مقاله مروری

فصلنامه علمی
سال ششم، شماره ۲، شماره پیاپی ۲۲، تابستان ۱۴۰۰
Vol. 6, No. 2, Issue No. 21
Summer 2021, Quarterly
صفحه ۶۵-۵۷

Iran Polymer Technology: Research and Development

مروری بر مواد خودترمیم‌شونده پلیمری و کاربردهای آن‌ها در صنعت

ستار محمدی اسفرجانی[1*]، میثم شکوری[2]، محمدآزادی[1]

۱ سمنان، دانشگاه سمنان، گروه مهندسی مکانیک

۲ سمنان، دانشگاه سمنان، گروه مهندسی هوافضا

چکیده ...

در چند دهه اخیر استفاده از مواد خودترمیم‌شونده در شاخه‌های متفاوت علوم مواد، پلیمر و مکانیک روندی رو به رشد داشته است، به گونه‌ای که کاربرد صنعتی نیز پیدا کرده‌است. امروزه این مواد در بخش عمران، معماری، مکانیک، پزشکی و... استفاده می‌شوند. مواد خودترمیم‌شونده به‌عنوان دسته‌ای از مواد هوشمند مطرح شده‌اند که به صورت خودکار، آسیب سطحی یا درونی آن‌ها ترمیم می‌شود. این مطالعه مروری بر تحقیقات گذشته با هدف آشنایی با مواد خودترمیم‌شونده پلیمری و کاربردهای آن‌ها با توجه به اهمیت آن‌ها در صنعت انجام می‌پذیرد. مرور تحقیقات گذشته نشان داد که استفاده از فناوری نانو در ساخت پوشش‌های خودترمیم‌شونده و مواد سازگار با محیط‌زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. امکان انجام ترمیم خودبه‌خودی در کامپوزیت‌ها و پلیمرها نسبت به فلزات یا سرامیک‌ها بیشتراست که این امر ناشی از ساختار مولکولی ویژه پلیمرها و کامپوزیت‌ها در محدوده دمایی کاربرد آن‌ها است. با اعمال چرخه‌های حرارتی متوالی در محدوده دمایی مشخص، بازده زمانی ترمیم میکروترک‌ها و آسیب‌های ایجاد شده در کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد. درصد حجمی ماده ترمیمی در میزان بازیابی بازده ترمیم تعیین‌کننده است. امید است این مقاله در بالابردن آگاهی نسبت به مواد خودترمیم‌شونده مفید واقع شود.

واژه‌های کلیدی:

مواد خودترمیم‌شونده،
پوشش‌های خودترمیم‌شونده،
پلیمر،
مواد مرکب

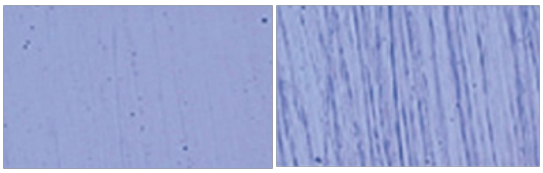
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
sattar.me@semnan.ac.ir

۱ مقدمه

در علم مواد واژه خودترمیم‌شوندگی به معنای بازیابی خودبه‌خود خواص اولیه ماده پس از تخریب ماده توسط عامل خارجی است. در تعریفی علمی، به سامانه موادی اطلاق می‌شود که تنها در معرض عامل تخریب، عوامل ترمیم‌کننده آزاد کند، به صورتی که انسجام فیزیکی و استحکام مکانیکی خود را پس از تخریب بازیابد و در عین حال آن را از فروشست و تبادل یونی حفاظت نماید. به جای این مواد در اصطلاح مواد خودترمیم‌شونده (Self-Healing یا خودتعمیری (Self-repairing)، مواد ترمیم خودبه‌خودی (Autonomic-healing) و تعمیر خودبه‌خودی (Autonomic-repairing) می‌گویند [۱]. مواد خودترمیم‌شونده به‌عنوان دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که به صورت خودکار، آسیب سطحی یا درونی آن‌ها ترمیم می‌شود. در طبیعت، خوداصلاح‌شوندگی در سطح مولکول‌های مجزا مانند ترمیم DNA یا در سطح میکروسکوپی مانند ترمیم استخوان‌های شکسته، بستن و ترمیم آسیب‌های واردشده به رگ‌های خونی و ترمیم برشی کوچک روی انگشت، اتفاق می‌افتد. مواد خودترمیم‌شونده اولین بار در دهه‌ی ۱۹۷۰ برای ارزیابی و اطلاع از رفتار الاستومرهای پرکننده‌ای که در موشک‌های مأموریت‌های فضایی قرار داشتند، مورد توجه قرار گرفتند. در آن زمان دیده شد که رشد ترک در این الاستومرها، با حذف بار و گذشت زمان می‌تواند ترمیم شود. مطالعات بیشتر در اواخر دهه‌ی ۱۹۸۰ و اوایل دهه‌ی ۱۹۹۰، قابلیت خودترمیم‌شوندگی پلیمرهای گرمانرم را آشکار کرد. در آن زمان مشاهده شد که در پلیمرهایی مانند پلی‌متیل‌متاکریلات (Poly (methyl-methacrylate))، با افزایش دما تا بالای دمای شیشه‌ای شدن، ترک ایجاد شده به طور کامل ترمیم می‌شود [۱-۳].

استفاده از مواد خودترمیم‌شونده در شاخه‌های متفاوت علوم مواد، پلیمر و مکانیک روندی رو به رشد داشته است، به‌گونه‌ای که کاربرد صنعتی نیز پیدا کرده‌اند. از جمله آن می‌توان به پوشش‌های خودترمیم‌شونده اشاره کرد. به‌عنوان مثال، شرکت نیسان (Nissan) در جهان برای اولین بار در صنایع خودروسازی، پوشش خودترمیم‌شونده را برای سطوح ماشین به‌صورت تجاری معرفی کرده است. نام تجاری این محصول، پوشش ضدخراش (Scratch Guard Coat) است و با توجه به عمق خراش و دما، بازیابی کامل بین ۱ تا ۷ روز انجام می‌شود (شکل ۱) [۴و۵].

یکی دیگر از کاربردهای مواد خودترمیم‌شونده در بخش پزشکی است. مواد مرکب خودترمیم‌شونده زیست‌سازگار



(الف) قبل از خود ترمیمی (ب) بعد از خود ترمیمی

شکل ۱ بازیابی کامل خراش توسط پوشش خودترمیم‌شونده مورد استفاده در شرکت خودروسازی نیسان [۵].

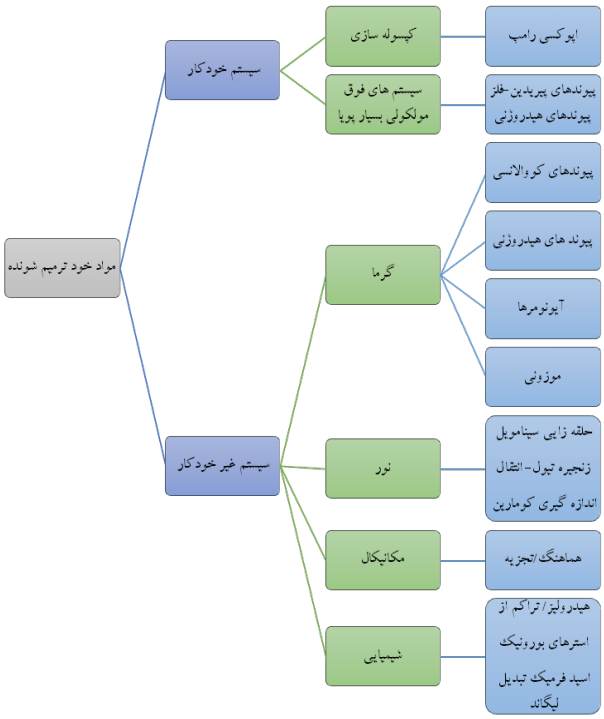
یکی از دیگر کاربردهای مواد خودترمیم‌شونده است که قادر به افزایش عمر کاری استخوان مصنوعی، دندان مصنوعی و دیگر اجزای مصنوعی مورد استفاده در بدن است. استفاده از مواد خودترمیم در ساخت تایرهای خودترمیم‌شونده نیز از جمله کاربردهای تجاری شده این مواد هوشمند است. استفاده از آن‌ها در سازه‌های موادمرکب هوشمند (موادمرکب اپوکسی-الیاف کربن با قابلیت ترمیم) روند رو به رشد خود را به‌منظور تجاری‌سازی در صنایع مختلف به‌خصوص هوافضا ادامه می‌دهد [۶و۷].

کامپوزیت‌های خودترمیم شونده دارای پتانسیل بالا برای حل مشکلات محدودکننده مثل میکروترک‌ها و ترک‌های مخفی در مواد پلیمری هستند. زمانی که عامل ترمیم درون ماده پایه باشد، نیاز به بازرسی یا هرگونه دخالت خارجی به حداقل می‌رسد. از این رو، افزایش طول عمر و اطمینان از عملکرد قطعات در صنایع پزشکی،مأموریت‌های فضائی، ناوگان حمل‌ونقل عمومی و تأسیسات عمرانی بسیار حائز اهمیت است. به‌عنوان مثال مواد کامپوزیتی که بتوانند در مقابل آسیب‌های مکانیکی یا خوردگی مقاومت نشان دهند و در صورت آسیب، را ترمیم نمایند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱و۸]. در ادامه این تحقیق، ابتدا روند ترمیم و سپس انواع کاربردهای مواد خودترمیم‌شونده معرفی می‌شود.

۲ دسته‌بندی و نحوه عملکرد مواد خودترمیم‌شونده

روند ترمیم به نرخ هر سه مرحله راه‌اندازی، جابه‌جایی و ترمیم وابسته است. بنابراین تأثیر ترمیم توسط تعادل میان نرخ ترمیم در مقابل نرخ آسیب به‌دست می‌آید و برابر با مجموع زمان سه مرحله ذکر شده است. نرخ آسیب برای یک ماده توسط عوامل خارجی نظیر فرکانس بار، نرخ کرنش و دامنه و بزرگی تنش تعیین می‌شود. به هر حال، نرخ ترمیم می‌تواند برای مدهای آسیب خاصی تنظیم شود [۱و ۶].

منابع تحقیقاتی نشان می‌دهد که برای مواد خودترمیم‌شونده از انواع مختلفی از مواد شامل گرمانرم‌ها، گرماسخت‌ها،



شکل ۲ دسته‌بندی مواد خودترمیم‌شونده بر اساس شیمی عملکردی شامل مواد خودترمیم‌شونده خودکار و غیرخودکار [۹].

الاستومرها، پلیمرهای حافظه شکلی (Memory Shape)، کامپوزیت‌ها، نانوکامپوزیت‌ها و پوشش‌های پلیمری استفاده شده است. براساس مطالعات شیمی کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده، دو دسته‌بندی برای این مواد وجود دارد: ۱) مواد خودترمیم‌شونده خودکار و ۲) مواد خودترمیم‌شونده غیرخودکار. دسته‌بندی این مواد خودترمیم‌شونده در شکل (۲) نشان داده شده است. در مواد خودترمیم‌شونده خودکار، جزء ترمیم‌کننده بدون نیاز به تحریک خارجی آزاد می‌شود تا در اثر وجود آسیب به سامانه، کار ترمیم را انجام دهد. این در حالی است که ماده خودترمیم‌شونده غیرخودکار برای شروع فرایند ترمیم‌کنندگی نیاز به عامل تحریک خارجی مثل حرارت یا نور دارد. انرژی بیشتر برای فرایند ترمیم با کنترل شرایط و استفاده از تحریک‌های خارجی هدفمند (مثل نور لیزر، حرارت القایی یا مقاومتی) تأمین می‌شود [۹و۱۰].

مواد خوداصلاح‌شونده را همچنین می‌توان با توجه به منشأ فرایند ترمیم به دو دسته «برونی» و «درونی» تقسیم کرد. مواد خوداصلاح‌شونده برونی دارای قابلیت نهان برای ترمیم خودبه‌خودی نیستند؛ بلکه فرایند ترمیم در آن‌ها به کمک مؤلفه‌های خارجی صورت می‌پذیرد، مثل کپسول‌های نانو یا میکرو که در ماتریس مواد مختلف، نفوذ داده می‌شود. محتوای این کپسول‌ها، فاز متحرک روی قسمت آسیب‌دیده را به وجود می‌آورد. در مقابل، ترمیم خودبه‌خودی درونی نیازمند عامل‌های مجزایی نیست و درنتیجه بیشتر ترجیح داده می‌شود. اما بسته به نوع مواد و سازوکارترمیم همیشه امکان‌پذیر نخواهد بود. تشکیل پیوندهای شیمیایی (اولیه یا ثانویه) و نیز برهم‌کنش‌های فیزیکی بین سطوح ترک (چسبندگی، رطوبت) مثال‌های موفقی برای ترمیم خودبه‌خودی از این طریق است، به شرط این‌که عرض ترک کمتر از مقدار مشخصی باشد [۹].

۳ پوشش‌های خودترمیم‌شونده

پوشش‌ها امکان حفظ و بهبود خصوصیات مواد را فراهم می‌کنند. آن‌ها می‌توانند بستری دور ماده ایجاد کنند و از آن در برابر آسیب‌های محیط محافظت کنند؛ بنابراین، هنگامی که آسیب رخ می‌دهد (اغلب به شکل ترک‌های ریز) عناصر محیطی مانند آب و اکسیژن می‌توانند از طریق پوشش، پخش شوند و ممکن است باعث صدمه یا خرابی ماده شوند. ترک‌های ریز در پوشش‌ها به‌ترتیب می‌تواند منجر به تخریب مکانیکی یا لایه‌لایه شدن پوشش شوند یا دلیل خرابی الکتریکی در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف و میکروالکترونیک باشند. از آن‌جا که آسیب در چنین مقیاسی کم است، تعمیر در صورت امکان، اغلب دشوار و پرهزینه است؛ بنابراین، پوششی که به‌طور خودکار می‌تواند خود را بهبود ببخشد (پوشش خودترمیم‌شونده) با استفاده از خواص بازیابی خودکار (مانند خصوصیات مکانیکی، الکتریکی) باعث افزایش طول عمر مفید می‌شود [۱۱،۱۲].

بر اساس مطالعات انجام شده در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده به‌منظورمحافظت دربرابر خوردگی، مشخص شده است که اغلب این پوشش‌ها از نوع پلیمری و کامپوزیتی هستند. عموماً، پوشش‌های محافظ خودترمیم‌شونده به دو دسته پوشش‌های خودترمیم‌شونده پلیمری و پوشش‌های خودترمیم‌شونده غیرپلیمری (پوشش‌های معدنی) تقسیم می‌شوند. با این وجود تقسیم‌بندی این نوع پوشش‌ها بر اساس نحوه عمل پوشش‌دهی نیز می‌تواند منطقی باشد. هر دو نوع پوشش یاد شده، برای مثال، می‌توانند با رهایش مواد فعال از کپسول‌های تعبیه شده در داخل بافت خود، مانع خوردگی شوند. براین اساس می‌توان این پوشش‌ها را به‌صورت زیر طبقه‌بندی کرد [۱۱،۱۲]:

۱- پوشش‌های پلیمری

۲- پوشش‌های حاوی کپسول

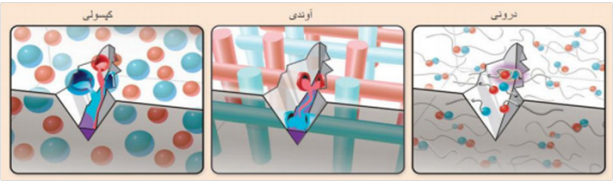
۳- پوشش های هیبرید- اکسید
۴- سایر پوشش های خودترمیم‌شونده شامل پوشش های تبدیلی، پوشش های فلزی، پوشش های حاوی تیتانیوم دی اکسید و کازئین، پوشش های حاوی مواد سرامیکی و تلفیق این مواد.

۳-۱ پوشش‌های پلیمری خودترمیم‌شونده

گرچه تعداد محدودی از پلیمرها به‌طورذاتی قابلیت ترمیم خودبه‌خود را دارند، اما عمده مواد پلیمری این قابلیت را ندارند. بنابراین، دخالت بشر برای ترمیم آسیب واردشده ضروری است. مرسوم‌ترین روش های ترمیم شامل تزریق رزین به محل آسیب‌دیده، وصله‌کاری و جوش‌کاری است. اما در اکثر موارد محل ترمیم‌شده به ضعیف‌ترین نقطه در ماده تبدیل می‌شود. از آن‌جا که در بسیاری از کاربردها دسترسی به منطقه آسیب دیده، برای تشخیص آسیب و سپس ترمیم آن غیرممکن است، ایجاد قابلیت خودترمیمی در مقیاس میکروسکوپی و نانوسکوپی اهمیت می‌یابد. این مسئله در صنایع هوایی و فضایی بسیار مورد توجه است [۱۳].

طراحی مواد ترمیم‌پذیر به روش های گوناگونی انجام می‌شود. اما می‌توان عمل ترمیم را به دو نوع غیرذاتی (Extrinsic) از راه رهایش عنصر ترمیم که از پیش به ماده اضافه شده است و ذاتی (Intrinsic) از راه تشکیل پیوندهای برگشت‌پذیر تقسیم‌بندی کرد. پلیمرهای ترمیم‌پذیر غیرذاتی پس از تخریب، بدون نیاز به محرک خارجی به‌طور خودکار ترمیم می‌شوند. به‌گونه‌ای متضاد، مواد ترمیم‌پذیر ذاتی، معمولاً سامانه‌های غیرخودکار هستند که پس از تخریب تنها با تحریک خارجی از پیش معین مانند نور، گرما یا الکتریسیته ترمیم می‌شوند. استفاده از روش خودترمیمی در مواد گرماسخت در مقایسه با گرمانرم‌ها از موفقیت بیشتری برخوردار است. دو روش کلی برای طراحی و ساخت پوشش های هوشمند خودترمیم‌شونده پیشنهاد شده است: اول تغلیظ (Doping) مستقیم پوشش با بازدارنده‌ها (Inhibitors) و دوم کپسوله کردن (Encapsulation) مواد فعال عوامل پلیمری‌شدن، بازدارنده‌ها در محفظه‌های میکرو یا نانو (Nano/micro Container) و توزیع یکنواخت آن‌ها در سراسر پوشش. در روش تغلیظ مستقیم احتمال نشت زودتر از موعد بازدارنده و برهم‌کنش با ماتریس پلیمری و آسیب به نحوه عملکرد ممانعتی پوشش وجود دارد. در مقابل روش کپسوله کردن عوامل بازدارنده می‌تواند بر این مشکل فائق آید [۹،۱۳].

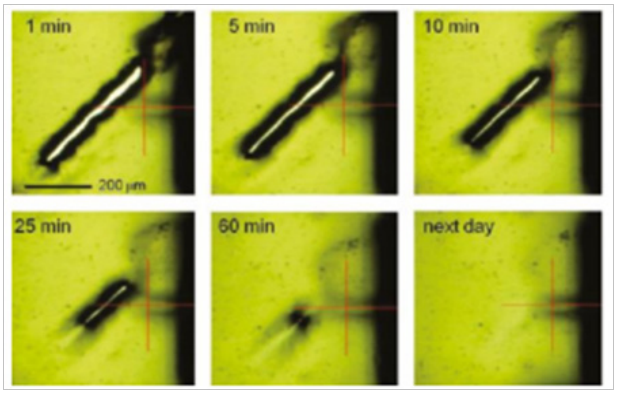
پلیمرهای خودترمیمی غیرذاتی در این سامانه‌ها ماتریس پلیمر به‌تنهایی قابلیت ترمیم ندارد، بلکه خودترمیمی در آن، به واسطه عامل ترمیم ایجاد می‌شود. مواد خودترمیم‌شونده از نقطه نظر



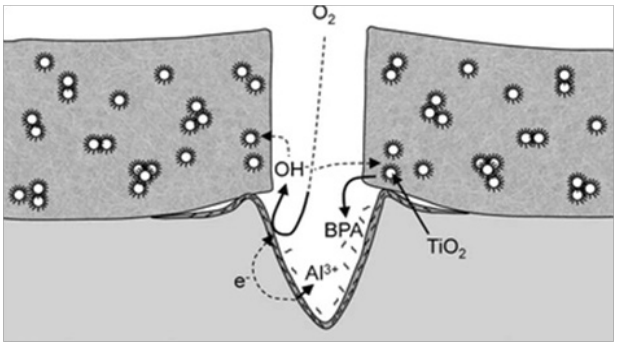
شکل ۳ انواع روش‌های خودترمیمی شامل روش کپسولی، آوندی و درونی [۱۴].

رویکرد در سه گروه دسته‌بندی می‌شوند: مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی کپسول، مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی لوله‌های توخالی، یا شبکه آوندی و مواد خودترمیم‌شونده ذاتی (شکل ۳) [۱۴].

ترمیم شوندگی بر پایه جاسازی کپسول و لوله‌های توخالی حاوی عوامل ترمیم از طریق رهاسازی عوامل ترمیم انجام می‌گیرد، در حالی که ترمیم‌شوندگی نوع سوم به‌صورت ذاتی انجام می‌گیرد. پلیمرهای خودترمیم‌شونده ذاتی شامل پلیمرهای دارای پیوندهای کوالانسی برگشت‌پذیر و پیوندهای غیرکوالانسی برگشت‌پذیر است. در ترمیم‌شوندگی ذاتی همواره از تحریک خارجی برای فعال‌سازی فرایند ترمیم استفاده می‌شود، غیرخودبه‌خودی بودن این نوع ترمیم باعث می‌شود تا این روش چندان مورد علاقه پژوهشگران نباشد. در بسیاری از سامانه‌های خودترمیم‌شونده بر روی برهم‌کنش‌های مولکولی و تشکیل پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی تمرکز می‌شود. برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر از موارد مورد توجه در مواد خودترمیم‌شونده است که می‌تواند آسیب‌های ایجادشده را ترمیم کند. مثال‌هایی از این برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر می‌تواند شامل پیوندهای کووالانسی، برهم‌کنش‌های لیگاند-فلز، اتصالات هیدروژنی و برهم‌کنش یونی اشاره کرد. اگر چه بسیاری از این سامانه‌ها در عمل با محدودیت‌هایی به‌دلیل نیاز به تحریک خارجی نظیر گرما، تابش فرابنفش، یا اعمال محیط اسیدی-بازی برای پاسخ به ترمیم‌شوندگی دارند. در تحقیق یون و همکاران مواد پلیمری خودترمیم‌شونده‌ای سنتز شد که برای فرایند خودترمیم‌شوندگی از طریق واکنش احیا با حضور گروه‌های عاملی تیول/دی-سولفیدی استفاده شد. این واکنش احیا می‌تواند در حضور کاتالیزور شتاب گیرد و در دمای محیط و بدون نیاز به تحریک خارجی انجام شود. رفتار خودترمیم‌شوندگی پلیمرهای سنتز شده دارای گروه‌های عاملی گوگردی با استفاده ازمیکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ نوری صورت گرفت. در شکل (۴) نحوه ترمیم سطح ماده با استفاده از تصاویرمیکروسکوپ نوری مشاهده می‌شود. ترکی



شکل ۴تصاویرمیکروسکوپ نوری از روند پاسخ‌دهی فیلم پلیمری خودترمیم‌شونده به ترک ایجاد شده روی سطح فیلم [۱۵].



شکل ۵ طرح‌واره اثر خودترمیم‌کنندگی پوشش کامپوزیت ذرات – پلیمر TiO_2 [۱۸].

به عرض ۳۰ میکرومتر و طول ۵۰۰ میکرومتردر سطح نمونه با استفاده از تیغ بر روی فیلم پلیمری حاوی گروه‌های عاملی گوگردی به ضخامت بیش از ۱۵ میکرومتر ایجاد شده، در دمای محیط نگه‌داری شده و روند ترمیم فیلم بررسی شده است. همان طور که مشاهده می‌شود روند شروع بهبود سطح در حد چند دقیقه قابل مشاهده است و بعد از یک روز، سطح کاملا ترمیم شده است [۱۵].

از پوشش‌های پلیمری وینیل استر (Vinylester Polymer) حاوی ذرات TiO_2 می‌توان برای محافظت از آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ در برابر خوردگی استفاده کرد. در صورت آسیب به پوشش، بیسفنول (Bisphenol) (یکی از پیش‌سازهای شیمیایی پلیمر وینیل استر) آزاد می‌شود. بیسفنول–ای با آلومینیوم واکنش می‌دهد و پوشش مانعی در محل معیوب ایجاد می‌کند [۱۶–۱۸]. طرح‌واره اثر خودترمیم‌کنندگی پوشش کامپوزیت ذرات –پلیمر TiO_2 در شکل (۵) نشان داده شده است. ذرات روتیل موجود در پوشش‌ها به‌عنوان ظرف بیسفنول–ای عمل می‌کنند [۱۸].

مروری بر پوشش‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بر پایه میکروکپسول‌های حاوی عوامل ترمیم‌کننده توسط بخشی و همکاران انجام گرفت. نتیجه تحقیق آنان نشان داد که با افزایش زمان هم‌زدن میکروکپسول‌ها در پوشش‌های خودترمیم‌شونده، اندازه میکروکپسول‌ها کوچک‌تر شده، توزیع مناسب‌تری را در کل مخلوط دارند. با توزیع مناسب میکروکپسول‌های حاوی موادترمیم‌کننده می‌توان سطوحی که دچار خوردگی شده‌اند را به‌طور بسیار موثری ترمیم و بازسازی کرد [۱۹].

در پژوهشی دیگر، میکروکپسول‌هایی با پوسته‌ی اوره فرمالدهید و هسته روغن بزرک توسط روش پلیمری شدن درجا تولید شدند. در این کپسول‌ها روغن بزرک نقش عامل ترمیمی را ایفا می‌کند. به منظور مشاهده شکل هندسی و مورفولوژی کپسول‌ها از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. سپس کپسول‌های تولید شده درون زمینه‌ی اپوکسی قرار گرفتند و پوشش حاصل روی قطعات فولادی اعمال شد. نتایج به‌دست آمده از مشاهدات میکروسکوپی تشکیل پوسته پلیمری و شکل کاملاً کروی کپسول‌ها در این فرایند را تأیید کرد. همچنین تصاویر تهیه شده بعد از ایجاد خراش روی قطعات پوشش داده شده، عملکرد خودترمیم‌شوندگی پوشش را نشان دادند [۱۲].

در پژوهشی توسط اکبری و همکاران، میکروکپسول‌های پلی‌اورتانی حاوی روغن بزرک از طریق پلیمری‌شدن بین سطحی سنتز شدند. میکروکپسول‌های سنتزشده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت و آزمون طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نیز برای شناسایی ساختار میکروکپسول‌های سنتز شده به‌کار گرفته شد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که آزمون پراکندگی نور دینامیکی اندازه کپسول‌ها را در محدوده ۵–۸ میکرومتر تصدیق می‌کند. مقدار روغن بارگیری شده ۵۶٪ و نسبت هسته به پوسته تقریباً ۱/۱ تعیین شد [۲۰].

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات قطعات مواد مرکب در حین کار، ایجاد و رشد میکروترک در آن‌ها است. رشد این میکروترک‌ها و به هم پیوستن آن‌ها می‌تواند باعث شکست فاجعه‌بار سازه ماده مرکب شود. برای حل این مشکل، محققان به خصوص در طی سال‌های گذشته تلاش بسیاری کرده‌اند تا با ساخت مواد خودترمیم‌شونده، ترک‌های ایجاد شده را ترمیم کنند و مانع شکست کل قطعه شوند [۲۱]. خلیلی و همکاران با بهره‌گیری از روش‌های خودترمیمی، به ترمیم میکروترک‌ها و آسیب‌های

ایجاد شده در کامپوزیت اپوکسی- الیاف شیشه پرداختند. بدین منظور مجموعه‌ای از میکرولوله‌های توخالی شیشه‌ای برای ایجاد سازوکارترمیم‌شوندگی استفاده شد. این میکرولوله‌ها با نوعی ماده ترمیمی که رزینی دوجزئی است، پر شدند. هدف از پژوهش آنان بررسی اثر چرخه‌های گرمایشی بر زمان ترمیم در این کامپوزیت هاست. بدین منظور چرخه‌های حرارتی متوالی (۱، ۳ و ۵ چرخه) در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد پس از ایجاد آسیب در نمونه، اعمال شدند. نتایج آزمون کشش بیانگر آن بود که بازده ترمیم ۸۶ درصدی که با گذشت ۷ روز به‌دست آمده، تقریباً با اعمال ۵ چرخه گرمایشی در محدوده دمایی یاد شده با گذشت تنها ۱ روز حاصل می‌شود [۲۲].

اسلامی فارسانی و همکاران برای بهبود عیوب و ترک‌ها بدون جایگزین کردن ماده مرکب چندلایه‌ای از سامانه‌های خودترمیمی استفاده کردند. میکرولوله‌های شیشه‌ای کوتاه پرشده با نوعی ماده ترمیم‌کننده شامل رزین اپوکسی و سخت‌کننده مربوط به آن به‌عنوان سامانه خودترمیمی استفاده شده است. هنگامی که در حین بارگذاری عیب یا ترک در ماده مرکب ایجاد شود، این عیب‌ها با میکرولوله‌های شیشه‌ای کوتاه برخورد کرده، در نتیجه میکرولوله‌ها شکسته شده، عامل ترمیمی در محل آسیب، جریان پیدا می‌کند که با گذشت زمان موجب ترمیم آسیب و در نتیجه بهبود خواص ماده مرکب می‌شود. هدف پژوهش آن‌ها بررسی کسر حجمی مناسب و زمان مطلوب برای مشاهده پدیده ترمیم‌شوندگی است. بدین منظور میکرولوله‌های شیشه‌ای حاوی مواد ترمیم‌کننده با کسرهای حجمی ۴، ۸ و ۱۲ پر و خردشده و در ماده مرکب زمینه اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه پراکنده شدند. خواص کششی نمونه‌ها با گذشت زمان‌های مختلف پس از ایجاد آسیب، مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین میزان بازیابی بازده ترمیم به میزان ۵۸/۳ درصد برای نمونه حاوی ۸ درصد حجمی ماده ترمیمی مشاهده شد [۲۳].

پوشش‌های خودترمیم‌شونده نانوکامپوزیت‌های پلیمری در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. از جمله خواص مناسب نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده در مواد خودترمیم‌شونده علاوه بر عملکرد ترمیم‌کنندگی، وزن سبک، در دسترس بودن، انعطاف‌پذیری، فرایندپذیری راحتی و قابلیت دوام‌آوری مناسب آن‌ها است. از جمله نانوکامپوزیت‌های مورد استفاده در زمینه خودترمیم‌شوندگی می‌توان به هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی اشاره کرد. مواد پلیمری در زمینه‌های مختلفی مثل صنایع حمل‌ونقل، صنایع برق و انرژی، صنایع دفاع، مصارف ساختمانی و الکترونیکی کاربرد دارند. مواد پلیمری در معرض آسیب‌های فیزیکی و مکانیکی در کاربردهای مختلف هستند و آسیب‌های مختلف موجب کاهش طول عمر آن‌ها می‌شود. کشف مواد خودترمیم‌شونده از این جهت که به افزایش کارکرد و طول عمر پلیمرها کمک می‌کند، در سال‌های اخیر مورد توجه محققان و صنعتگران قرار گرفته است. در بسیاری از سامانه‌های خودترمیم‌شونده، استفاده از محفظه‌های میکرو نظیر الیاف‌های توخالی، ذرات و میکروکپسول‌ها که در خود، عوامل ترمیم‌شوندگی را دارند در زمینه مواد پلیمری توزیع شده تا ماده مرکب پلیمری خودترمیم‌شونده را ایجاد کنند. وقتی که ترکی ایجاد می‌شود، عامل ترمیم‌شوندگی می‌تواند آزاد شده و مجدد ترک را پر کند [۲۶-۲۴].

۳-۲ روش‌های ارزیابی خودترمیم‌کننده پلیمرها، سرامیک‌ها

پیشرفت قابل‌توجهی در درک و بهینه‌سازی رفتار خودترمیمی سرامیک، پلیمرها، پلیمرهای تقویت‌شده با الیاف و بتن طی دهه‌های گذشته حاصل شده است [۲۷، ۲۸]. به موازات این، روش‌های بی‌شمار برای ارزیابی توانایی‌های خودترمیمی برای هر کلاس ماده ایجاد شده است. روش‌های ارزیابی خودترمیم‌کننده پلیمرها و سرامیک‌ها در جدول (۱) قابل رویت است[۲۹].

۴ نتیجه‌گیری

این مطالعه مروری بر تحقیقات گذشته با هدف آشنایی با مواد خودترمیم‌شونده و کاربردهای آن‌ها در صنعت انجام پذیرفت. تمرکز این تحقیق بیشتر بر روی پوشش‌های خودترمیم‌شونده با توجه به اهمیت آن‌ها در صنعت بود. مرور مطالعات گذشته نشان داد که:

- استفاده از مواد خودترمیم‌شونده در شاخه‌های متفاوت علوم مواد، پلیمر و مکانیک روندی رو به رشد داشته است، به گونه‌ای که کاربرد صنعتی نیز پیدا کرده‌اند.
- استفاده از فناوری نانو در ساخت پوشش‌های خودترمیم‌شونده و مواد سازگار با محیط‌زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.
- بر اساس مطالعات انجام شده در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده برای محافظت دربرابر خوردگی، مشخص شده است که اغلب این پوشش‌ها از نوع پلیمری و کامپوزیتی هستند .
- کامپوزیت‌های خودترمیم دارای پتانسیل بالایی برای حل مشکلات محدودکننده مثل میکروترک‌ها و ترک‌های مخفی در مواد پلیمری هستند. زمانی که عامل ترمیم درون ماده پایه باشد،

جدول ۱ روش‌های ارزیابی خودترمیم‌کننده پلیمرها، بتن و سرامیک‌ها [۲۹].

مواد	مکانیسم آسیب	ترمیم
پلیمر	آزمایش کشش با پارگی ضربه بالستیک چقرمگی شکست آزمایش برشی	درمان ذاتی شبکه‌های فوق مولکولی
پوشش پلیمری	میکرو برش باخوردگی خوردگی/فرسایش آزمایش بیرون کشیدگی (چسبندگی) خمش سه یا چهار نقطه میکرو خراش	شبکه‌های فوق مولکولی ناشی از دما بین انتشار مولکولی (حلال) عامل محصورشده (کپسوله‌شده)
سرامیک	شروع ترک با تورفتگی آزمایش مکانیکی سینکروترون نیروی کششی توپ دومحوری روی سه توپ تنش در دمای بالا خمش سه یا چهار نقطه	واکنش اکسایش ناشی از دما
پوشش سرامیکی	شروع ترک باتورفتگی (فرورفتگی) تنش در دمای بالا خمش سه یا چهار نقطه	واکنش اکسایش ناشی از دما
مواد مرکب	پارگی الیاف ناشی ازترک چقرمگی شکست بارگذاری خستگی ورقه ورقه شدن ضربه تورفتگی (فرورفتگی) خمش چهار نقطه خمش شیاردار	عامل ترمیم دهنده توسط شبکه‌های ریز رگ‌ها می‌شود.

نیاز به بازرسی یا هرگونه دخالت خارجی به حداقل می‌رسد. از این رو، افزایش طول عمر و اطمینان از عملکرد قطعات در صنایع پزشکی، مأموریت‌های فضایی، ناوگان حمل‌ونقل عمومی و تأسیسات عمرانی بسیار حائز اهمیت است.

• سامانه‌های هیبرید-اکسید خودترمیم‌شونده از سامانه‌های هوشمند، پوشش‌های محافظتی تیتانیومی هستند که به صورت لایه‌های مولکولی برای ترمیم‌شدگی سطوح آسیب‌دیده به کار برده می‌شوند.

• ترمیم خودبه‌خودی در فلزات، بسیار دشوارتر از سایر مواد است. فرایند خودترمیم‌شوندگی بر روی مواد فلزی مانند آلیاژ Fe-Al، فاز MAX، کامپوزیت پایه قلع، و سیم‌های آلیاژ حافظه دار NiTi، مشاهده شده است.

• امکان انجام ترمیم خودبه‌خودی در کامپوزیت‌ها و پلیمرها نسبت به فلزات یا سرامیک‌ها بیشتراست که این امر ناشی از ساختار مولکولی ویژه پلیمرها و کامپوزیت‌ها در محدوده دمایی کاربرد آن‌ها است.

• اعمال چرخه‌های حرارتی متوالی در محدوده دمایی مشخص می‌تواند بازده زمانی ترمیم میکروترک‌ها و آسیب‌های ایجاد شده در کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه را به مقدار قابل توجهی کاهش دهد.

• درصد حجمی ماده ترمیمی در میزان بازیابی بازده ترمیم تعیین‌کننده است.

مراجع

1. Eslami-Farsani., Ebrahimnezhad-Khaljiri H., A Review on Healing and Mechanical Behaviors of Self-healable Polymer Matrix Composites by Extrinsic Healing Methods, *Journal of Science and Technology of Composites*, 6, 594- 570. **2020**.

2. JE S.P., Sultan T.M., Selvan M.C.P., Irulappasamy S., Manufacturing Challenges in Self-healing Technology for Polymer Composites-A Review, *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 7370-7379, **2020.**

3. Zhang S., Dijk N., Zwaag S., A Review of Self-healing Metals: Fundamentals, Design Principles and Performance, *Acta-Metallurgica Sinica*, 33, 1167–1179 **2020.**

4. Odarczenko, M., Thakare, D., Li, W., Venkateswaran, S.P., Sottos, N.R., Sunlight-Activated Self-Healing Polymer Coatings, *Advanced Engineering Materials*. 22, 1901223, **2020.**

5. Nissan Motor Corporation Global Website, (Access 02 December 2020): https://www.nissan-global.com/EN/TECHNOLOGY/OVERVIEW/scratch.html

6. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore, J.S., Sottos N.R., White S.R., Self-Healing Polymers and Composites, *Annual Review of Materials Research*, 40, 179-211, **2010.**

7. Huang, H.J., Tsai, YL., Lin, S.H., Hsu, S.H., Smart Polymers for Cell Therapy and Precision Medicine, *Journal of Biomedical Science*, 26, 73: **2019**.

8. Hu D., Pei J., Li, R., Zhang J., Jia Y., Fan Z., Using Thermodynamic Parameters to Study Self-healing and Interface Properties of Crumb Rubber Modified Asphalt Based on Molecular Dynamics Simulation, *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 14, 109–122, **2020**.

۹. فقیهی، مرتضی، پوشش‌های نانوکامپوزیتی خودترمیم شونده: مفاهیم و عملکرد. هشتمین کنفرانس فناوری نانو در صنعت برق. تهران. ایران. ۱۸-۲۰ آذر، **۱۳۹۸**.

10 .Bhushan B., Self-healing Materials and Defense Mechanisms. in: Biomimetics,Springer Series in Materials Science, Springer, Cham., 279, **2018**.

11. Aouadi S.M, Gu J., Berman D., Self-healing Ceramic Coatings that Operate in Extreme Environments: A Review, *Journal of Vacuum Science & Technology*, A38: 050802, **2018**.

۱۲. قائدامینی، نرگس، اشرفی، علی، کریم‌زاده، فتح اله و رفیعی، زهرا، فرآیند تولید میکرو کپسول‌های پلیمری و کاربرد آنها در پوشش‌های ضد خوردگی خود ترمیم شونده، چهارمین کنفرانس ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی، شیمی، ماهشهر، **۱۳۹۴**.

۱۳. امامی، مهرسا، الهام، آرام، مهدویان، علیرضا، پلیمرهای هوشمند : ۳ -پلیمرهای خودترمیمی. بسپارش. ۱، ۲۷-۳۸، **۱۳۹۲**.

۱۴. سیدپور، سیدفاطمه، امیری، امین، سیدپور، سیدمحمد، تهیه پلیمرهای خود ترمیم شونده با استفاده از نانو کپسول‌ها. اولین کنفرانس بین‌المللی نفت و گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، تهران، **۱۳۹۱**.

15 .Yoon J.A., Kamada J., Koynov K., Mohin J., Nicolay R., Zhang Y., Balazs A.C., Kowalewski T., Matyjaszewski K., Self-Healing Polymer Films Based on Thiol-Disulfide Exchange ,Reactions and Self-Healing Kinetics Measured Using Atomic Force Microscopy, *Macromolecules*, 45, 142–149, **2012**.

16. Stankiewicz A., Szczygieł I., Szczygieł B., Self-healing Coatings in Anti-corrosion Applications, *Journal of Materials Science*, 48, 8041–8051, **2013**.

17. Yabuki A., Urushihara W., Kinugasa, J., Sugano, K., Self-healing Properties of TiO_2 Particle–polymer Composite Coatings for Protection of Aluminum Alloys Against Corrosion in Seawater, *Materials and Corrosion*, 62, 907-912, **2011**.

18. Yabuki A., Okumura K., Self-healing Coatings Using Superabsorbent Polymers for Corrosion Inhibition in Carbon Steel, *Corrosion Science*, 59, 258-262, **2012**.

۱۹. علی بخشی، ایمان، خوش روان، بابک، محسنی، مجید، دادخواه، آرزو، پوشش‌های پلیمری خود ترمیم شونده بر پایه‌ی میکروکپسول های حاوی عوامل ترمیم کننده، اولین همایش ملی توسعه تکنولوژی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، اهواز، **۱۳۸۹**.

۲۰. میرمحسنی، عبدالرضا، عزیزی، مریم، اکبری، مرتضی،راستگار، مرتضی، تهیه و ارزیابی میکروکپسول‌های پلی اورتان حاوی روغن بزرک، سمینار شیمی کاربردی ایران، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، **۱۳۹۵**.

۲۱. اسلامی فارسانی، رضا، ابراهیم نژاد خالجیری، حسین، مروری بر رفتار ترمیمی و مکانیکی کامپوزیت های زمینه پلیمری خودترمیم شونده به روش های ترمیم غیرذاتی،علوم و فناوری کامپوزیت، ۴، ۵۴۹-۵۷۰، **۱۳۹۸**.

۲۲. خلیلی، سیدمحمدرضا، زارعی، محسن، اسلامی فارسانی، رضا، زمانی، محمدرضا. بررسی تجربی رفتار کششی کامپوزیت پلیمری خودترمیم شونده تحت اثر سیکل های گرمایشی، مهندسی ساخت و تولید، ۵، ۱۸-۲۵، **۱۳۹۷**.

۲۳. اسلامی فارسانی، رضا، محبتی، فاطمه و خسروی، حامد، بررسی تجربی رفتار کششی کامپوزیت‌های چند لایه الیاف- فلز خود ترمیم شونده با الیاف شیشه توخالی کوتاه، علوم و فناوری کامپوزیت، ۴، ۳۹۹-۴۰۴، **۱۳۹۶**.

24 .Thakur V.K., Kessler M.R., Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials :A Review ,*Polymer*. 69, 369-383, **2015**.

25. Wang Y., Pham D.T., Ji C., Nanocomposites for Extrinsic Self-healing Polymer Materials. in: Ponnamma D., Sadasivuni

K., Cabibihan J.J., Al-Maadeed M.A. (eds) Smart Polymer Nanocomposites, *Springer Series on Polymer and Composite Materials*, Springer, Switzerland, **2017**.

26. Kausar A., Self-healing Polymer/carbon Nanotube Nanocomposite: A Review.*Journal of Plastic Film & Sheeting*, **2020**.

27. Du W., Jin Y., Pan J., Fan W., Lai S., Sun X ., Thermal Induced Shape-Memory and Self-healing of Segmented Polyurethane Containing Diselenide Bonds, *Journal of Applied Polymer Science*,135, 46326, **2018**.

28. Li Y., Gao F., Xue Z., Luan Y., Yan X., Guo Z., Wang Z., Synergistic Effect of Different Graphene-cnt Heterostructures on Mechanical and Self-healing Properties of Thermoplastic Polyurethane Composites, *Materials & Design*, 137:438–445, **2018**.

29. Lucas S.S., Tapavicza M., Schmidt A., Bertling, J., Nellesen, A., Study of Quantification Methods in Self-healing Ceramics, Polymers and Concrete: A Route Towards Standardization, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 27, 2577-2598, **2016**.