

واژه‌های کلیدی:

مواد هوشمند
پلیمرهای حافظه‌شکلی
پلیمرهای خودترمیم‌شونده

پلیمرهای حافظه‌شکلی خودترمیم‌شونده

زهرا محسنیان*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

پلیمرهای حافظه‌شکلی در اثر تحریک حرارتی، توانایی «به‌خاطر‌آوری» شکل دائمی خود را دارند و تحت برنامه‌ای معین می‌توانند در هر شکل موقتی تثبیت شوند. پلیمرهای خودترمیم‌شونده توانایی ترمیم آسیب و بازگرداندن عوامل یا کارایی از دست رفته یا تضعیف شده را به صورت درونی و بیرونی دارند. چالش اصلی در سامانه‌های خودترمیم‌شونده حذف دخالت انسان در فرایند ترمیم برای برقراری تماس در قطعات آسیب‌دیده است. به همین دلیل امروزه از اثر حافظه‌شکلی در سامانه‌های خودترمیم‌شونده استفاده می‌شود. استفاده از این اثر، سبب بسته شدن ترک و ترمیم آن می‌شود و کاهش عوامل ترمیم و تسریع و بهبود ترمیم شونده‌گی را نتیجه می‌دهد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

z.mohsenian@modares.ac.ir

۱ مقدمه

پلیمرهای هوشمند، به پلیمرهایی اطلاق می‌شود که توانایی پاسخ‌گویی به عوامل تحریک خارجی (فیزیکی یا شیمیایی) نظیر دما، میدان مغناطیسی، میدان الکتریکی، مولکول‌های زیستی و مواد شیمیایی را دارند [۱]. پلیمرهای خودترمیم‌شونده (Self-healing Polymers) حافظه‌شکلی (Shape Memory) نمادی از سامانه‌های پلیمری پاسخ‌گو به عوامل چندگانه است. پلیمرهای خودترمیم‌شونده از توانایی ذاتی ترمیم خود؛ از طریق عامل ترمیم درونی یا عوامل تحریک بیرونی، نظیر بافت‌های زنده در بدن برخوردار است [۲]. از طرف دیگر پلیمرهای حافظه‌شکلی توانایی حصول و حفظ شکل موقت و بازگشت به شکل اولیه خود را دارند. سامانه پلیمری ترمیم‌شونده حافظه‌شکلی می‌تواند با بستن ترک، موجب بهبود و تسریع ترمیم‌شوندگی شده، امکان ترمیم ترک‌ها و حفره‌ها را به ویژه در موضعی که دسترسی به آن‌ها به آسانی میسر نیست، فراهم آورد. در ادامه ابتدا مفهوم و سازوکار پلیمرهای خودترمیم‌شونده و پلیمرهای حافظه‌شکلی تبیین می‌شود، سپس سامانه پلیمری حافظه‌شکلی خودترمیم‌شونده و کاربرد آن در ترمیم آسیب ناشی از خوردگی بررسی می‌شود.

۲ پلیمرهای خودترمیم‌شونده

هنگامی که سامانه‌های زنده آسیب می‌بینند، اغلب مایعی در محل آسیب‌دیده با هدف تأمین مواد مغذی حیاتی، پرکردن موضع آسیب‌دیده و فراهم کردن شرایط مناسب برای التیام ترشح می‌شود [۳]. نظیر ترشح شیر در درخت آسیب‌دیده و خون در شکستگی‌های استخوانی. طی گذشت زمان، سامانه‌های زنده با استحکام و عملکرد نزدیک به سامانه‌های آسیب‌ندیده ترمیم می‌شوند. مواد سنتزی خودترمیم‌شونده از این سامانه‌های زنده، الهام گرفته‌اند و آسیب را به‌طور خودکار در طول زمان ترمیم می‌کنند. مسیرهای مصنوعی خودترمیم‌شوندگی به گونه‌ای طراحی شده که ترمیم آسیب در مدت زمان کوتاه‌تری برای کاربردهای صنعتی نسبت به مسیرهای زیستی انجام شود. سه روش متفاوت برای دستیابی به قابلیت خودترمیم‌شوندگی موفق و کارا در پلیمرها و/یا کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری به اثبات رسیده است: (۱) روش‌های میکروکپسوله کردن، (۲) روش‌های شبکه‌ای لیفت و خالی/مزو تخلخل (Hollow Fiber/Mesoporous)

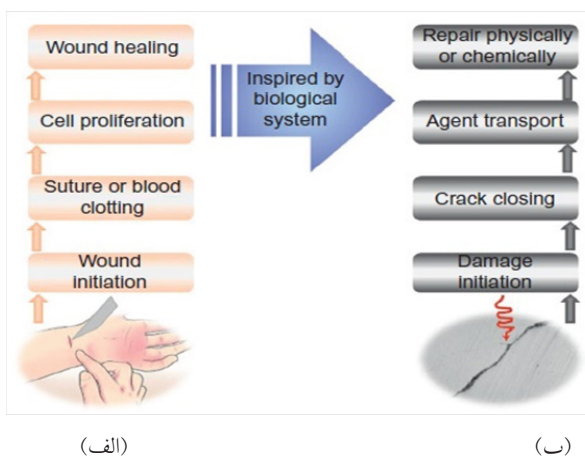
(Network) و (۳) روش‌های گرما فعال. در دوروش اول از عامل ترمیم مایع استفاده می‌شود که منطقه آسیب را پر می‌کند تا ترمیم را شروع کند، درحالی‌که روش سوم به عامل تحریک حرارتی برای رسیدن به ترمیم درسامانه حالت جامد نیاز دارد.

سازوکار خودترمیم‌شوندگی در روش سنتزی از سه مرحله تبعیت می‌کند (شکل ۱) [۲]:

(۱) فعال شدن یا فعال کردن ویژگی خود ترمیم شونده

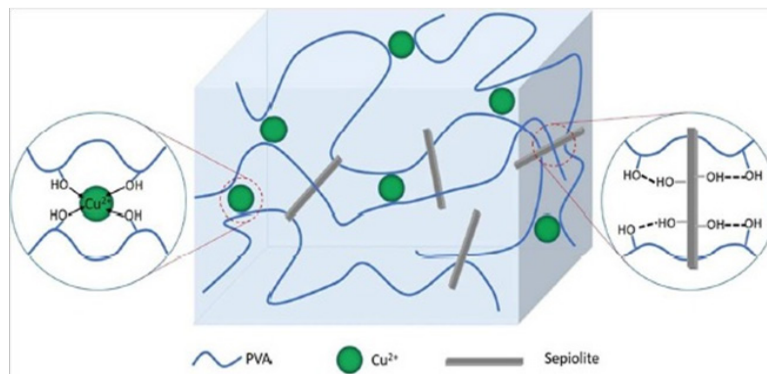
(۲) انتقال عوامل ترمیم‌کننده یا مواد شیمیایی یا ذرات به محل آسیب‌دیده

(۳) ترمیم شیمیایی یا فیزیکی برای ترمیم کامل آسیب سازوکار کلی خودترمیم‌شوندگی در دو دسته بیرونی و درونی (ذاتی) مطرح است [۴]. تفاوت اصلی این دو دسته در شیمی آن‌هاست. سامانه‌های ترمیم بیرونی بر عامل ترمیم خارجی به صورت کپسول یا شبکه‌ای از راهگاه‌ها (Vascular Networks) متکی است. در این دسته، سامانه‌ها مشتمل بر عامل ترمیم و کاتالیزور که در ماتریس به صورت مستقل تعبیه شده‌اند، طراحی شده است. در این فرایندها، خودترمیم‌شوندگی بلافاصله پس از وقوع آسیب یا پارگی در شبکه راهگاه‌ها یا کپسول‌ها شروع می‌شود. دسته خود ترمیم‌شونده درونی (ذاتی) عموماً بر شیمی غیرکوالانسی یا شیمی کوالانسی دینامیکی (پویا) استوار هستند. در رویکرد شیمیایی



شکل ۱ خودترمیم‌شوندگی زیستی (الف)، خود ترمیم‌شوندگی مصنوعی

(ب) [۲].



شکل ۲ هیدروژل خودترمیم‌شونده PVA-Cu-Sep [۵].

سخت و نرم باشند، بخش‌هایی که تحت عامل تحریک خارجی مانند دما، فعال یا غیرفعال شوند و توانایی تغییر صورت‌بندی (Conformation) در آن‌ها راحت باشد. هر یک از این بخش‌ها دمای انتقال مربوطه خود را دارد. به طور کلی حافظه‌شکلی در پلیمرها براساس این نوع ساختار است. بخش سخت (فاز ثابت، نقاط شبکه) بخش‌هایی از پلیمر است که در دمای انتقال، ذوب یا نرم نمی‌شوند. این بخش می‌تواند شامل اتصالات عرضی شیمیایی، فازهای بلوری شبکه‌های درهم‌نفوذکننده (Interpenetrating Networks) باشد که نقش به‌خاطر سپردن شکل اولیه نمونه را برعهده دارد. بخش نرم (فاز برگشت پذیر، واحد کلید) بخش‌هایی از پلیمر است که با افزایش دما، نرم شده، ساختار اولیه ذخیره شده در حافظه خود را به خود می‌گیرد. این بخش تثبیت شکل موقت و بازبازی شکل دائم را توسط بلورینگی، دمای انتقال شیشه‌ای، اتصالات کووالانسی و غیر کووالانسی برگشت پذیر (واکنش‌های Diels-Alder، تعاملات سوپرامولکولی) برعهده دارد (شکل ۳).

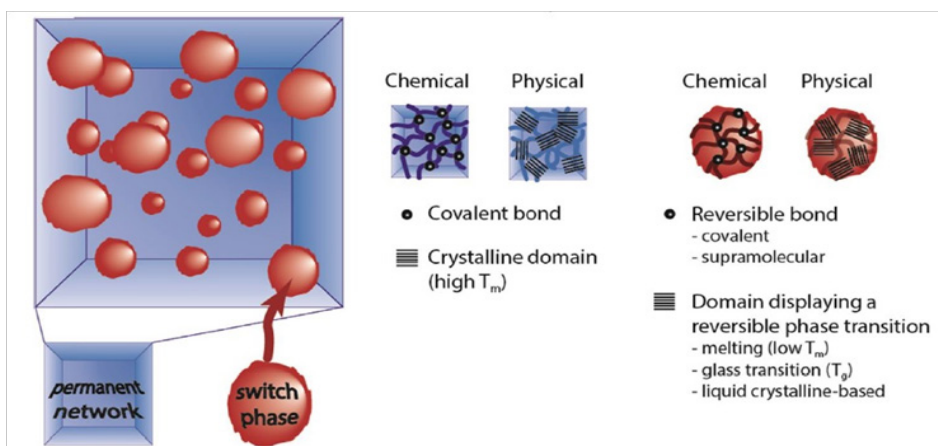
چرخه SMP با عامل تحریک حرارتی به صورت زیر است (شکل ۴) [۲]:

- ۱) تغییر شکل تحت بارگذاری از شکل دائم به شکل موقت در دمای بالاتر از دمای کلید ($TSW = T_m + T_g$)؛
 - ۲) حفظ شکل موقت در حالی که دما به پایین‌تر از TSW سرد می‌شود؛
 - ۳) حذف بار پس از تثبیت شکل موقت؛
 - ۴) بازبازی شکل دائم وقتی دما تا بالاتر از TSW افزایش یابد.
- پلیمرهای حافظه‌شکلی به تعداد دمای کلید می‌توانند

غیر کووالانسی از اتصال لیگاند-فلز، پیوند هیدروژنی یا برهم‌کنش میزبان-مهمان استفاده می‌شود، در حالی که در روش کووالانسی از واکنش دیلز-آلدر (Diels-Alder) و تبادل رادیکالی سود می‌برند. اخیراً از پیوند هیدروژنی، یونومرها و اتصالات هماهنگ (Coordinative) استفاده شده است. بازسازی پیوندهای شیمیایی در دسته درونی (ذاتی)، به کمک برخی عوامل تحریک خارجی نظیر pH، دما و فشار انجام می‌شود. Hui و همکارانش در سال ۲۰۱۳ توسط اتصال هماهنگ لیگاند-فلز و پیوند هیدروژنی، هیدروژل خودترمیم‌شونده PVA-Cu-Sep (Fibrous Sepiolite) را تهیه کردند [۵]. این هیدروژل هیبریدی توسط اتصال لیگاند-فلز بین Cu^{2+} و گروه‌های هیدروکسیل PVA و پیوند هیدروژنی بین هیدروکسیل‌های PVA و گروه‌های سیلان (Si-OH) روی سطح ایجاد Sep ایجاد شد (شکل ۲). هیدروژل هیبریدی ایجاد شده با استفاده از تعاملات سوپرامولکولی دوگانه، انعطاف پذیری بالا همراه با خودترمیم‌شوندگی عالی به صورت مستقل در دمای $25^{\circ}C$ نشان داد.

۳ پلیمرهای حافظه‌شکلی

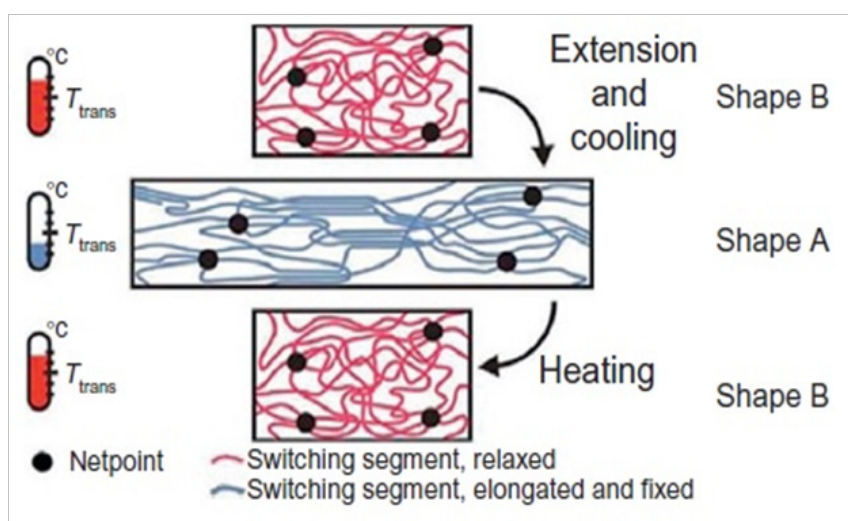
پلیمرهای حافظه‌شکلی در اثر تحریک حرارتی، توانایی «به‌خاطر آوری» شکل دائمی خود را دارند و تحت برنامه‌ای معین می‌توانند در هر شکل موقت خاصی تثبیت شوند [۶]. دمای انتقال پلیمر یعنی دمای ذوب یا دمای انتقال شیشه‌ای به عنوان دمای کلید (Switch) مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلیمرهایی اثر حافظه‌شکلی از خود نشان می‌دهند که دارای دو بخش (Segment)



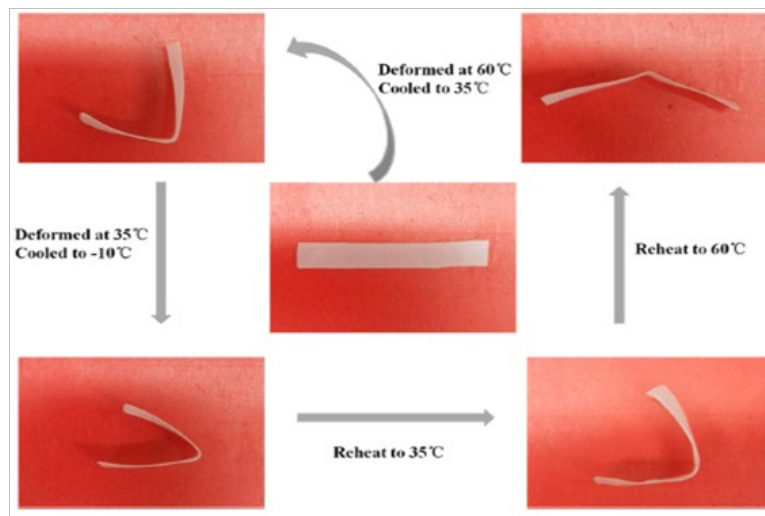
شکل ۳ ساختار عمومی SMPها [۶].

اشکال موقت به خود بگیرند. برای توسعه کاربردهای بیشتر SMPها، تلاش‌های زیادی برای طراحی و ساخت پلیمرهای حافظه شکلی چندگانه (Multi Shape) (MSMPs) (Memory Polymers) صورت گرفته است [۷]. برخلاف SMPs متداول، MSMPs می‌توانند دو یا چند شکل موقت در هر چرخه حافظه شکلی به خود بگیرند و به طور متوالی از شکل موقتی در شکل موقت دیگری تثبیت شوند و طی بازگشت در اثر تحریک حرارتی به صورت مرحله‌ای، شکل دائمی اولیه خود را به دست آورند. Wei و همکارانش واحدهای UPy (2-ureido-4[1H]-

pyrimidone) را از طریق پیوند هیدروژنی با پلی (تترامتیلن اتر) گلیکول (PTMEG) و پلی (ε-کاپرولاکتون) (PCL) برهم کنش دادند و شبکه‌های دینامیکی PCL-PTMEG را ایجاد کردند [۸]. در این سامانه بخش PTMEG و PCL به عنوان دامنه‌های کلید و دیمریزه شدن واحدهای UPy همراه تجمع آن‌ها به عنوان نقاط شبکه، عمل می‌کنند. با حرارت دهی تا دمای ۶۰°C (بالتر از دمای ذوب هر دو بخش PTMEG و PCL) و خنک‌سازی تا دمای متوسط ۳۵°C و دمای ۱۰°C- سامانه حافظه شکلی، رفتار سه‌گانه از خود نشان می‌دهد (شکل ۵).



شکل ۴ نمایش اثر حافظه شکلی حرارتی برای شبکه پلیمر با $TSW=Tg$ [۲].

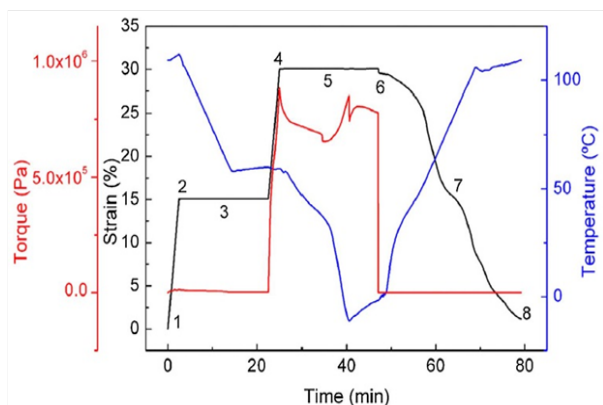


شکل ۵ اثر حافظه‌شکلی سه‌گانه نمونه PCL36-PTMEG64 [۸].

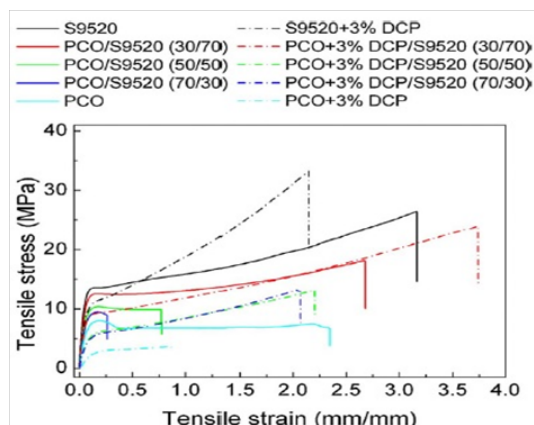
۴ خود ترمیم‌شوندگی مبتنی بر حافظه‌شکلی

ترمیم‌شوندگی نیاز به کمک خارجی دارد؛ بدین معنی که قبل از ترمیم، قطعات آسیب دیده باید در تماس با یکدیگر قرار گیرند [۲]. این امر در نمونه‌های آزمایشگاهی و کوچک میسر است ولی در مقیاس واقعی از بزرگترین چالش‌ها است. در ساختارهای بزرگ، عناصر آسیب‌دیده را نمی‌توان به صورت دستی و به راحتی در تماس با هم قرار داد. ایده‌ای ساده برای رفع این چالش، استفاده از اثر حافظه‌شکلی برای بستن ترک است، زیرا ترک می‌تواند به عنوان تغییر شکل موقت تلقی شود که شکل اصلی در اثر تحریک حرارتی قابل بازیابی است. توانایی بستن ترک به میزان بازیابی شکلی بستگی دارد. بدیهی است که اگر بازیابی شکلی نزدیک به ۱۰۰٪ باشد، ترک می‌تواند بسته شود. بنابراین، برنامه‌ریزی مورد نیاز است. می‌توان شرایط را به گونه‌ای طراحی و تنظیم کرد تا ملزومات بستن ترک فراهم شود. دو طرح برای بستن ترک بر اساس اثر حافظه‌شکلی وجود دارد، یکی حافظه‌شکلی است که به خود ترمیم‌شوندگی کمک می‌کند (Shape Memory Assisted Self-healing (SMASH) و دیگری بستن و سپس ترمیم است (Close-Then-Heal (CTH))، که ابتدا ترک از طریق انبساط محدود ماتریس SMP بسته می‌شود و سپس توسط جاسازی کردن ذرات گرمانرم ترمیم می‌شود.

بر اساس مقایسه ارائه شده توسط Pang برای این دو طرح، تفاوت اساسی SMASH و CTH این است که SMASH بدون استفاده از گرمانرم انجام می‌شود. این طرح بدون محدودیت در بازیابی شکل، بدون برنامه‌ریزی و معمولاً برای میکروترک‌ها و دندانچه کوچک‌ها مناسب است؛ از سوی دیگر، CTH با استفاده از مواد گرمانرم، صورت می‌پذیرد. CTH بازیابی شکلی محدود را در نظر می‌گیرد، با توجه به پهنای ترک برای بسته شدن نیاز به برنامه‌ریزی دارد و مناسب برای ترک‌های وسیع و دندانچه بزرگ است. باید تأکید کرد که اثر حافظه‌شکلی، مواد را ترمیم نمی‌کند. فقط ترک را تضعیف یا بسته می‌کند. به منظور ترمیم ترک باید آن را با دیگر طرح‌های ترمیم‌کنندگی درونی یا بیرونی نظیر پلیمر حافظه‌شکلی با قابلیت خودترمیم‌شوندگی ترکیب کرد. Huete و همکارانش مخلوط‌هایی با ترکیب یونمر خودترمیم‌شونده (Surlyn 9520) و پلی‌سیکلوآکتن (PCO) (با و بدون عامل اتصال عرضی) و دی‌کیومیل‌پروکسید (DCP) به عنوان عامل اتصال عرضی PCO در نسبت‌های مختلف تهیه کردند [۹]. در نهایت مشخص شد که ترکیبات Surlyn 9520/PCO+DCP با نسبت ۳۰/۷۰ درصد وزنی منجر به پلیمرهایی می‌شود که نشان‌دهنده ترمیم ماکروسکوپی و ویژگی‌های حافظه‌شکلی تکرارپذیر است (شکل ۶). این سامانه پلیمری هر دو رفتار حافظه



شکل ۷ تحلیل مکانیکی-حرارتی اثر حافظه شکلی به روش پیچش [۹].



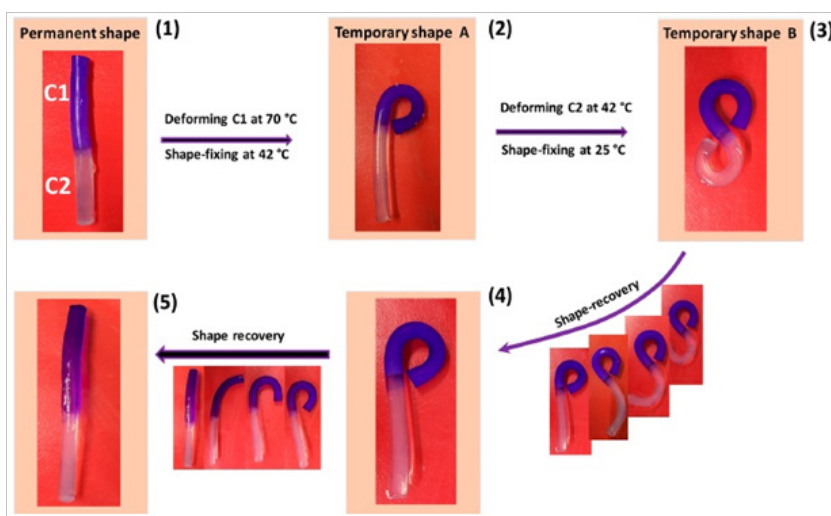
شکل ۶ آزمون کشش برای همه نمونه ها [۹].

هیدروژل‌ها همچنین رفتار خودترمیم‌شوندگی ناشی از حرارت و اثر حافظه شکلی سه‌گانه ناشی از دماهای ذوب مختلف حوزه‌های بلوری متعلق به اجزای ژل هیبریدها را نشان می‌دهد (شکل ۸).

Gulyuz و همکارانش روش جدیدی برای تولید هیدروژل‌های خودترمیم‌شونده با رفتار حافظه شکلی و دارای استحکام کششی بالا ارائه دادند [۱۱]. برای این منظور زنجیرهای پلی (اکریلیک اسید) (PAAc) اصلاح شده با خاصیت آب‌دوستی با یون‌های ناهمنام ستیل‌تری متیل آمونیوم (CTA)، شبکه فیزیکی هیدروژل‌ها را تشکیل می‌دهند. هیدروژل‌ها با استفاده از کوپلیمره شدن میسلر اکریلیک اسید با ۲٪ مول استریل متاکریلات (C18) به عنوان کومونومر آب‌گریز در محلول آبی NaBr از ستیل‌تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) تهیه شدند که سبب رشد میسل‌های CTAB می‌شود و سپس C18 درون میسل‌ها رشد می‌کنند. استخراج میسل‌های CTAB آزاد از ژل‌های فیزیکی موجب افزایش قابل توجهی در مدول یانگ (از ۳۰-۸۰ به ۱۸۰-۶۰۰ کیلو پاسکال) به علت تشکیل کمپلکس بین PAAc و CTAB است. همچنین در سال ۲۰۱۶، Kurt و همکارانش هیدروژل‌های شامل زنجیرهای پلی (N,N-دی‌متیل‌اکریل‌امید) (PDMA) خطی یا PAAc حاوی واحدهای اکریلات با زنجیره‌های جانبی آلکیلی طویل را با رویکردی غیرکوالانسی و روش نورپلیمری شدن توده‌ای تولید کردند [۱۲]. وجود حوزه‌های بلوری و ترکیب‌های آب‌گریز (n-اکتادسیل

شکلی دوگانه و سه‌گانه را نشان می‌دهد و بازیابی کاملی نزدیک به ۱۰۰ درصد پس از ترمیم برش‌ها در شرایط استاندارد ترمیم یونومر نشان می‌دهد (شکل ۷).

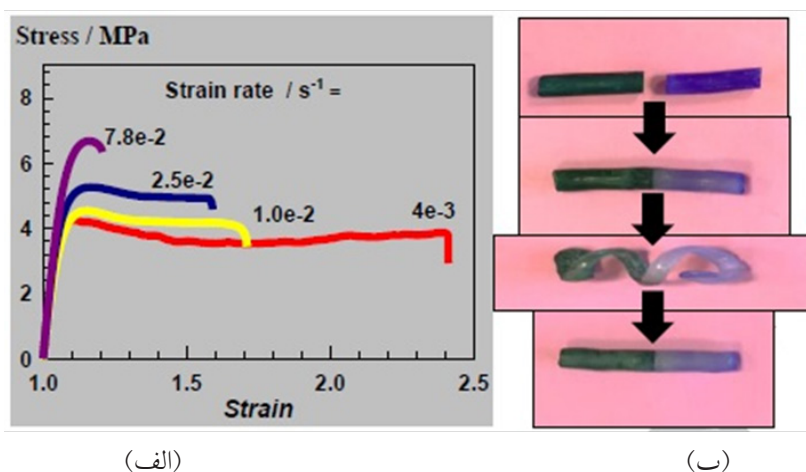
بسیاری از مواد طبیعی مانند دیسک بین‌مهره‌ای (Intervertebral Disk (IVD)) از مناطقی تشکیل شده‌اند که خواص مکانیکی ناهم‌انگونی دارند، با این حال این مناطق با یکدیگر در ارتباط و یکپارچه هستند [۱۰]. برای از بین بردن ناهم‌گونی مکانیکی ذاتی در سامانه‌های زیستی، Argun و همکاران، شبه‌صورت مکانیکی هیدروژل‌های قوی متشکل از اجزای سخت و نرم را که باهم ارتباط تنگاتنگی دارند، تولید کرده‌اند. آن‌ها از لایه‌بندی محلول‌های مونومر با تراکم‌های مختلف برای ایجاد دو لایه از محلول‌های مونومر با ناحیه بین لایه‌ای دارای چند میلی‌متر ضخامت، استفاده کرده‌اند. با آغاز کوپلیمره شدن توده توسط UV با استفاده از محلول‌های طبقه‌بندی شده از مونومرهای آب‌دوست و آب‌گریز هیبریدهای هیدروژل سوپرامولکول، نیمه‌بلوری سخت/نرم با خواص مکانیکی و حرارتی قابل تنظیم تشکیل می‌شوند. با تنظیم ترکیب کومونومر در لایه‌های طبقه‌بندی شده، می‌توان پیوندهای ژل/ژل در هیبریدها ایجاد کرد که قوی‌تر از اجزای خود ژل هستند به طوری که هرگز در ناحیه رابط پاره نمی‌شوند. این هیبریدها دارای مدول بالا (۷۴-۶۰ MPa)، استحکام کششی (۳/۹ MPa-۰/۱۹) و مقاومت فشار ۳۰ MPa- در فشردگی ۷۸-۸۳٪ را دارند که قابل مقایسه با IVD طبیعی هستند. این



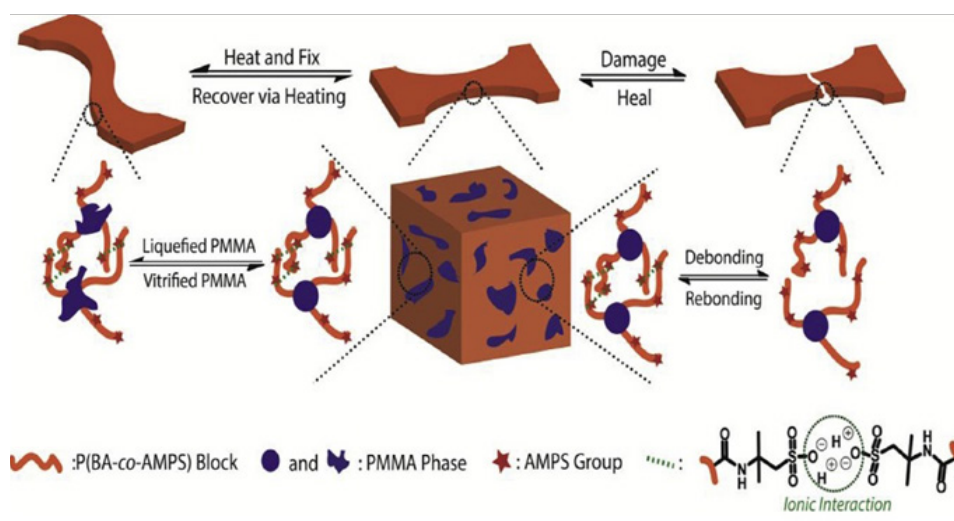
شکل ۸ سازوکار حافظه‌شکلی سه‌گانه [۱۰].

مدول، کرنش شکست و چقرمگی می‌شود (شکل ۹). هیدروژل‌ها با تغییر دما بین پایین‌ترین و بالاترین دمای ذوب در نواحی بلورین، تغییرات در مدول الاستیک خود را تا ۱۰۰۰ برابر تغییر می‌دهند. آن‌ها همچنین عملکردهای حافظه‌شکلی و خودترمیم‌شوندگی را توسط حرارت دهی تا بالای دمای ذوب نشان می‌دهد. هیدروژل‌های ترمیم‌شده تنش‌های فشاری بالاتر از ۱۳۸ ± ۱۰ مگاپاسکال، که حدود ۸۷ درصد تنش فشاری نمونه‌های ژل اصلی است را حفظ می‌کنند.

اکریلات (C18A) که توسط زنجیره‌های جانبی آلکیلی ایجاد می‌شوند، هیدروژل‌های ترکیبی شبکه‌ای شده PDMA و PAAc که دارای انرژی شکست بالا به میزان $1 \pm 20 \text{ kJ.m}^{-2}$ و مدول یانگ تا بالاتر از 16 MPa است ایجاد می‌کنند. خواص مکانیکی هیدروژل‌ها می‌تواند متناسب با تغییر درجه بلوری باشد. با انتخاب جفت‌ها و کامپوزیت‌های کومونومری مناسب، می‌توان درجه بلوری بودن را بین ۳ تا ۳۳ درصد تغییر داد که منجر به دو درجه تغییرات در بزرگی



شکل ۹ سمت چپ منحنی تنش کرنش هیدروژل‌های ۳۰٪ C18A/DMA / سمت راست: سازوکار حافظه‌شکلی و خودترمیم‌شوندگی هیدروژل ۳۰٪ [۱۲].



شکل ۱۰ تصویر مواد گرمانرم حافظه شکلی و خودترمیم شونده [۱۳].

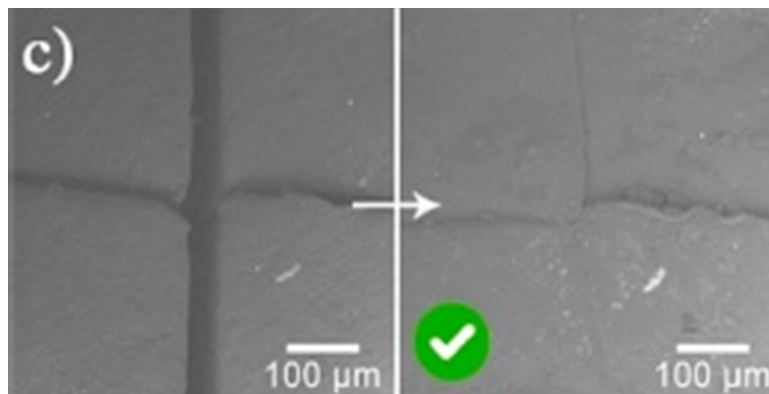
بالاتر از ۱ mm کمک می‌کند. ترکیب حاوی شبکه‌های پلی‌یورتانی با ۵۰٪ بخش سخت و ۱۵٪ اتصال دهنده ترمیم کامل را نشان دادند (شکل ۱۱). Lu و همکارانش هیدروژل کوپلیمر تقویت شده دوقطبی-دوقطبی را گزارش داده‌اند که توسط نورپلیمری شدن مستقیم وینیل ایمیدازول و آکریلونیتریل در حضور پیوند دهنده بر پایه پلی اتیلن گلیکول (PEG) سنتز شده است [۱۵]. گروه‌های ایمیدازول که توانایی برقراری اتصال هماهنگ (Coordination) کاملی را با یون‌های Zn^{2+} در دمای اتاق نشان می‌دهند، منجر به تشکیل کمپلکس‌های ایمیدازول- Zn^{2+} می‌شود که به عنوان پیونددهنده‌های موقت عمل می‌کنند و تغییرشکل را کاملاً قفل می‌کنند. وقتی در معرض حلال آبی از عامل کمپلکس کننده قوی تر (EDTA-2Na) قرار گیرد، Zn^{2+} از ماتریس هیدروژل خارج می‌شود، که منجر به تجزیه شدن اثر اتصال ایمیدازول- Zn^{2+} می‌شود و بازگشت به حالت دائمی را فعال می‌کند. به علت ماهیت دینامیکی کمپلکس‌های لیگاند-فلز، این مواد همچنین می‌توانند خواص خودترمیم‌شوندگی را نشان دهند.

۷ کاربرد پلیمرهای حافظه شکلی خود ترمیم‌شونده در خوردگی

خوردگی مواد فلزی به مدت طولانی مشکلی عمده برای صنایع مختلف در سراسر جهان است [۱۶]. یکی از

در سال ۲۰۱۸ Zhang و همکارانش پلیمرهای دو بلوکه، پلی متیل متاآکریلات-b-پلی (بوتیل آکریلات-co-۲-آکریل آمید-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید (PMMA-b-P(BA-co-AMPS با وزن مولکولی‌ها و اجزای متفاوت سنتز کردند [۱۳]. انتخاب مونومر و همچنین طراحی معماری مولکولی، تجزیه میکروفاز را در پلیمرهای آماده شده تسهیل می‌کند که منجر به تشکیل دو شبکه توسط دامنه PMMA شیشه‌ای و برهم کنش‌های سوپرامولکولی از مولفه‌ی AMPS می‌شود. در نتیجه، این پلیمرهای بلوکی خواص حافظه شکلی عالی، نشان می‌دهند (نسبت بازیابی ۹۵٪) (شکل ۱۰). این مواد از نظر مکانیکی، سخت و با کرنش شکست بالا حدود ۵۰۰٪ و استحکام کششی بالا ۱۰ MPa هستند. علاوه بر این، این پلیمرهای بلوکی سوپرامولکولی به علت اتصال عرضی فیزیکی قادر به فرایند حرارتی هستند و به راحتی در شکل‌های دلخواه ذوب می‌شوند. همچنین این SMP‌های آماده شده قابلیت خودترمیم‌شوندگی استثنائی تحت شرایط محیطی نشان می‌دهند.

HerckVav و همکارانش شبکه پلی‌یورتان قابل ترمیم دارای بخش‌های نرم PCL را با استفاده از اتصال دهنده برگشت‌پذیر حرارتی مبتنی بر شیمی تری یازولینیدیون (TAD) تهیه کردند [۱۴]. یک مرحله حرارت‌دهی منجر به بازیابی شکلی و شیمی برگشت‌پذیر TAD می‌شود که حافظه شکلی به ترمیم در مقیاس بزرگ آسیب تا



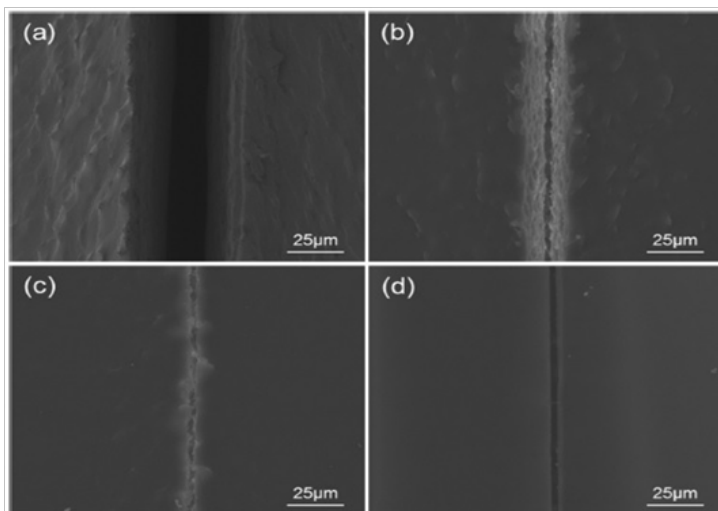
شکل ۱۱ تصویر SEMPU-۵۰-۳۵، قبل و بعد از ترک [۱۴].

انجام شد. با این حال، این واکنش‌ها ممکن است نیاز به دمای بالا و زمان واکنش طولانی داشته باشند و می‌توانند با برخی از واکنش‌های جانبی برگشت‌ناپذیر که به‌طور دائم، توانایی خودترمیم‌شوندگی را سرکوب می‌کنند همراه باشند.

Wang و همکارانش پوشش کامپوزیتی حافظه‌شکلی (SMC) با توانایی خودترمیم‌شوندگی با روشی ساده مبتنی بر پلیمر حافظه‌شکلی با پاسخ‌گویی حرارتی تهیه کردند که میکروذرات موم کارنوبا را به‌عنوان عامل ترمیم مورد استفاده قرار دادند. آسیب پوشش SMC از طریق حرارت ترمیم شد. به دنبال فرایند ترمیم دومرحله‌ای، پوشش SMC خراشیده شده ابتدا در 65°C گرم شد تا اثر حافظه‌شکلی برای بسته شدن ترک فعال شود و سپس در دمای 90°C حرارت داده شد تا موم کارنوبا برای از بین بردن ترک ذوب شود. نشان داده شده است که گام اول ترمیم با استفاده از حافظه‌شکلی موجب کاهش عرض ترک از 40 میکرومتر به 5 میکرومتر می‌شود، اما قادر به ایجاد تعمیرات کامل عملکردی برای محافظت در برابر خوردگی نیست. بعد از مرحله دوم ترمیم، ترک باقی مانده توسط موم مذاب پر شده است. با مقایسه پوشش SMC با پوشش SMP بدون موم، نشان داده شد که میکروذرات موم کارنوبا، کلید بازسازی خواص پوشش است (شکل ۱۲). به‌طور بالقوه، روش آماده‌سازی آسان و بازده ترمیم عالی که توسط این سامانه نشان داده شد، امکان استفاده در طیف وسیعی از کاربردها را فراهم می‌کند. همچنین Luo و همکارش پوشش‌های جدید

رایج‌ترین روش‌های جلوگیری از خوردگی، استفاده از پوشش‌های آلی به‌عنوان موانع فیزیکی است که زیرلایه فلزی و محیط خورنده را جدا می‌کنند. با این حال، پوشش‌ها حساس به حملات مکانیکی زیست‌محیطی هستند که نقص را ایجاد می‌کنند و به شدت امنیت را به خطر می‌اندازند.

فناوری جدید پلیمر خودترمیم‌شونده، توانایی‌های جدیدی برای پوشش‌ها برای بهبود عملکرد محافظتی با حداقل یا بدون مداخله فراهم می‌کند. به‌طور کلی، راهبردهای موجود پوشش‌های حفاظتی خودترمیم‌شونده را می‌توان مبتنی بر دو سازوکار مجزای ترمیم‌شونده طبقه‌بندی کرد. برای سازوکار ترمیم مستقل، آسیب‌های پوشش، معمولاً توسط رهاسازی ترمیم‌کننده‌ها یا بازدارنده‌های خوردگی اصلاح می‌شود. با این حال، مشکل رایج در این سامانه‌ها، عدم توانایی کامل برقراری مجدد ویژگی‌های پوشش آلی است؛ به‌ویژه هنگامی که نقایص زیادی وجود دارد. علاوه بر این، عملکرد حفاظتی کلی، تا حد زیادی متکی بر غلظت ترمیم‌کننده است. نقص‌های بزرگ ممکن است در غلظت ترمیم‌کننده کم به‌طور مستقل بهبود نیابند، درحالی‌که غلظت بالا مجرای نفوذ بیشتری را ایجاد می‌کند و خواص پوشش را بهبود می‌دهد. پوشش‌ها همچنین می‌توانند غیرمستقل توسط عوامل تحریک خارجی مانند گرما، نور و آب تعمیر شوند که باعث ایجاد مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی یا فیزیکی برای اصلاح نقص‌ها می‌شود. به‌عنوان مثال، واکنش‌های برگشت‌پذیر دیلز-آلدرویتول-دی‌سولفید برای توسعه پوشش‌های خودترمیم‌شونده با پاسخ‌گویی حرارتی



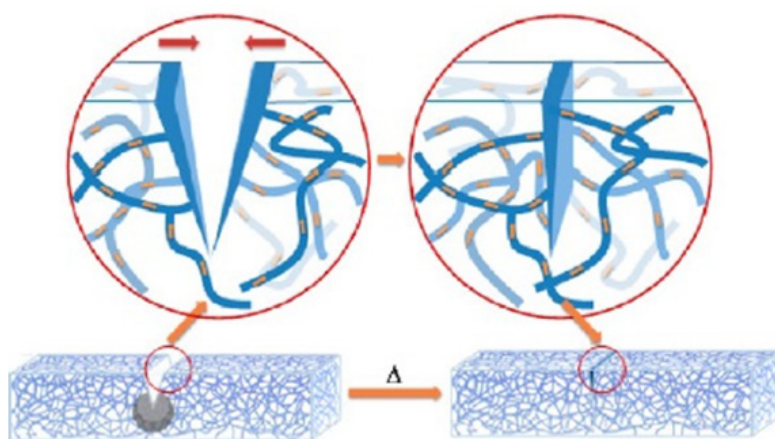
شکل ۱۲ تصویر SEM از پوشش خراشیده شده در طول فرایند خود ترمیم شونده گی. (a) نقص اولیه، (b) نقص بعد از مرحله اول [۱۶]. ترمیم در 65°C (c) نقص بعد از مرحله دوم ترمیم در 90°C و (d) نقص در پوشش بدون موم بعد از دو مرحله ترمیم

الیاف‌های PCL برای بازسازی ترک (شکل ۱۳). در آزمایش‌های ترمیم کنترل شده، پوشش‌های آسیب دیده نه تنها به صورت ساختاری بهبود می‌یابند، بلکه تقریباً به طور کامل مقاومت در برابر خوردگی را بازسازی می‌کنند.

نتیجه گیری

به کارگیری اثر حافظه شکلی در پلیمرهای خودترمیم شونده سبب بهبود، تسریع و کاهش هزینه در

خودترمیم شونده به کمک حافظه شکلی را تولید کردند [۱۷]. این پوشش‌ها دارای ریزساختار فاز جدا شده با الیاف الکتروریسی شده گرمانرم PCL هستند، که به صورت تصادفی در ماتریس اپوکسی حافظه شکلی توزیع می‌شوند. آسیب مکانیکی پوشش می‌تواند از طریق گرما، خودبه‌خود ترمیم شود، که به طور هم‌زمان باعث دو رویداد می‌شود: (۱) بازیابی شکل ماتریس برای رساندن سطوح ترک نزدیک به هم و (۲) ذوب شدن و جریان



شکل ۱۳ تصویر ریزساختار پوشش و مفهوم خود ترمیم شونده گی به کمک حافظه شکلی [۱۷].

خودترمیم‌شونده حافظه‌شکلی منجر به استفاده از آن‌ها در پوشش‌های خوردگی به عنوان مانع خوردگی شده است.

قدردانی

این مقاله برگرفته از سمینار کارشناسی ارشد اینجانب است که با راهنمایی و ویرایش استاد راهنما، آقای دکتر مهرداد کوبی ارائه شده است.

فرایند ترمیم‌شوندگی می‌شود. چون حافظه‌شکلی با نزدیک کردن قطعات شکسته بدون دخالت انسان منجر به کاهش عوامل ترمیم‌مورد نیاز می‌شود. همچنین با در تماس قرار دادن قطعات آسیب‌دیده به صورت دستی، این قطعات به هم نیرو وارد کرده، احتمال بروز خسارات جدید وجود دارد که استفاده از اثر حافظه‌شکلی این مشکل را رفع می‌کند. ویژگی‌های پلیمرهای

مراجع

۱. خاکزاد اسفهلان فهیمه، علی نژاد زینب، رضائی شیرین آبادی عباس، مهدویان علیرضا، پلیمرهای هوشمند: معرفی و کاربرد، بسپارش فصلنامه علمی ترویجی، ۲، ۱۷-۱۰، ۲۰۱۲.
2. Li G, Meng H., Recent Advances in Smart Self-Healing Polymers and Composites, *Elsevier, USA*, 293-363, **2015**.
3. Sridharan S., Delamination Behaviour of Composites, *Elsevier; USA*, 650-673, **2008**.
4. Thakur V.K. and Kessler M.R., Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials: A review. *Polymer*, 69, 369-383, **2015**.
5. Hui Y., Wen Z.B., Pilate F., Xie H., Fan C.J., Du L., Liu D., Yang K., Wang Y.Zh., A Facile Strategy to Fabricate Highly-Stretchable Self-Healing Poly (vinyl alcohol) Hybrid Hydrogels based on Metal-Ligand Interactions and Hydrogen Bonding. *Polymer Chemistry*, 47, 7269-7277, **2016**.
6. Hager MD., Bode S, Weber C., Schubert US., Shape Memory Polymers: Past, Present and Future Developments. *Progress in Polymer Science*, 49, 3-33, **2015**.
7. Zhuo Sh., Zhang G., Feng X., Jiang H., Shi J., Liu H and Li H., Multiple Shape Memory Polymers for Self Deployable Device, *RSC Advances*, 6, 50581-50586, **2016**.
8. Wei M., Zhan M., Yu D., Xie H., He M., Yang K., Wang Y., Novel Poly (tetramethylene ether) glycol and Poly (ϵ -caprolactone) based Dynamic Network via Quadruple hydrogen bonding with Triple-Shape effect and Self-Healing Capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 2585-2596, **2015**.
9. García-Huete N., Pořt W., Laza J.M., Vilas J.M., León L.M., García S.J., Effect of the Blend Ratio on the Shape Memory and Self-Healing Behavior of Ionomer-Polycyclooctene Cross-linked Polymer Blends, *European Polymer Journal*, 98, 154-161, **2018**.
10. Argun A., Gulyuz U., Okay O., Interfacing Soft and Hard Materials with Triple-Shape-Memory and Self-Healing Functions, *Macromolecules*, 51, 2437-2446, **2018**.
11. Gulyuz U and Okay O., Self-Healing Poly(acrylic acid) Hydrogels with Shape Memory Behavior of High Mechanical Strength, *Macromolecules*, 47, 6889-6899, **2014**.
12. Kurt B., Gulyuz U., Demir D.D., Okay O., High-Strength Semi Crystalline Hydrogels with Self-Healing and Shape Memory Functions, *European Polymer Journal*, 81, 12-23, **2016**.
13. Zhang J., Huo M., Li M., Li T., Li N., Zhou J., Jiang J., Shape Memory and Self-Healing Materials from Supramolecular Block Polymers, *Polymer*, 134, 35-43, **2018**.
14. Van Herck N., Du Prez F.E., Fast Healing of Polyurethane Thermosets Using Reversible Triazolinedione Chemistry and Shape-Memory. *Macromolecules*, 51, 3405-3414, **2018**.
15. Lu W., Le X., Zhang J., Huang Y and Chen T., Supramolecular Shape Memory Hydrogels: A New Bridge between Stimuli-Responsive Polymers and Supramolecular Chemistry, *Macromolecules*, 51, 2437-2446, **2018**.
16. Wang L., Deng L., Zhang D., Qian H., Du C., Li X., M.C. Mol J., Terryn H.A., Shape Memory Composite (SMC) Self-Healing Coatings for Corrosion Protection, *Progress in Organic Coatings* 97, 261-268, **2018**.
17. Luo X and Mather P.T., Shape Memory Assisted Self-Healing Coating, *ACS Macro Letters*, 2, 152-156, **2013**.