



SELF-HEALING MATERIALS

Caio C. L. Cagnoto, João P. M. Gerbi, Victor S. Torricillas, Yan Z. Carvalho
caio.cagnoto@usp.br, joao.gerbi@usp.br, victor.torricillas@usp.br, yan.carvalho@usp.br

RESUMO

1. Definição

Materiais auto-curantes são aqueles capazes de restabelecer suas propriedades originais automaticamente e autonomamente mesmo após sofrerem dano térmico ou mecânico [1].

2. Histórico

Historicamente é encontrado concreto utilizado pelos romanos com capacidade auto-curante. Esse concreto se constitui por cinza vulcânica (Pozzolane Rosse), cal e água, essa mistura reage formando cristais de aluminossilicato de cálcio (Stratlingite) que crescem na direção interfacial evitando o crescimento da trinca nessa região [2].

Atualmente, o uso mais comum de materiais auto-curantes é minimizar falhas por fadiga. A fadiga começa no interior do material, como uma microtrinca, que cresce até seu tamanho crítico gerando a fratura. Os materiais auto-curantes, por sua vez, atuam na microtrinca evitando que a trinca se propague [3].

3. Diferentes materiais auto-curáveis

3.1. Materiais auto-curáveis intrínsecos (Figura 1)

São aqueles que o agente de cura é a própria matriz do material que refaz as ligações químicas desfeitas, tal característica só é possível graças ao caráter reversível das ligações. Por se tratar da própria matriz essa ação pode acontecer várias vezes. A autocura só é iniciada após dano ou por incitação externa [4].

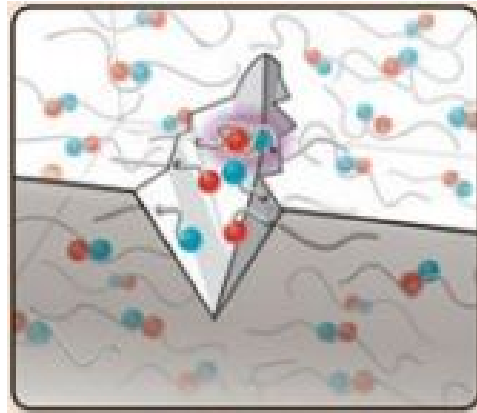


Figura 1: Materiais autocuráveis intrínsecos [4]

3.2. Materiais autocuráveis baseados em cápsulas (Figura 2)

Tem sua capacidade de cura apenas uma vez, pois seu agente de cura são cápsulas locais incorporados ao material que atuam quando o local fratura ocorrendo a abertura das cápsulas, após a reação química o local é reconstruído. [4].

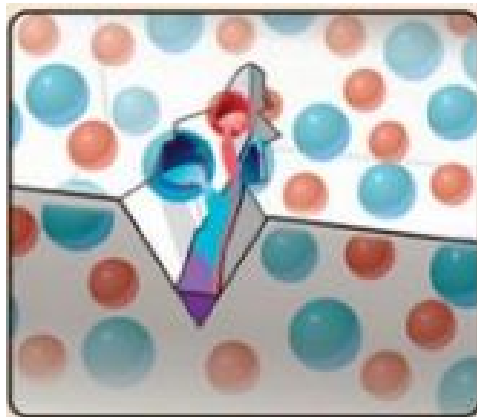


Figura 2: Materiais autocuráveis baseados em cápsulas [4]

3.3. Materiais auto-curáveis vascular (Figura 3)

Esse material tem um armazenador específico do agente de cura, que nesse caso, é dentro dos canais ou capilares, após o rompimento do capilar os agentes entram em contato e realizam a cura do material no local específico, sua regeneração também é limitada [4].

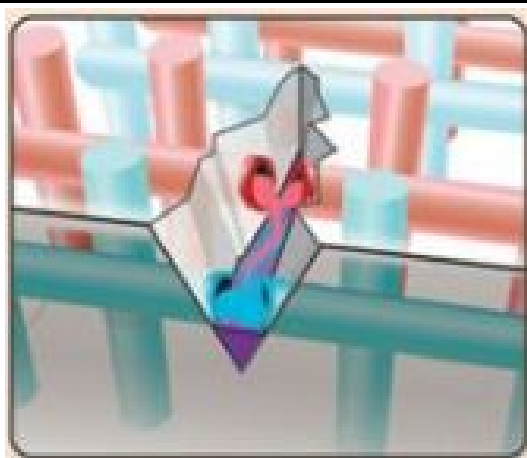


Figura 3: Materiais autocuráveis vascular [4]

4. Conceitos de microestrutura e propriedades

Alguns materiais já possuem, naturalmente, um processo de autocura. Porém, é possível adotar diferentes estratégias para criar um material com capacidade de autocura e melhorar suas propriedades mecânicas quando submetida à forças externas que criam trincas no material. É importante lembrar que esses processos apenas aumentam a vida útil do material, pois o mecanismo de autocura é limitado e, após a recuperação do material algumas vezes, ele perde a capacidade de regenerar e pode vir a falhar [4].

4.1 Ligações cruzadas reversíveis

A reticulação polimérica é o processo feito para cadeias poliméricas formarem ligações covalentes, ou seja, formarem ligações entre moléculas lineares que produzem polímeros tridimensionais de alta massa molecular. Esse processo causa um aumento da rigidez da estrutura polimérica, melhorando as propriedades mecânicas. Porém, é um processo irreversível.

Uma reticulação muito alta causa uma rigidez muito grande na estrutura, tendendo à fragilidade. Além disso, o fato de ser irreversível causa uma grande dificuldade na reutilização do polímero. Para melhorar o processamento desses polímeros reticulados, pode-se adicionar ao polímero ligações cruzadas reversíveis que se quebrarão durante o processamento, mas têm a capacidade de se formarem novamente, tornando o processo de fabricação e reciclagem mais proveitoso sem perder as propriedades do material [5].

4.2 Microcápsulas

O agente de cura nesse caso podem ser sólidos micrométricos, gotículas líquidas ou gases envolto por uma microcápsula inerte cuja função é proteger o agente de cura do ambiente externo. Essas cápsulas têm tamanhos que podem variar na escala de nano para micrométrica, seu formato também podem ser variados desde esféricos até irregulares. A maior desvantagem desse processo é a incerteza de alcançar curas múltiplas ou completa, pois não há como determinar a quantidade exata de agente já consumi [6]

O professor Scot White, junto aos colaboradores, realizaram em 2001 a primeira demonstração prática deste processo e sua eficiência, sendo aplicada em uma matriz polimérica com catalisadores e cápsulas dispersas (Figura 4). O teste do professor Scot foi feito em uma matriz epoxi com o agente de cura dicitlopentadieno (DCPD) e com catalisador de Grubbs, o contato entre esses dois elementos recuperam o material, como mostra a figura abaixo (Figura 5) [6].

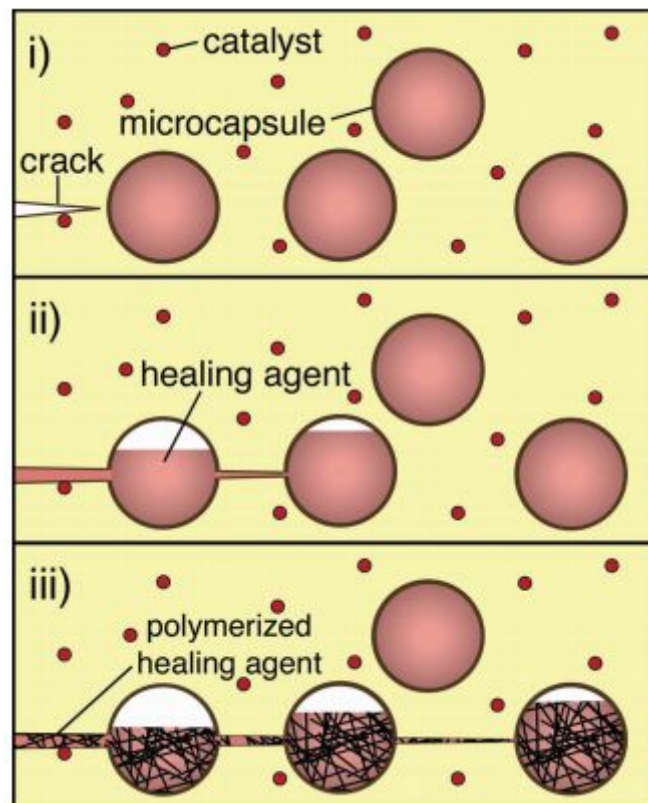


Figura 4: Rompimento da cápsula pela trinca [7]

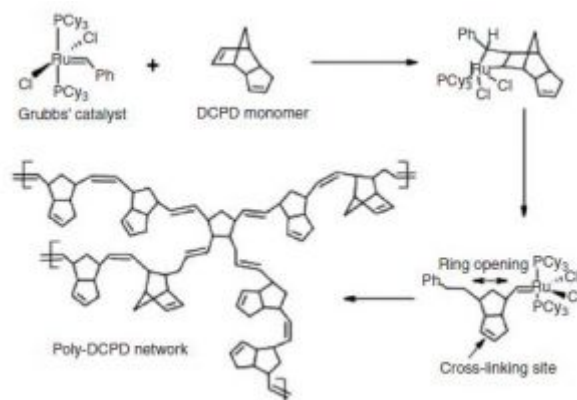


Figura 5: Reação Química entre DCPD e catalisador Grubbs [6]

4.3 Estruturas tubulares ocas

Otimizando o armazenamento do agente de cura (aumentando a capacidade de recuperação) foi desenvolvido reservatórios maiores feitos de fibras de vidro borossilicato que podem estar dispostas em camadas de 0 até 90° na matriz. Elas têm o diâmetro entre 30 e 100µm com um vazio de 55% (Figura 6) . O esquema da montagem da estrutura tubular oca na matriz pode ser vista na (Figura 7) [6].

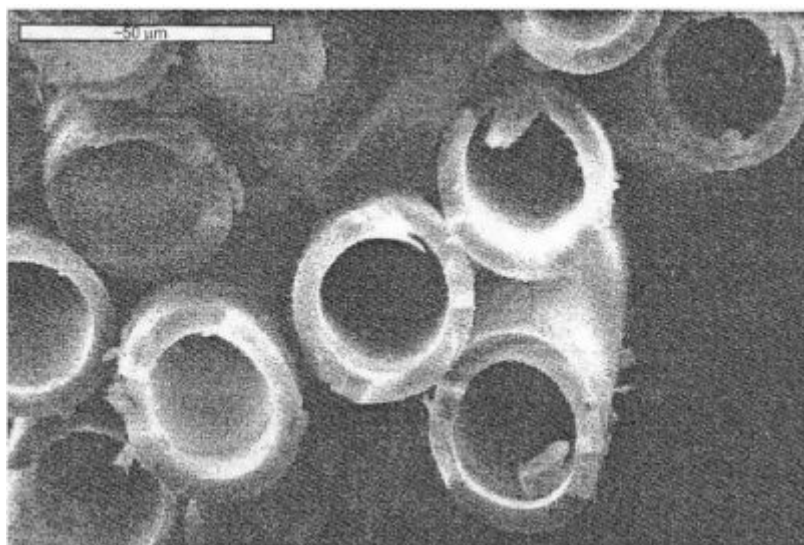


Figura 6: Microscopia Ótica da estrutura tubular oca [6]

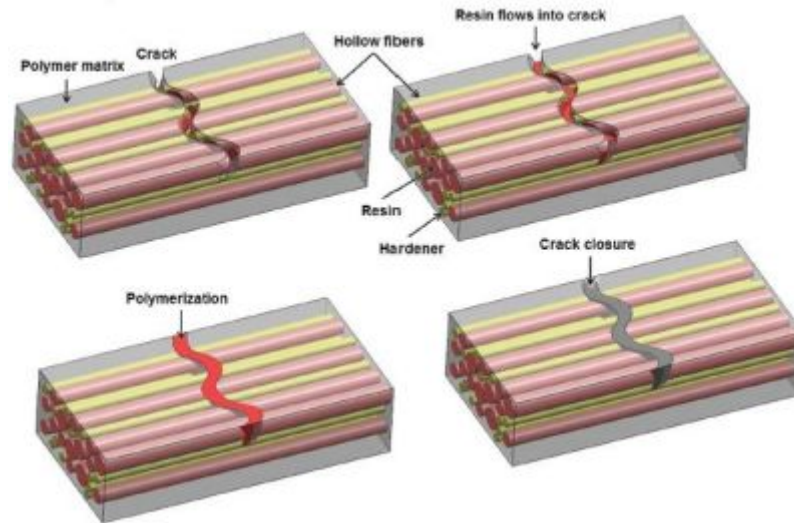


Figura 7: Esquema do uso de estruturas tubulares ocas como materiais de autocura [6]

4.4 Sistema Microvascular

Outro método que tenta contornar a dificuldade do fornecimento insuficiente do agente de cura temos o sistema microvascular, onde há uma rede central, chamada de microvascular que distribuem agente de cura por toda a matriz pelas vias contínuas (Figura 8). Esse complexo método é difícil de ser encontrado em aplicações práticas, porém pode ser encontrado, um exemplo, é o uso de tintas orgânicas depositadas em um arranjo 3D, enquanto é colocado o agente de cura nos interstícios, após a cura da resina epóxi a tinta é removida deixando canais (microvasculares) abertos que são capazes de sugar o agente de cura e transportar para uma região futuramente afetada [6].

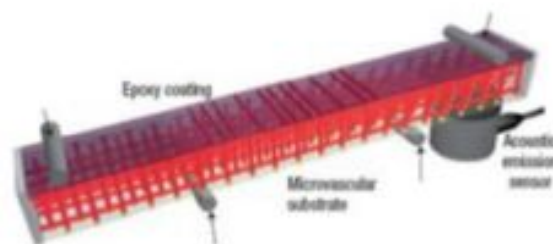


Figura 8: Esquema do sistema microvascular [6]



5. Aplicações

Materiais auto-curáveis são aplicados com o objetivo de aumentar a vida útil e evitar a perda de um componente onde o reparo é inviável, seja por dificuldade de manutenção, ou em função do custo.

A exemplo de aplicações desse tipo de material, a Nissan Motor Co. Ltda foi a primeira marca a comercializar uma tinta capaz de recuperar riscos, chamada “Scratch Guard Coat”, uma tinta hidrofóbica que se recupera de riscos contém altas resinas elásticas que evitam que arranhões alcancem camadas internas da superfície da lataria. O tempo de recuperação poderá ocorrer entre 1 e 7 dias, dependendo da temperatura do ambiente e profundidade do risco [3].

Os epóxis autorrecuperáveis podem ser incorporados nos metais para evitar a corrosão. Um metal de substrato apresentou maior degradação e formação de ferrugem após 72 horas de exposição. Mas depois de ser revestido com epóxi auto-reparador, não houve dano visível em MEV após 72 horas da mesma exposição. [8]

Geralmente, as cerâmicas são superiores em resistência a metais em altas temperaturas, no entanto, são frágeis e sensíveis a falhas, e isso põe em questão sua integridade e confiabilidade como materiais estruturais. As cerâmicas de fase conhecidas como Fases MAX, podem autonomamente curar danos causados por crack por um mecanismo intrínseco de cura. Micro-rachaduras causadas por desgaste ou estresse térmico são preenchidas com óxidos formados pelos constituintes da fase MAX durante a exposição de alta temperatura ao ar. O preenchimento do gap de fissura foi demonstrado pela primeira vez para Ti_3AlC_2 por oxidação a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ no ar. [8]

Já o futuro das aplicações de materiais de autocura na indústria está previsto para a indústria de aviação. Visto o crescente uso de compósitos em aeronaves nos últimos anos, compósitos com capacidade de autocura tendem a ser aplicados no setor. Compósitos reforçados com fibras ocas são uma solução para recuperar danos e fissuras na estrutura. [3]

6. Mercado e inovação

6.1. Mercado

Atualmente o mercado de materiais auto curáveis vem crescendo, principalmente nas áreas de construção, automobilismo, aeroespacial e eletrônicos. As indústrias estão interessadas em produtos como concreto auto curável, polímeros e compósitos que conseguem reparar rachaduras, além de asfaltos capazes de se autorepararem, aumentando sua vida útil. Na indústria aeroespacial vem crescendo a utilização de plásticos auto curáveis.

Algumas das principais empresas desenvolvedoras de materiais “self-healing” são Apple, Bayer, Critical Materials, Alstom, Volkswagen, Autonomic Materials, Flame Spray Technology Duco, PPG, Devan, Evonik, Ford, SLIPS technologies, LG, General Motors, GKN Aerospace, NEI, Avecom, Nissan entre outras. [9]

6.2 Inovação

Existem diversos tipos de inovações em materiais auto curáveis, mas cientistas da Universidade da Califórnia desenvolveram um dos primeiros materiais auto curáveis capazes de conduzir energia elétrica. Este novo tipo de material é capaz de por exemplo, ao ser cortado, se regenerar sozinho, como mostra a figura 9. [10][11].

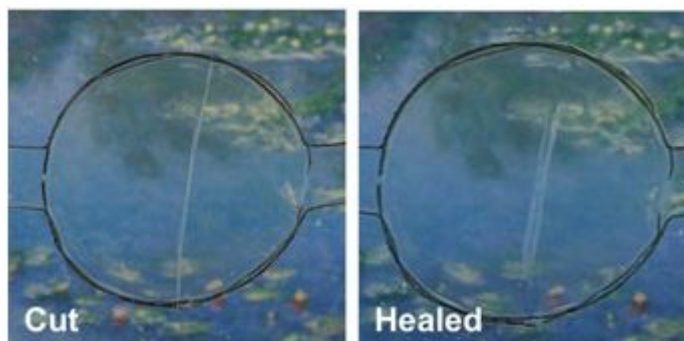


Figura 9 - Testes realizados pelos cientistas. A esquerda a peça cortada, à direita a peça “regenerada”. [10]

Esse material é um polímero, que possui este fenômeno pois há em sua estrutura sal iônico que faz com que surja uma interação íon-dipolo muito forte. Esta interação pode fazer o material se



expandir até 50 vezes seu tamanho original. As pesquisas ainda estão no começo, mas este novo material pode ser utilizado em baterias, robôs, aparelhos eletrônicos e, principalmente por ser transparente e condutor de energia elétrica, pode ser utilizado em telas de celulares. [10][11]

7. Conclusão

Conclui-se que os materiais auto-curáveis são muito úteis em diversas aplicações para uma vida útil prolongada aos materiais. A falha por fadiga é a falha que mais deve ser estudada e prevista minuciosamente para não ocorrer fraturas catastróficas durante a operação do material, pois pode gerar grandes prejuízos ou até mesmo oferecer um risco às pessoas expostas à operação.

Portanto, esses materiais conseguem dar uma solução plausível e prolongada aos componentes que estão sujeitos à esforços repetidos e que podem vir a desenvolver trincas com o passar do tempo. Além disso, como no caso dos polímeros reticulados, também podem ser usados para melhorar a processabilidade e reciclagem dos polímeros. É um conceito em desenvolvimento que tende a crescer muito nos próximos anos para diversos tipos de materiais e aplicações.

Referências consultadas:

- [1] Richard P. W., Self-healing materials: A review. Available from: https://www.researchgate.net/publication/228525532_Self-healing_materials_A_review Swapan Kumar Ghosh
- [2] Wayman, Erin (November 16, 2011). "The Secrets of Ancient Rome's Buildings". *Smithsonian*. Retrieved 13 November 2016.
- [3] Swapan K. G., Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications.
- [4] Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R.; Self-Healing Polymers and Composite. *Annual Review of Materials Research*. 2010. 40:179–211
- [5] Yuan, Y. C.; Yin, T.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. (2008). "Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review". *Express Polymer Letters*.
- [6] White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., Moore, J.S., Kessler, M.R.,Sriram, S.R., Brown, E.N. and Viswanathan, S. (2001) *Nature*, 409,794–97.



- [7] P. Gould. Self-help for ailing structures. *Materials Today*, v. 6, n. 6, p. 44 - 48, 2003.
- [8] Jackson M.D., Landis E.N., Brune P.F., Vitti M., Chen H., Li Q., Kunz M., Wenk H.R., Monteiro P.J.M., Ingraffea A.R.; Mechanical resilience and cementitious processes in Imperial Roman architectural mortar. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 111 (2014), pp. 18484-18489 .
- [9] Self-Healing Materials Market forecast & competitive market share, 2017-2024: Global Market Insights, Inc. Disponível em: <https://smtnet.com/library/files/upload/Self%20Healing%20Materials.pdf>
- [10] Nealon, S. A Wolverine-inspired material. Disponível em: <https://www.universityofcalifornia.edu/news/wolverine-inspired-material>.
- [11] Wang, C., Cao, Y., Morrissey, T. G., Acome, E., Allec, S. I., Wong, B. M., Keplinger, C. A Transparent, Self-Healing, Highly Stretchable Ionic Conductor. (2016) *Journal Advanced Material*.
- [12] Bourzac, Katherine (12 de dezembro de 2008). "Primeiros Revestimentos de Autocura". *technologyreview.com* . Retirado 18 de novembro de 2016 .
- [13] Oswald, H The deterioration of polypropylene by oxidative degradation, 1965 Society of Plastics Engineers, Inc.

SELF-HEALING MATERIALS

Key-words: self-healing materials, reversible materials, self-repair materials, capsule self-healing, intrinsic self-healing.