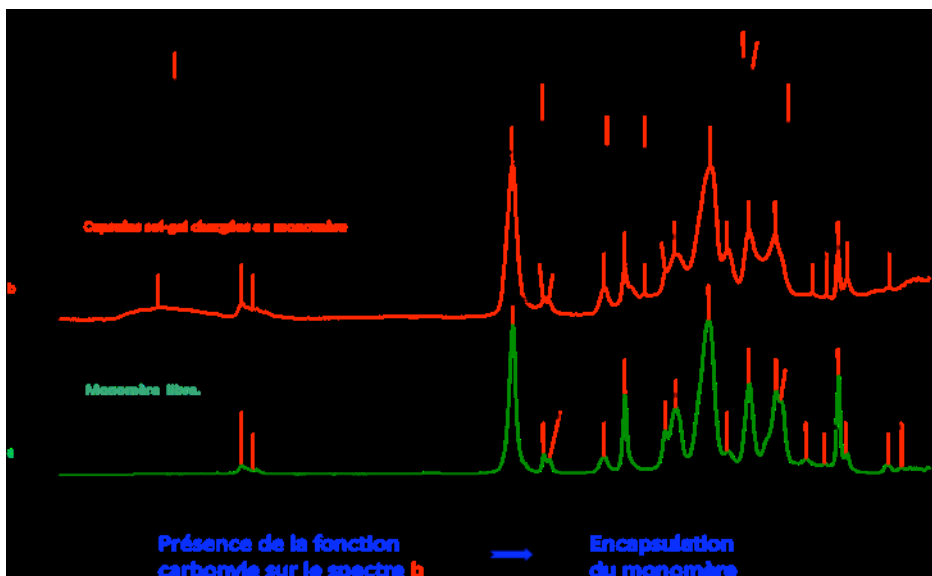


Figure 7. Spectres IRTF des capsules creuses (a), des capsules chargées (b) et du monomère (c).

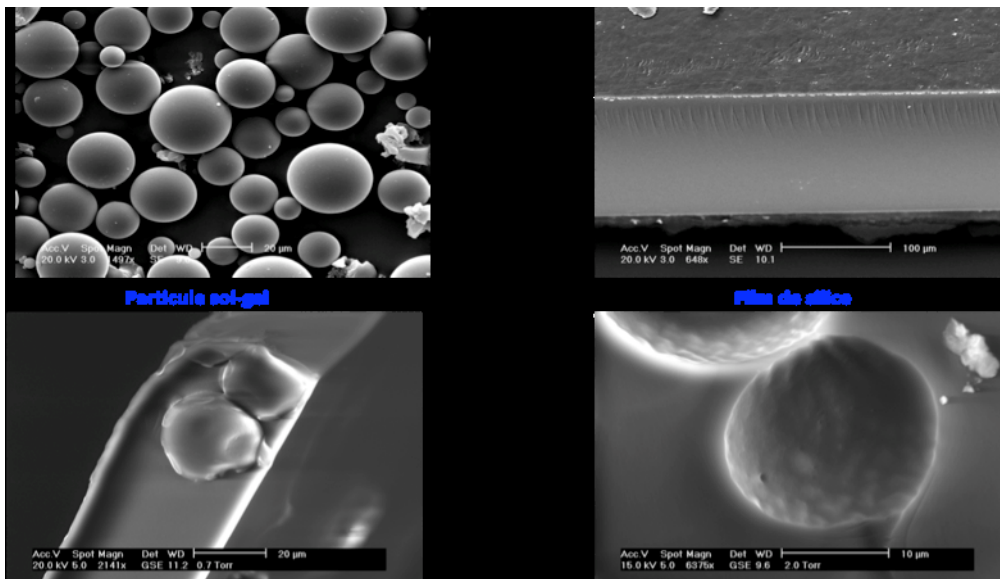


Figure 8. MEB des capsules, du film et des capsules incorporées dans le film

Les spectres IRTF démontrent que le monomère a bien été encapsulé par le procédé sol-gel (Figure 7).

Les microcapsules sol-gel contenant l'agent autoréparant ont été ensuite incorporées dans un revêtement de silice. Des photographies prises au microscope électronique à balayage sont présentées (Figure 8).

4. Photopolymérisation après rupture des microcapsules

Des pourcentages de 5, 10 et 15 % de microcapsules (procédé sol-gel) chargées en agent de réparation ont été

incorporées dans un film de polyimide (Figure 9). Des microfissures de 100 microns ont été pratiquées sur les 3 échantillons (ligne 1, $t = 0$). Une irradiation UV a alors été produite et des microphotographies ont été prises à 10 (ligne 2), 20 (ligne 3) et 30 minutes (ligne 4) qui montrent progressivement la cicatrisation des fissures.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'OTAN (North Atlantic Treaty Organization) pour la bourse de recherche (SfP 982837) qui leur a été accordée.

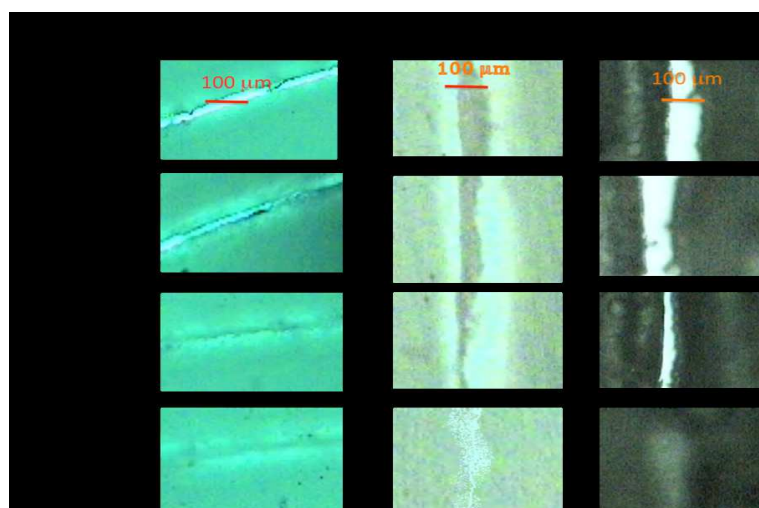


Figure 9. Autocicatrisation sous rayonnements UV

BIBLIOGRAPHIE

1. White S. R., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Kessler M. R., Sriram S. R., Brown E. N., and Viswanathan S., *Nature*, 409, **2001**, pp. 795-797.
2. Brown E. N., White S. R., and Sottos N. R., *Comp. Sci. Tech.*, 65 (15-16), **2005**, pp. 2474-2480.
3. Rule J. D., Sottos N. R., White S. R., and Moore J. S., *Educ. Chem.*, 42(5), **2005**, pp. 130-132.
4. Brown E. N., White S. R., and Sottos N. R., *J. Mat. Sci.*, 39, **2004**, pp. 1703-1710.
5. Rule J., Brown E. N., Sottos N. R., White S. R., and Moore J. S., *Adv. Mat.*, 17(2), **2005**, pp. 205-208.
6. Kessler M. R., Sottos N. R., and White S. R., *Composites Part A : Appl. Sci. Manuf.*, 34(8), **2003**, pp. 743-753.
7. Yin T., Rong M.Z., Zhang M. Q., and Yang G. C., *Comp. Sci. Tech.*, 67(2), 2007, pp. 201-212.
8. Harris K. M., and Rajagopalan M., *Golf ball compositions with microencapsulated healing agent*, US Patent No. 6808461, **2002**.
9. White R. S., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Sriram S. R., Kessler M. R., and Brown E. N., *Multifunctional autonomically healing composite material*, US Patent No. 6858659, **2005**.
10. White R. S., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Sriram S. R., Kessler M. R., and Brown E. N., *Multifunctional autonomically healing composite material*, US Patent No. 6518330, **2003**.
11. Brown P. V., and Cho Soo H., *Self-healing polymers*, WO Patent No. 2006121609, **2006**.
12. Skipor A., Scheifer S., and Olson B., *Self Healing Polymer Compositions*, US Patent No. 7108914, **2006**.
13. Muller R., and Daude G., *Process for the fabrication of a self-healing polyurethane film and obtained product*, EP0402212, **1990**.
14. Scheifer S. M., Skipor A. F., and Brown A., *Method and chemistry for automatic self-joining of failures in polymers*, US Patent No. 6858660, **2005**.

Received: 15 September 2009

Accepted: 12 October 2009