

Approaches to self-healing paints and coatings

Le pitture e i rivestimenti autorigeneranti

Volkmar Stenzel, Claus Schreiner, Anastassija Wittmer
 FRAUNHOFER INSTITUTE FOR MANUFACTURING TECHNOLOGY
 AND MATERIALS IFAM



V. Stenzel



C. Schreiner



A. Wittmer



Self-healing means the ability of materials to recover the original function after damage without external measures or repairs. In this sense other terms like “self-repairing”, “self-recovering” or “autonomic-repairing” could be used. If decorative or protective coatings would have the ability to recover from damages, the lifetime and durability could be extended significantly. In recent years extensive research was done on that topic following different technical routes^(1;2;3).

Fraunhofer IFAM is following two basically different approaches to self-healing coatings:

- Extrinsic healing by embedded micro capsules filled with healing agent
- Intrinsic self-healing by supramolecular interaction in the paint resin.

EXTRINSIC SELF-HEALING

Healing agent-loaded microcapsules (MC) for wood coating purposes and for anti-corrosion systems designed for severe environments were studied in several multilateral projects at Fraunhofer IFAM on the basis of the findings of White et al.⁴: they incorporated urea-formaldehyde MC filled with dicyclopentadiene (DiCp) as healing agent into composite material. In case of damage, the MC are ruptured, healing agent is released and readily polymerized by Grubbs catalyst immobilized in wax particles.

Thus cracks can be sealed so that the substrate surface is covered again. In the context of White et al.'s work, other healing agent concepts proved to be necessary and were thus developed at Fraunhofer IFAM. By using this approach even non-visible damages can be healed and crack growth being stopped. Hence, extended damage after mechanical impacts by blistering and cracking by water uptake of the



Con l'aggettivo “autorigenerante” si indica la capacità dei materiali di ripristinare la funzionalità originale a seguito di un danneggiamento, senza dover ricorrere a interventi esterni o riparazioni.

Potrebbero essere utilizzate le seguenti espressioni con lo stesso significato: autocurativo o a rigenerazione autonoma. Se i rivestimenti decorativi o protettivi avessero la capacità di recuperare la funzionalità persa a causa di un danneggiamento, la vita utile e la durabilità ne risentirebbero in modo molto significativo in termini di durata della vita utile. Recentemente è stata compiuta un'intensa attività di ricerca su questo tema, seguendo diversi percorsi tecnici^(1;2;3).

Fraunhofer IFAM ha adottato due diverse tecniche per rendere i rivestimenti autorigeneranti:

- autorigenerazione estrinseca con incorporazione di agente curativo
- autorigenerazione intrinseca per interazione supramolecolare nella resina della pittura.

Segue la spiegazione di entrambe le tecniche, l'idea e la teoria da cui derivano.

AUTORIGENERAZIONE ESTRINSECA

Le microcapsule contenenti l'agente curativo (MC) per rivestimenti per legno e anticorrosione, sviluppati per ambienti molto ostili sono state studiate nell'ambito di diversi progetti trasversali al Fraunhofer IFAM, sulla base dei dati di ricerca di White et al.⁽⁴⁾: essi hanno incorporato l'urea-formaldeide MC contenente dicyclopentadiene (DiCp) come agente rigenerante nel materiale composito.

In caso di danneggiamento, l'MC si apre, facendo fuoriuscire l'agente rigenerante che viene immediatamente polimerizzato con il catalizzatore Grubbs immobilizzato



substrate or the contact of metal with electrolyte, which initiates corrosion, can be avoided. At Fraunhofer IFAM, in a first step, MC synthesis has been optimized together with the identification of important influence factors on capsule properties (e.g. spherical shape and particle size distribution). The mechanic properties of the MC are extremely important concerning applicability (e.g. spray painting) and readiness to rupture in case a crack forms in the paint film. Therefore, the appropriate burst forces were determined by developing a suitable microindentation method. Epifluorescence microscopy is a powerful tool to prove the integrity of MC in the paint film as well as the concept of healing. For being efficiently usable, fluorescent dye has to be co-encapsulated (Fig. 1). Conceptual tests for self-healing wood coatings were based on EN 438-2. By sealing cracks induced by simulated hail damage, the reduced penetration of water ends up in

Fig. 1 Fluorescence microscopic images of a fresh cut in a coating containing filled MC (left); right: filling of the cut by fluorescent liquid 2 hours after injury⁽⁶⁾

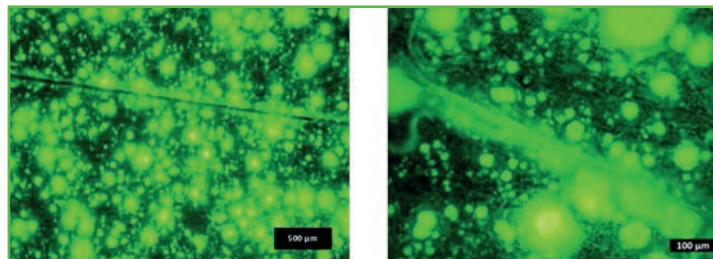


Fig. 1 Immagini al microscopio della fluorescenza di un rivestimento screpolato contenente MC (a sinistra); a destra: riempimento della fessura con liquido fluorescente due ore dopo l'urto⁽⁶⁾



nelle particelle di cera. Così le fessure possono essere sigillate in modo che la superficie del substrato sia coperta nuovamente.

Nel contesto del lavoro compiuto da White et al., altri agenti rigeneranti hanno dimostrato il loro importante ruolo e sono stati quindi sviluppati presso Fraunhofer IFAM. Grazie a questa tecnica, è possibile riparare anche danni non visibili e arrestare le fratture in atto. Di conseguenza è possibile evitare il grave danneggiamento a seguito di un impatto meccanico, dovuto al vescicamento e alle screpolature per ritenzione dell'acqua sul substrato oppure al contatto del metallo con l'elettrolita

che dà origine al processo corrosivo.

Presso il Fraunhofer IFAM, nella prima fase operativa, è stata ottimizzata la sintesi MC e identificati i principali fattori che influiscono sulle proprietà delle capsule (ad esempio la forma sferica e la distribuzione granulometrica). Le proprietà

meccaniche di MC sono estremamente importanti ai fini dell'applicabilità (si pensi alla tecnica di spruzzatura per le pitture) e della prontezza nel caso in cui una screpolatura inizi a propagarsi sul film di pittura.

Di conseguenza, sono state determinate correttamente le forze che entrano in gioco grazie al metodo della microincisione. La microscopia a fluorescenza è uno strumento molto potente per dimostrare l'integrità di MC nel film di pittura e il concetto di rigenerazione.

Per essere efficace, l'agente fluorescente deve essere co-incapsulato. (Fig. 1).

Fig. 2 Test samples from the EU-funded ThroughLife-project: coated steel after 1008 hours of neutral salt-spray testing. Upper line, left to right: reference coating without MC, coating with 5% MC, coating with 10% MC. Lower line left: coating with 15% MC, right: coating with 20% MC⁽⁷⁾

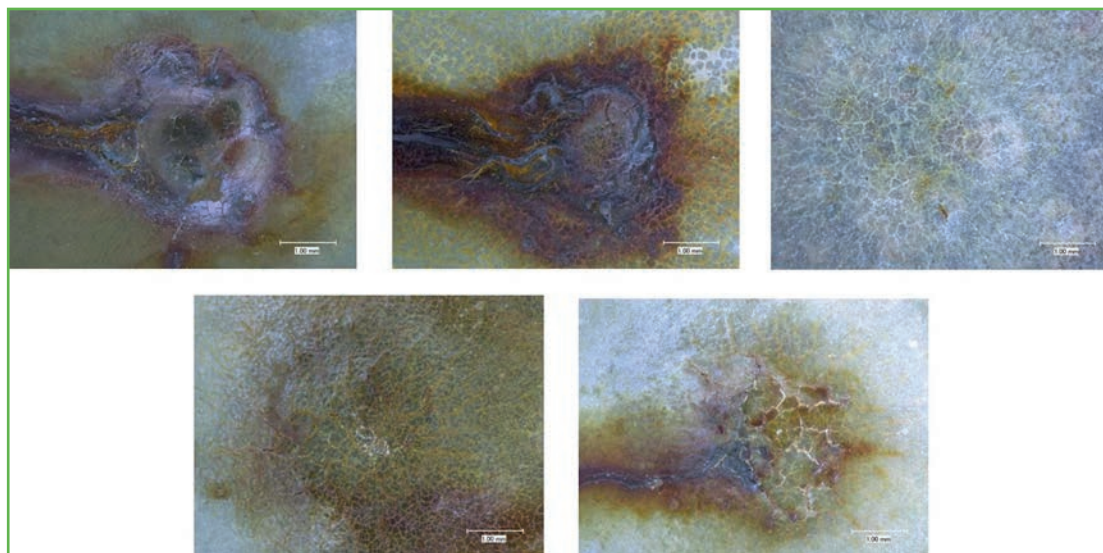


Fig. 2 Campioni del test del progetto finanziato da UE ThroughLife: acciaio rivestito dopo il test della nebbia salina neutrale per 1008 ore. Riga superiore, da sinistra a destra: campione di riferimento senza MC, rivestimento con il 5% di MC, rivestimento con il 10% di MC. Riga inferiore, a sinistra: rivestimento con il 15% di MC, a destra, rivestimento con il 20% di MC⁽⁷⁾



the elimination of bleeding on wood species rich in tanning agents like oak. This could be proven e.g. during accelerated weathering testing⁽⁶⁾.

Self-healing coatings based on microencapsulated agents were also used to protect metal substrates. Concerning corrosion protection and parallel to the findings regarding applications on wood, the optimal MC-content is set around 10% regarding the coating's solids. Thus, significant improvements of the corrosion-protection performance could be achieved (Fig. 2).

From the results obtained it was evident that the incorporation of MC filled with healing agents can significantly improve the performance of protective coatings. The utilization of MC in paints is beginning to become a commercially attractive option for paint manufacturers: recently the first commercial self-healing coating for wood protection reached the market⁽⁶⁾. Thus it is likely that MC-based self-healing coatings for other applications like e.g. corrosion protection will follow soon.

INTRINSIC SELF-HEALING

Whereas extrinsic self-healing requires the presence of self-healing agents, intrinsic processes are based on supramolecular networks. After microcracks form, the supramolecular network is able to self-heal through reversible non-covalent bonds. This concept describes a supramolecular polymeric system that interacts through weak physical bonds like hydrogen bonds^(9,12). Leibler et al. developed a supramolecular self-healing system composed of fatty di- and triacids which are functionalized with different types of urea-analogues, in particular 1-(2-Aminoethyl)imidazolidin-2-one (UDETA)^(13,14). Inspired by this concept, we investigated polyurethane intrinsic self-healing polymers based on hydrogen bonds. For the synthesis of the self-healing coating the amine moiety UDETA **1**, was equipped with the spacer group isophoronedisocyanate (**2**), resulting **3** (Fig. 3). The existence of **3** was demonstrated by retention time determination through LC/MS analysis⁽¹⁵⁾.

The polyether resin was added to the solution as a final step resulting **5**. Coating formulations with varying molar percentages (mol%) of UDETA (0-67 mol% UDETA) were prepared and applied on aluminium Q-panels with a



I test a cui sono stati sottoposti i rivestimenti autorigeneranti per legno erano regolati da EN 438-2. Sigillando le screpolature provocate dalla simulazione del danneggiamento, la ridotta penetrazione dell'acqua dà come risultato l'eliminazione del sanguinamento sulle specie di legno ricche di tannini come la quercia, ad esem-

Fig. 3 Synthesis of self-healing polyurethane coatings

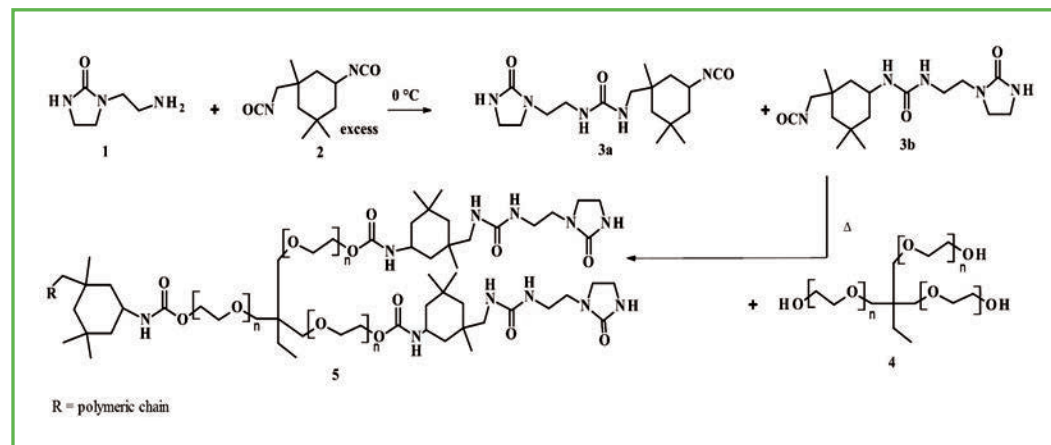


Fig. 3 Formule dei rivestimenti poliuretanic autorigeneranti

pio. Ciò può essere dimostrato con il test dell'invecchiamento atmosferico accelerato⁽⁶⁾.

I rivestimenti autorigeneranti costituiti da agenti microincapsulati, sono stati usati anche per proteggere i substrati metallici.

Nel caso della protezione dal processo corrosivo, parallelamente ai dati di ricerca sulle applicazioni su legno, il contenuto ottimale di MC è stato stabilito attorno al 10% del contenuto solido del rivestimento. In questo modo, sono stati conseguiti notevoli progressi nel campo della prestazione anticorrosione (Fig. 2).

Dai risultati ottenuti si evince chiaramente che l'incorporazione di MC riempite di agenti rigeneranti può apportare effettivi miglioramenti alla prestazione dei rivestimenti protettivi.

L'utilizzo di MC nelle pitture è diventata una soluzione interessante per i produttori di pitture e recentemente è stato lanciato sul mercato il primo rivestimento autorigenerante per la protezione del legno⁽⁶⁾. E' probabile dunque che nel prossimo futuro si facciano strada altri rivestimenti autorigeneranti per altre applicazioni come ad esempio la protezione dal processo corrosivo.

AUTORIGENERAZIONE INTRINSECA

Mentre l'autorigenerazione estrinseca richiede la presenza di agenti autorigeneranti, i processi intrinseci si fondano sul



micrometer controlled surgical blade and a dry film thickness of 60 μm . Self-healing tests were performed with films applied on aluminium Q-panels with a dry film thickness of 60 μm . The damage was induced via an Erichsen Cupping Tester from Byk-Gardner. Damages samples containing 30 mol% UDETA showed self-healing after storage at 23 °C, 50 % RH within a few hours or with 6 mol% UDETA at 120 °C within 10 min (Fig. 4). Dynamic Mechanical Analyses (DMA) were performed for a better understanding of the influences of temperature on the thermomechanical properties of the coatings. Fig. 5 shows the DMA spectra of two coatings containing 0 and 11 mol% UDETA. From >50 °C, the loss and storage moduli of the self-healing coating were lower due to higher molecular dynamics in the self-healing coating. That means that the self-healing coating shows lower stiffness at higher temperature compared to the reference. The polymers showed no liquification at higher temperatures as the loss moduli of both samples remains below the storage moduli.



principio dei reticoli supramolecolari.
 Dopo che si è formata una screpolatura, il reticolo supramolecolare è in grado di autorigenerarsi grazie ai legami reversibili non-covalenti. Questo concetto descrive un sistema polimerico supramolecolare che interagisce attraverso legami fisici deboli come i legami all'idrogeno⁽⁹⁻¹²⁾. Leibler et al. hanno sviluppato un sistema supramolecolare autorigenerante composto da di-triacidi grassi, funzionalizzati con varie tipologie di urea-analoghi, nella fattispecie 1-(2-Amminoetil)imidazolidin-2-uno (UDETA)^(13, 14). Ispirati da questo concetto, abbiamo studiato i polimeri poliuretani intrinsecamente autorigeneranti, basati su legami all'idrogeno. Per la sintesi del rivestimento autorigenerante, il veicolo ammina UDETA **1** è stato unito all'isoforon-diisocianato del gruppo separatore **(2)**, dando come risultato **3** (Fig. 3). L'esistenza di **3** è stata dimostrata grazie alla determinazione del tempo di ritenzione con l'analisi LC/MS⁽¹⁵⁾.



This indicated that the samples are crosslinked and do not behave like thermoplastics. And the self-healing phenomenon is not due to liquid flow.

Based on those results commercially available isocyanate hardener were modified with UDETA for self-healing two-pack polyurethane or polyurea formulations and a patent was registered (FA 1555-01DE).

CONCLUSIONS

The investigations have shown that self-healing mechanisms have a high potential for the development of coating systems with improved durability.

This applies for protective coatings and decorative coatings. Since the extrinsic approach is already commercialized for one particular application (wood protection) there are still other possible applications open like for instance heavy duty corrosion protection, where research projects have shown that the idea would work. Commercial products in these fields are still to be developed.

The maturity of the intrinsic approach is currently much lower, but the phenomenon of the self-healing mechanism is thoroughly investigated and understood. Further research into the development of paint resins that could be implemented in commercial paint formulations is necessary in order to exploit this promising technology.

Fig. 5 DMA spectra two samples containing 0 (reference) and 11 mol% UDETA

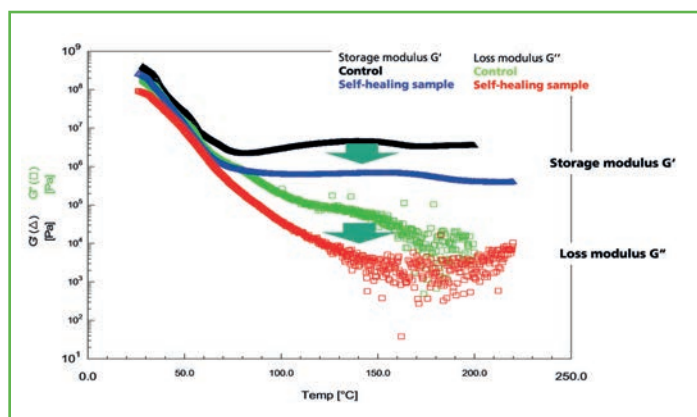


Fig. 5 Spettri DMA di due campioni contenenti 0 (campione di riferimento) e 11 mol% di UDETA

ACKNOWLEDGEMENT

The results presented were obtained in several funded projects. The authors would like to thank the following funding institutions:

- European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development, and demonstration



La resina polimerica è stata aggiunta nella soluzione nella fase finale, da cui 5. Le formulazioni del rivestimento sono state preparate con diverse percentuali molari (mol%) di UDETA (0-67 mol% UDETA) per poi

Fig. 4 The star-shaped damage can be self-healed either at 120 °C after 10 min or at room temperature, 50 % RH for 24 hours. The self-healing process can be repeated several times

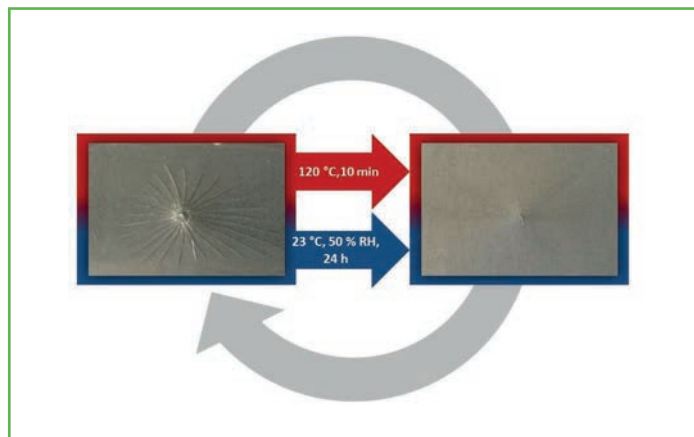


Fig. 4 Il danneggiamento a forma di stella può essere riparato o a 120°C dopo 10 minuti oppure a temperatura ambiente, con il 50% di umidità relativa per 24 ore. Il processo di autorigenerazione può essere ripetuto diverse volte

essere applicate sui pannelli Q di alluminio mediante lama per uso chirurgico con spessore in micron controllato e spessore del film secco di 60 μm .

I test di autorigenerazione sono stati eseguiti con film applicati sui pannelli Q di alluminio e spessore del film secco di 60 μm . Il danneggiamento è stato provocato con il tester cupping Erichsen di Byk Gardner.

I campioni danneggiati contenenti 30 mol% UDETA si sono autorigenerati dopo uno stoccaggio a 23° C, 50% di umidità relativa entro qualche ora oppure con 6 mol% UDETA a 120°C entro 10 minuti (Fig. 4).

Le analisi dinamico-meccaniche (DMA) sono state eseguite per comprendere in modo approfondito l'influsso esercitato dalla temperatura sulle proprietà termomeccaniche dei rivestimenti. Nella Figura 5 sono presentati gli spettri DMA di due rivestimenti contenenti 0 e 11 mol% UDETA. A partire da > 50°C, i moduli di perdita e di stoccaggio del rivestimento autorigenerante si sono rivelati inferiori per le dinamiche molecolari maggiori nel rivestimento autorigenerante. Ciò significa che quest'ultimo presenta una minore rigidità in presenza di temperature più elevate rispetto al campione di riferimento.

I polimeri non si liquefanno a temperature superiori in quanto

for funding the project “ThroughLife”, grant agreement no 265831.

- German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy for funding the project “SelfRepCoat” which was coordinated by the Research Society for Pigments and Coatings (FPL e.V.) and financially funded via AiF (97 EN / EN09619/12).
- Austrian research funding association (FFG), project 825566.

We also express our gratitude to Simon Lackner, Wilfried Jochum, Rudolf Kamaun, Kerstin Eiben and Jill Nieradzik for their in-kind contributions.

REFERENCES

- 1 S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, M. Hager and U. S. Schubert, *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.), 2013, 25.
- 2 C. Li, J. Tan, J. Gu, L. Qiao, B. Zhang and Q. Zhang, *Composites Science and Technology*, 2016, 123, 250–258.
- 3 X. Luo and P. T. Mather, *ACS Macro Lett.*, 2013, 2, 152–156.
- 4 S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown and S. Viswanathan, *Nature*, 2001, 409, 794–797.
- 5 SelfRepCoat, “Self-repairing coatings for metals and composites” (CORNET-Project), coordinated by the Research Society for Pigments and Coatings (FPL e.V.) and financially funded via AiF (97 EN / EN09619/12).
- 6 Unpublished results based on Patent 2017102618421200DE.
- 7 ThroughLife EU-FP7 / 2007-2013, Development and testing of microcapsules for self-healing coatings in maritime environments, grant agreement no 265831.
- 8 Adler-Werk Lackfabrik GmbH & Co KG, Selbstheilende Lacktechnologie von ADLER: „So etwas gelingt vielleicht alle 10 Jahre“, available at: <http://www.adler-lacke.com/de/newspresse/selbstheilende-lacktechnologie-von-adler-so-etwas-gelingt-vielleicht-alle-10-jahre-1558/>, accessed 8 January 2018.
- 9 J.-M. Lehn, *Polym. Int.*, 2002, 51, 825–839.
- 10 W. Binder, ed., *Hydrogen bonded polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, vol. 207.
- 11 M. Weck, *Polym. Int.*, 2007, 56, 453–460.
- 12 L. S. Shimizu, *Polym. Int.*, 2007, 56, 444–452.
- 13 P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic and L. Leibler, *Nature*, 2008, 451, 977–980.
- 14 D. Montarnal, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011.
- 15 A. Wittmer, A. Brinkmann, V. Stenzel, A. Hartwig and K. Koschek, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2017, 409, 794.

i moduli di perdita di entrambi i campioni presentano valori che si collocano al di sotto dei moduli di stoccaggio. Ciò sta ad indicare che i campioni reticolano e non si comportano come le termoplastiche. Il fenomeno di autorigenerazione non è dovuto allo scorrimento del liquido.

In base a quei risultati, l'indurente a base di isocianate disponibile in commercio, è stato modificato con UDETA per le formulazioni poliuretaniche o poliurea bicomponenti autorigeneranti con relativa registrazione del brevetto (FA 1555-01DE).

CONCLUSIONI

Le ricerche compiute hanno dimostrato che i meccanismi di autorigenerazione offrono notevoli potenzialità allo sviluppo di sistemi di rivestimento dotati di una migliore durabilità. Ciò si riferisce ai rivestimenti protettivi e decorativi. Poiché la tecnica estrinseca è già stata commercializzata per un'applicazione particolare (protezione del legno) esistono altre possibili applicazioni, ad esempio, nell'area della protezione dal processo corrosivo dove i progetti di ricerca hanno dimostrato che questa ipotesi di lavoro è realistica.

I prodotti commerciali per queste aree applicative sono ancora in attesa di essere sviluppati.

La solidità teorica della tecnica intrinseca non è ancora una realtà di fatto, ma il fenomeno del meccanismo di autorigenerazione è stato studiato e compreso in modo approfondito.

Per sfruttare al meglio questa promettente tecnologia, sarà necessario compiere ulteriori ricerche sullo sviluppo delle resine per pitture che potrebbero infine essere applicate nelle formulazioni di pitture in commercio.

RINGRAZIAMENTI

I risultati presentati in questo articolo sono stati ricavati da diversi progetti finanziati. Gli autori ringraziano in particolare le seguenti istituzioni:

- European Union's Seventh Framework Programme per la ricerca, lo sviluppo tecnologico e l'accordo raggiunto sul progetto di finanziamento “ThroughLife”, no 265831.
- German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy per aver finanziato il progetto “SelfRepCoat”, coordinato dalla Research Society for Pigments and Coatings (FPL e.V.) e finanziato mediante AiF (97 EN / EN09619/12).
- Austrian research funding association (FFG), project 825566.

Gli autori ringraziano anche Simon Lackner, Wilfried Jochum, Rudolf Kamaun, Kerstin Eiben and Jill Nieradzik per il contributo offerto.