

Smart Polymers: Part -5 Self-Healing Ionomeric Polymers

Zeinab Sadat Sheikholeslami and Ali Reza Mahdavian*

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 16 March 2015, Accepted: 7 June 2015

Abstract

When damages occur in conventional materials, the human intervention would be required to analyze each damage and repair or replace parts of a system involved. In contrast, the spontaneous detection and healing of the damages are two unique properties of biological systems such as blood clotting, healing of fractured bone, and restoring a damaged tissue. In imitating the unique features of nature which are inspired by biological processes, researchers have attempted to develop self-healing properties of the smart materials. Smart materials, with the feasibility potential to reduce costs in addition to curtail the human interaction, less damage and reducing replacement of the parts in the system, are able to diagnose and treat injuries accordingly. Unlike the conventional self-healing materials which bear microspheres or tubes containing a healing agent and that they repair a damage through the chemical means and they would unlikely heal a macroscopic and energetic damage such as ballistic puncture or fracture, self-healing ionomers are able to heal a damaged site in a short period of time and will likely lead to a minimum cost. In fact, the ionomer self-healing property is inherent in material response rather than attributed by design; suggesting a very different healing mechanism. It occurs without any mediation and instantaneously without manual intervention-indeed it is an autonomic self-healing process. This paper provides a review of the work on self-healing ionomers, the mechanism behind this ability, and the methods used to explain this unique response, including ballistic and other techniques.

Keywords

smart polymers,
ionomeric polymers,
self-healing,
ballistic,
stimulus-response

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

پلیمرهای هوشمند: ۵- پلیمرهای یونومری خودترمیم شونده

زینب السادات شیخ‌الاسلامی، علیرضا مهدویان*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۱۷

هنگامی که آسیب در مواد معمولی رخ می‌دهد، شناسایی، تعمیر یا جایگزینی آن بخش از سامانه نیاز به دخالت انسان دارد. این در حالی است که تشخیص خودبه‌خود آسیب و بهبود آن از خواص منحصر به فرد سامانه‌های زیستی است، مانند لخته‌شدن خون، التیام استخوان شکسته و ترمیم بافت آسیب دیده. در همین راستا و به تقلید از این ویژگی‌های منحصر به فرد طبیعت و الهام از فرایندهای زیستی، پژوهشگران اقدام به توسعه مواد هوشمند خودترمیم‌شونده کرده‌اند. مواد هوشمندی که به طور خودکار قابلیت تشخیص و درمان آسیب را دارند. این قابلیت، پتانسیل لازم را برای کاهش هزینه‌ها در کنار کاهش مقدار تعامل انسان، به حداقل رساندن خرابی و کاهش نیاز به جایگزینی قطعه در سامانه دارد. خودترمیم‌شونده‌های متداول، حاوی ریزگویی یا لوله‌های دارای عامل ترمیم‌کننده هستند و با ابزارهای شیمیایی بهبود می‌یابند. انتظار نمی‌رود، این مواد قابلیت ترمیم آسیب‌های ماکروسکوپی در انرژی زیاد، مانند سوراخ شدن یا شکستگی را داشته باشند. برخلاف آن‌ها، یونومرهای خودترمیم‌شونده این قابلیت را دارند که در دوره زمانی کوتاه تخریب حاصل را به طور مستقل برگردانند و به مراتب کمترین هزینه ساخت و تهیه را نیز دارند. در یونومرها قابلیت خودترمیمی به ماهیت پاسخ‌گویی ذاتی ماده و نه به طراحی سامانه باز می‌گردد. این امر به طور خودکار و آنی و بدون دخالت دست اتفاق می‌افتد. در این نوشتار، مروری بر خودترمیمی یونومرها، سازوکار و روش‌های استفاده شده برای بررسی این پاسخ منحصر به فرد، به‌ویژه ضربه گلوله (بالستیک) ارائه شده است.

بسیار ش

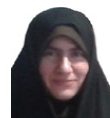
فصلنامه علمی-ترویجی

سال پنجم، شماره ۴

صفحه ۴۲-۲۹، ۱۳۹۴

ISSN: 2252-0449

چکیده



زینب‌السادات شیخ‌الاسلامی



علیرضا مهدویان

واژگان کلیدی

پلیمرهای هوشمند،
پلیمرهای یونومری،
خودترمیمی،
بالستیک،
محرک-پاسخ

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mahdavian@ippi.ac.ir

- بالستیک داخلی: به لحظه کشیدن ماشه و عمل کردن گلوله مربوط می‌شود.

- بالستیک خارجی: به رفتار گلوله از زمان خروج از دهانه لوله تا لحظه اصابت به هدف می‌پردازد.

- بالستیک نهایی: واکنش‌ها و تغییرات حاصل از اصابت گلوله به هدف را بررسی می‌کند.

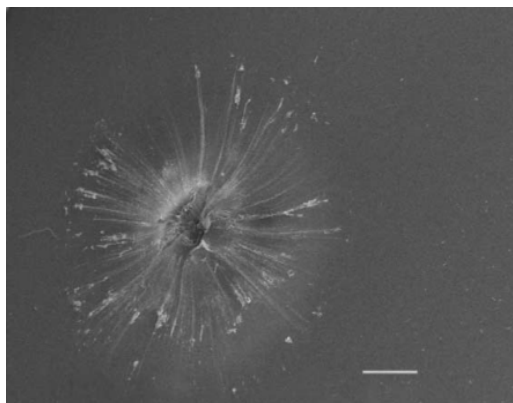
هنگام برخورد گلوله، گرما و فشار زیادی ایجاد می‌شود. هر چه سرعت گلوله بیشتر باشد، مسافت بیشتری را طی کرده و گرمای بیشتری در اثر ضربه ایجاد می‌کند [۳].

تا به امروز، پژوهش در زمینه خودترمیمی عمدتاً بر سامانه‌های بهبود یافته با ابزارهای شیمیایی، متمرکز شده است. کارهای انجام شده توسط White و Pang نمونه‌هایی از این طراحی‌ها هستند [۴-۶]. خودترمیم‌شونده‌های متداول، حاوی ریزگویی‌ها یا لوله‌های دارای عامل ترمیم‌کننده هستند، یعنی سامانه‌هایی که با ابزارهای شیمیایی بهبود می‌یابند. این ترکیبات به محض آسیب دیدن، عامل ترمیم‌کننده را درون ماتریس احاطه‌کننده رها می‌کنند و اجازه می‌دهند تا آسیب‌های حاصل، شامل ترک‌های خستگی، لایه‌لایه شدن‌ها یا شیوه‌های مشابه ترمیم شوند. اما انتظار نمی‌رود، این‌ها بتوانند آسیب‌های ماکروسکوپی در انرژی زیاد مانند سوراخ شدن در اثر ضربه گلوله را ترمیم کنند [۷-۹]. ضمن اینکه در این سامانه‌ها معمولاً پس از چند بار آسیب دیدن، دیگر ترمیمی اتفاق نمی‌افتد. در این بین یونورها بسیار متفاوت و منحصر به فرد عمل می‌کنند. در حقیقت قابلیت خودترمیمی در یونورها به ماهیت ماده و نه به طراحی آن برمی‌گردد که سازوکار خودترمیمی متفاوتی را پیش می‌برد. این امر به طور آنی و خودکار و بدون وجود و ورود هر ماده جانبی اتفاق می‌افتد و خودترمیمی فرایندی کاملاً خودبه‌خود

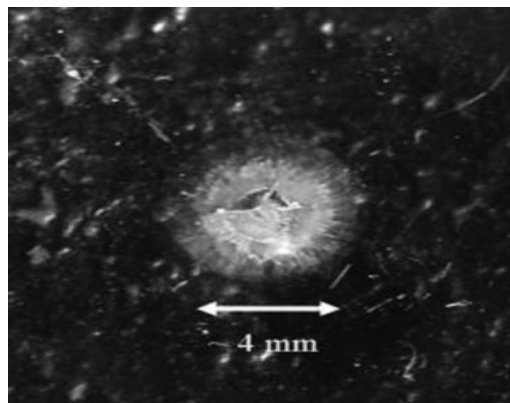
امروزه توسعه و بروز فناوری‌های پیچیده نیاز به استفاده از مواد هوشمند را افزایش داده است. در همین راستا پژوهشگران به تقلید از ویژگی‌های منحصر به فرد طبیعت و الهام از فرایندهای زیستی، اقدام به توسعه مواد هوشمند خودترمیم‌شونده کرده‌اند. مواد هوشمندی که به طور خودکار قابلیت تشخیص و درمان آسیب را دارند. برای درک بهتر، فرض کنید در یک متری پنجره‌ای ایستاده‌اید و اسلحه‌ای گرم در دست دارید. به محض کشیدن ماشه انتظار چه چیزی را دارید؟ شکستن شیشه، شاید هم خرد شدن و ریختن آن بر زمین. اما اگر شیشه پس از برخورد گلوله به طور خودبه‌خود ترمیم می‌شد، چه رخ می‌داد؟ شاید چنین چیزی شگفتی‌ناگ و جادو یا دروغی علمی به نظر رسد. اما اگر پنجره از مواد یونومری، که در اینجا بحث می‌شود، ساخته شود، واقعاً این اتفاق رخ می‌دهد. این پاسخ‌های خودترمیمی ویژه، اخیراً در دسته مشخصی از یونورهای گرمانرم پلی(اتیلن-کو-متاکریلیک اسید) (EMAA) مشاهده شده است. در این مواد، خودترمیمی به طور خودکار و آنی به دنبال سوراخ‌شدگی در اثر اصابت گلوله رخ می‌دهد و اصلاح آسیب به‌طور کامل انجام می‌شود [۱]. مثالی از پدیده بهبود یافتن پس از ضربه گلوله (بالستیک) در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].

پیش از ادامه بحث در زمینه خودترمیمی یونورها لازم است، مختصری در باره ضربه بالستیک توضیح داده شود. علم بالستیک شاخه‌ای از علم فیزیک است که به بررسی نحوه رفتار و حرکت پرتابه‌ها، به ویژه گلوله، بمب، موشک و غیره از زمان رها شدن تا لحظه برخورد به هدف، به منظور آگاهی از آثار و تغییرات حاصل از این ضربه می‌پردازد.

این بررسی‌ها در ۳ مرحله انجام می‌گیرد:



(ب)



(الف)

شکل ۱- (الف) سوراخ شدن در اثر اصابت گلوله و (ب) ترمیم یافتن فیلم یونومری [۲].

آن‌ها یونومرها را به عنوان پلیمرهایی تعریف کردند که خواص توده آن‌ها با برهم‌کنش‌های یونی در میان نواحی گسسته ساختار پلیمر کنترل می‌شود. مشخصه اصلی این تعریف تجمع یونی است که به شکل دقیق‌تر در قسمت‌های بعدی متن به آن اشاره می‌شود. چنین تغییر تدریجی در تعریف یونومرها، قطعاً منعکس‌کننده مطالعه مستمر ساختار شیمیایی، شکل‌شناسی و خواص فیزیکی جالب این مواد است. در واقع، برهم‌کنش بین این اجزا هنوز هم در مقالات مورد بحث است، هر چند همه آن‌ها قابلیت بالقوه یونومرها را تأیید می‌کنند. برای درک رفتار خودترمیمی این مواد، در ابتدا باید ویژگی‌های شکل‌شناسی منحصربه‌فرد آن‌ها را درک کرد [۷].

در همین راستا، چند مقاله [۱۴، ۱۵] به طور دقیق به علم یونومر و ویژگی‌های خاص این مواد جذاب پرداخته است. یونومرها معمولاً با فرایند خنثی‌سازی ویژه روی کوپلیمر تهیه می‌شوند. ابتدا با کوپلیمرهایی که شامل هر دو گروه تکراری یونی (آنیونی) و غیریونی هستند، جزء آنیونی اسید خنثی می‌شود. این فرایند خنثی‌سازی ویژگی یونی بودن را با تشکیل یک زوج یونی با یون مخالف (counter ion) فراهم می‌سازد. این فرایند یونومری (یا کوپلیمر یونی) با گروه‌های یونی آویزان متصل شده در طول زنجیر پلیمری ایجاد می‌کند (شکل ۳). در حقیقت، تغییرات زیادی به موجب این گروه‌های یونی ممکن است به وجود آید، زیرا این‌ها می‌توانند به طور تصادفی در طول زنجیر اصلی، انتهای زنجیر یا به شیوه‌های دیگر توزیع شوند. افزون بر این، با در نظر گرفتن تغییرات در گروه‌های آنیونی یا یون فلزی همراه، تفاوت‌های ساختاری دیگری حاصل می‌شود. در شکل ۳ دیده می‌شود، یونومر با نام تجاری Surlyn و نام اختصاری EMAA از پلیمر شدن اتیلن با مقدار کمی متاکریلیک اسید و سپس خنثی شدن با سود به دست می‌آید. از آنجا که فرایند خنثی‌سازی محتوای یونی را تغییر می‌دهد، تغییر در کسری از گروه‌های اسیدی موجود در کوپلیمر اولیه یا تعدادی از گروه‌های خنثی شده، موجب می‌شود تا محتوای یونی و در نتیجه خواص نهایی تغییر کند. باید دقت کرد، با توجه به جاذبه‌های قوی ایجاد شده در اثر وجود این گروه‌های یونی، یونومرها دارای ویژگی‌های میکروساختاری بسیار منحصر به فرد و جالبی هستند [۷، ۱۳].

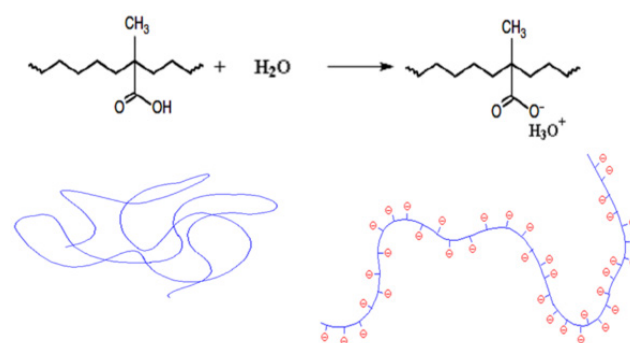
گروه‌های یونی آویزان تمایل دارند به حالت تجمع‌یافته درآیند. اما از آنجا که به زنجیر پلیمر متصل‌اند، نمی‌توانند خود را به طور کامل از زنجیر اصلی جدا کنند. چیزی که در نهایت اتفاق می‌افتد، گره خوردن زنجیرهای اصلی به هم است. زوج‌های یونی موجود در این مواد که در شکل ۴ به شکل گروه نشان داده شده است، به

ضمن اینکه در این سامانه‌ها، امکان تکرار فرایند ترمیم به دفعات وجود دارد. این موضوع موجب کاربرد بسیار زیاد این مواد در طبیعت می‌شود. زیرا به دفعات در معرض ضربه هستند و ضربه موجب فعال شدن پاسخ ترمیم می‌شود [۸]. با این تفاسیر، پژوهش‌های زیادی در زمینه کشف سازوکار خودترمیمی در این مواد و نیز تعیین زمانی که این رفتار خودترمیمی ممکن است رخ دهد، انجام گرفته است. چنین درکی برای طراحی کاربردهایی لازم است که از این پاسخ منحصربه‌فرد استفاده می‌کنند [۲].

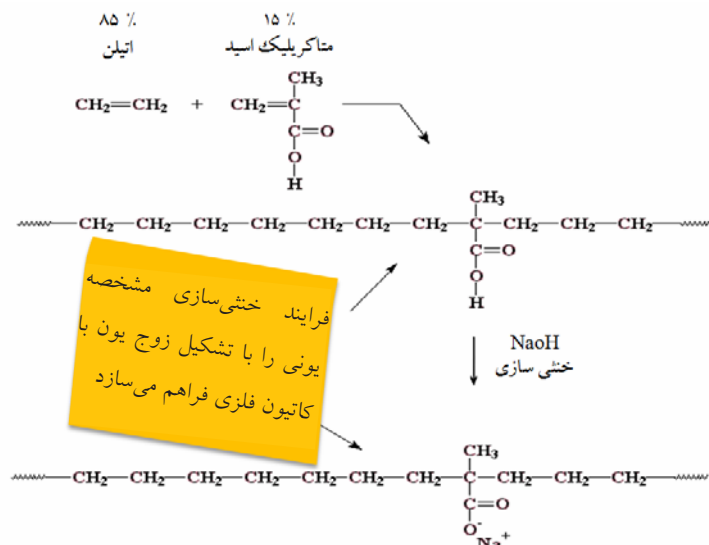
یونومرها

اگرچه حدود ۴۰ سال است که یونومرها به وجود آمده‌اند، اما پژوهش درباره خواص بنیادی و منحصربه‌فرد آن‌ها همچنان ادامه دارد. از زمان آغاز به کار، تعریف آن‌ها با رشد دانش تغییر کرده است.

در ابتدا اصطلاح یونومر، فقط گروه یونی اصلی را توصیف می‌کرد که شامل پلیمرهای بر پایه اولفین بود. بر اساس تعریف Vaughan و Ress، یونومرها پلیمرهای گرماترم حاوی گروه‌های یونی هستند [۱۰]. از زمانی که پلیمرهای حاوی یون بیشتری معرفی شدند، نیاز به روزآمد کردن برای جایگزینی تعریف‌ها احساس می‌شد. در سال ۱۹۸۷، Wilkes و [۱۱] Tannt یونومرها را به شکل طبقه‌ای از کوپلیمرهای حاوی یون (کوپلیمری از واحدهای تکراری غیریونی و مقدار کمی از واحدهای تکراری حاوی یون) معرفی کردند که بیشترین مقدار گروه یونی ۱۵ درصد مولی بود. این تعریف هنوز هم به طور معمول استفاده می‌شود. با این حال، با توجه به نبود تمایز بین این سامانه‌ها و پلی‌الکترولیت‌ها، در واقع یونومر نوع ویژه‌ای از پلی‌الکترولیت (شکل ۲) با تصویری شفاف‌تر از ویژگی‌های شکل‌شناسی این مواد و اثر آن بر خواص است [۹، ۱۳]. در نهایت، Eisenberg و Rinaudo [۱۲] یونومرها را بر اساس عملکرد و نه بر اساس ترکیب تعریف کردند. بر همین اساس،



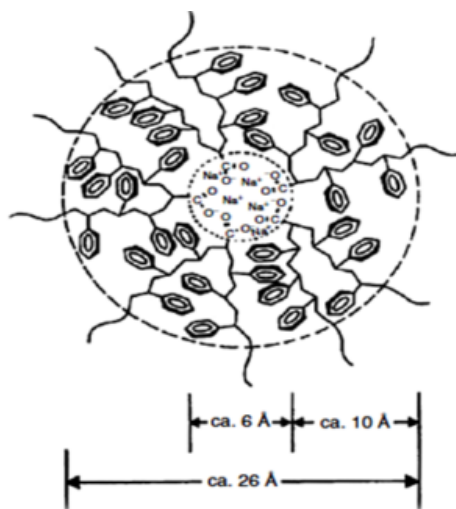
شکل ۲- پلی (اتیلن-کو- متاکریلیک اسید) الکترولیت [۹، ۱۳].



شکل ۳- یونومر پلی(اتیلن-کو-متاکریلیک اسید)، نمک سدیم یا روی (تأمین‌کننده یونها) از کوپلیمر شدن مونومر الکترولیت (متاکریلیک اسید) با مونومر غیریونی (اتیلن) [۷،۱۳].

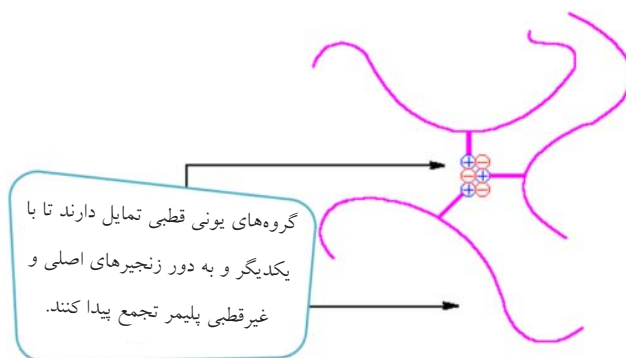
درون دایره داخلی با خطچین مشخص شده و شامل زوج یونهاست. تحرک ناحیه اطراف چندقطبی محدود بوده و شامل زنجیرهای پلیمری متصل شده و گسترش یافته در اطراف دایره خطچین خارجی است. فراتر از این محدوده، تحرک زنجیرهای پلیمری به تحرک (رفتار) توده خود برمی‌گردد. این مدل درک روشنی از چندقطبی به دست می‌دهد [۷].

مرحله بزرگتر بعدی در سلسله مراتب یونومر که توسط Eisenberg و همکاران توصیف شد، خوشه یونی است [۱۷]. افزایش در محتوای یونی، چندقطبی‌های متعددی را درون ساختار یونومر ایجاد می‌کند. هنگامی که محتوای یونی افزایش می‌یابد،

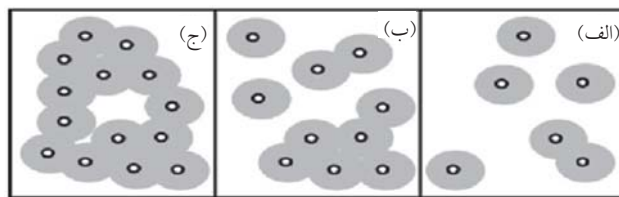


شکل ۵- مدل EHM از چندقطبی یونی و ناحیه با تحرک محدود در اطراف ساختار پلی(استیرن-کو-سدیم متاکریلات) [۱۷].

نواحی مجزا با عنوان چندقطبی‌ها گروه‌بندی می‌شوند [۱۳]. Eisenberg یک چندقطبی را تجمع چند زوج یون تعریف می‌کند که تعداد آن با آثار فضایی بخش‌های مجاور زنجیر پلیمر و اندازه جفت یون محدود می‌شود [۱۶]. افزون بر این، مطابق با مدل Eisenberg-Hird-Moore (EHM) این جفت یونها زنجیرهای پلیمری متصل شده به آن‌ها را با چندقطبی‌ها محکم می‌کنند. این کار نوعی اتصال عرضی فیزیکی را در ساختار پلیمر فراهم می‌کند و به طور قابل توجهی تحرک زنجیرهای پلیمری متصل شده در آن نزدیکی را کاهش می‌دهد [۱۷]. به علت این کاهش تحرک در مقایسه با توده پلیمر، مناطق اطراف آن به عنوان ناحیه با تحرک محدود شناخته می‌شوند. مثالی از این مفهوم در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، چندقطبی ناحیه‌ای



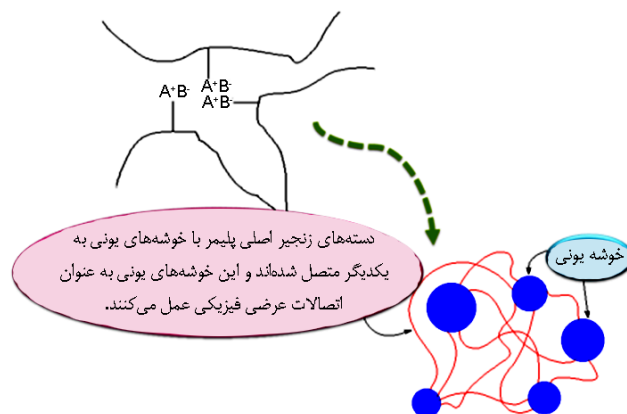
شکل ۴- جاذبه‌های قوی ایجاد شده در اثر وجود گروه‌های یونی در ساختار یونومر [۱۳].



شکل ۶- نمایی از تشکیل خوشه یونی با افزایش محتوای یونی (الف تا ج) [۱۷].

چگالی چندقطبی نیز افزایش می‌یابد. بنابراین نواحی با تحرک محدود شده از چندقطبی‌های همسایه شروع به هم‌پوشانی کرده و ناحیه با تحرک محدود شده پیوسته‌تری در سراسر ساختار پلیمر تشکیل می‌شود. این ناحیه پیوسته جدید که به عنوان خوشه یونی تعریف می‌شود، به شکل فاز ثانویه در یونومر عمل می‌کند و حتی دمای انتقال شیشه‌ای خود را نشان می‌دهد. در شکل ۶ سه ناحیه الف، ب و ج نشان داده شده است که شامل مقادیر مختلفی از محتوای یونی هستند. چندقطبی‌ها به شکل دایره‌های کوچک با ناحیه با تحرک محدود شده در اطراف هر کدام نشان داده شده‌اند که به شکل ناحیه خاکستری دیده می‌شوند. مشاهده شده است، هنگامی که سطح محتوای یونی از کم تا زیاد افزایش می‌یابد، نواحی با تحرک محدود شده هم‌پوشانی کرده و خوشه‌ها را تولید می‌کنند. این خوشه‌ها در واقع همان اتصالات عرضی فیزیکی و برگشت‌پذیر هستند. این موضوع به یونومرها اجازه می‌دهد تا به شکل پلیمرهای شبکه‌ای شده یا کوپلیمرهای دسته‌ای عمل کنند که به صورت نمایی در شکل ۷ ارائه شده است [۷].

به هر حال یونومرها، پلیمرهای شبکه‌ای نیستند و در حقیقت جزء گروه گرمانرم‌ها محسوب می‌شوند که حاوی شبکه‌های برگشت‌پذیرند [۱۳]. نقش قابل توجه محتوای یونی در تعیین میکروساختار به خوبی در رفتار یونومر منعکس می‌شود. ثابت شده

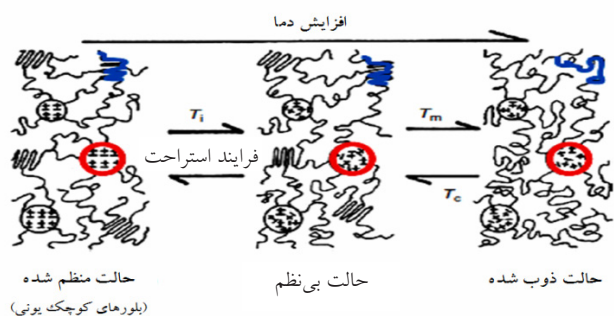


شکل ۷- ایجاد پلیمرهای شبکه‌ای یا کوپلیمرهای دسته‌ای در اثر تشکیل خوشه‌های یونی [۱۳].

است، محتوای یونی اثر شدیدی روی خواص مکانیکی دارد [۷]. Bellinger و همکاران نشان دادند، یونومرهای بر پایه پلی‌استیرن سدیم سولفونات دار (Na-SPS) با افزایش ۰ تا ۷/۵ درصدی در محتوای یونی، افزایش ۶۰ درصدی در استحکام کششی و ۱۰۰ درصدی در چقرمگی دارند [۱۸].

Statz و Ress برای EMAA نشان دادند، در اثر خنثی‌سازی اسید یونی تا بیش از ۴۰ درصد، مدول ۲ تا ۵ برابر افزایش می‌یابد [۱۹]. همچنین آن‌ها اشاره کردند، زمانی که خنثی‌سازی از ۰ تا ۸۰ درصد افزایش یابد، استحکام کششی ۵۰ درصد افزایش پیدا می‌کند. اگرچه این‌ها فقط چند مثال هستند، اما برای نشان دادن اثر قابل توجه تجمع یونی و خوشه‌سازی مناسب‌اند. باید توجه داشت، مشخصه یونی بر مشخصه گرمایی نیز مؤثر است [۲۰، ۷].

Tadano و همکاران نشان دادند که خوشه‌های یونی در طول گرمادهی، انتقال مرتبه اول نشان می‌دهند [۲۱]. این انتقال در دمایی زیر شروع دمای ذوب (T_m) نواحی بلوری زنجیر پلیمر قرار دارد و به عنوان انتقال نظم-بی‌نظم تعریف می‌شود [۲، ۷، ۸] که طی آن گروه‌های یونی در زمان گرمادهی تا بیش از دمای اولیه (T_i)، بی‌نظم می‌شوند [۲، ۷، ۹]. مشخص شده که به محض خنک شدن آنی، گروه‌های یونی در یک فرایند آسودگی طولانی‌مدت در بیشترین مقدار برای T_i ، دوباره منظم می‌شوند. برای یونومر EMAA مطالعه شده، این فرایند استراحت ۳۸ روز به طول انجامید [۲، ۷]. نمایی از این اتفاقات گرمایی در شکل ۸ نشان داده شده است [۲۱]. از سمت چپ، در ابتدا گروه‌های یونی که با دایره قرمز مشخص شده‌اند در حالت منظم قرار دارند. به محض افزایش دما، این گروه‌های یونی از دمای اولیه (T_i) و از حالت منظم عبور کرده و نواحی یونی، بی‌نظم می‌شوند. با گرمادهی بیشتر، تا بیش از دمای ذوب (T_m)، نواحی بلوری پلیمری ذوب می‌شوند. پس از آن، به محض خنک کردن تا دمای بلورینگی (T_c)، بلورهای پلیمری دوباره شکل می‌گیرند. با رسیدن به دمای محیط، نواحی یونی بی‌نظم باقی می‌مانند و فقط



شکل ۸- مدل نمایش‌دهنده اثر چرخه گرم کردن-سرد کردن روی نظم-بی‌نظمی و بلورینگی یونومرها [۲۱].

Dupont Surlyn 8940 بوده و برای کاربردهای در معرض ضربات متعدد به بازار عرضه شده است. رفتار خودترمیمی در برابر ضربه گلوله را می‌توان به طور بالقوه در کاربردهای زیادی استفاده کرد. فراتر از اهداف مربوط به شلیک پرتابه، مطالعات متعدد استفاده از آن‌ها را به عنوان ماده سدگر در مجراهای ساختار هواپیماها و سایر کاربردهای فضایی با موضوع اعمال ضربات در طول پرواز پیشنهاد می‌کند [۱، ۲، ۲۰، ۲۲]. به طور مشابه، Coughlin و همکاران قابلیت یونومرها را برای استفاده در مخازن سوخت هواپیماهای نیروی دریایی و قطعات حاوی مایع، که بهبود و باقی ماندن هواپیما به دنبال تخریب در حملات جنگی را فراهم می‌کند، بررسی کرده‌اند [۲۴].

کاربردهای بالقوه دیگری که ممکن است در سایر زمینه‌ها مطرح شود، استفاده از یونومرها به عنوان غشای خودبند یون‌گزیشتی در کاربردهای پزشکی، مواد فعال سطحی (به دلیل داشتن بخش‌های آلی غیرقطبی و یونی قطبی یعنی ترکیب زنجیرهای پلیمری هیدروکربنی کووالانس با گونه‌های یونی نمک در همان زنجیر)، پوشش‌ها و بسته‌بندی‌ها، پیل‌های سوختی و نیز سازگارکننده در آلیاژهای گرمانرم‌ها- الاستومرهاست [۷، ۱۳].

مخلوط‌های یونومری نیز به منظور افزایش اختلاط جفت‌های پلیمری استفاده می‌شود. این موضوع با ازدیاد پیوندهای یونی قوی بین زنجیرهای پلیمری اجزای یک آمیخته همراه بوده و مورد توجه زیادی قرار گرفته است. Lu و Weiss [۲۵] و Sullivan و Weiss [۲۶] تشکیل پیوندهای قوی میان یونومرهای پلی‌استیرن سولفونات‌دار شده و پلی‌آمیدها را گزارش کرده‌اند [۲۷]. گزارش‌های دیگری نیز در زمینه چند نوع از این مخلوط‌های یونومری ارائه شده است [۳۰-۲۷].

کشف سازوکار پاسخ و قابلیت اصلاح و خودترمیمی در یونومرها در اثر ضربه گلوله قابلیت بیشتری را برای طراحی کاربردها و مخلوط‌های گوناگون از این مواد فراهم می‌سازد.

ترمیم در برابر خودترمیمی

در جست‌وجوی علمی برای عبارت ترمیم به تعداد زیادی مقالات نامرتب با رفتار خودترمیمی برخورد می‌شود. فراتر از سامانه‌های زیستی مورد بحث، رفتارهای مشابه زیادی نیز در مواد گرمانرم شامل یونومرها وجود دارد. با این حال، عبارت ترمیم جدای از خودترمیمی است و در بعضی موارد شامل هیچ حادثه تخریبی نیست. زمانی که دو سطح پلیمری در بیش از T_g (برای پلیمرهای بی‌شکل) یا بیش از T_m (برای پلیمرهای نیمه‌بلوری) در تماس نزدیک قرار می‌گیرند،

زمانی که در این دما، سرد شدن تدریجی انجام گیرد، نظم مجدد با فرایند استراحت طولانی مدت اتفاق می‌افتد [۱].

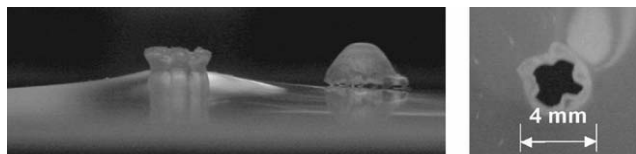
همان‌طور که گفته شد، ویژگی یونی این مواد نقش مهمی در کنترل ماهیت ساختاری آن‌ها بازی می‌کند. این موضوع به یونومرها ویژگی‌های گرمایی جدیدی می‌دهد و به طور قابل توجهی خواص مکانیکی آن‌ها را اصلاح می‌کند. با توجه به ساختار منحصر به فرد یونومرها و اثر قابل توجه تجمع یونی بر خواص گرمامکانیکی، انتظار می‌رود که محتوای یونی و جاذبه‌های درون-بین‌مولکولی مسئول قابلیت خودترمیمی در آن‌ها باشند [۱۳، ۷، ۸، ۱۳].

یونومرهای تجاری با قابلیت خودترمیمی

تاکنون چند پلیمر از خانواده EMAA گرمانرم برای رفتار خودترمیمی ارزیابی شده‌اند. با توجه به سنتز یونومر که پیش‌تر بحث شد، کوپلیمر تصادفی EMAA، حاوی ۱۵ درصد وزنی (۵/۴ درصد مولی) گروه‌های متاکریلیک اسید آنیونی است (شکل ۳). دو نوع از این کوپلیمرهای غیریونی شامل Dupont Nucrel 925 و Nucrel 960 هستند که با عناوین EMAA-925 و EMAA-960 به آن‌ها اشاره می‌شود. دو یونومر حاصل از خنثی‌سازی کوپلیمر EMAA شامل Dupont Surlyn 8940 با نام EMAA-0.3Na که ۳۰ درصد و Surlyn 8920 با نام EMAA-0.6Na که ۶۰ درصد از گروه‌های اسیدی آن‌ها خنثی‌سازی شده، هستند. همه ۴ نوع یونومر دماهای انتقال مذاب بین ۹۱ و ۹۳°C دارند [۲، ۲۰]. به طور کلی، یونومرهای EMAA نظم زیاد، چقرمگی عالی و مقاومت برش، سایش و شیمیایی مطلوبی دارند. به دلیل این خواص، در پوشش‌ها، بسته‌بندی و محدوده وسیعی از تجهیزات ورزشی کاربرد دارند [۱۳، ۷، ۱۳].

خودترمیمی یونومرها

خودترمیمی یونومر تنها توسط تعداد معدودی از پژوهشگران مطالعه شده است. آثار چاپ شده در این زمینه نیز تا کنون بسیار پراکنده‌اند [۷]. اما اخیراً مطالعات جدیدی در این زمینه گزارش شده است [۸، ۹، ۲۲]. Huber و Hinkley در سال ۱۹۹۶ با استفاده از Dupont Surlyn 8940 به عنوان ماده مصرفی در تهیه مواد خودبند (self-sealing) در اهداف تیراندازی دور برد، ثبت اختراعی را ارائه کردند. مزیت این مواد قابلیت آن‌ها برای استفاده در کاربردهای در معرض ضربات متعدد با عمر بسیار طولانی‌تر در مقایسه با کاغذ، چوب یا الیاف است [۲۳]. React-A-Seal که توسط شرکت Reactive Target Systems تولید شده است، یونومری بر پایه



شکل ۱۱- تخریب سوراخ بالستیک در فیلم‌های LDPE [۲].

مفهوم بهبود بین سطحی جالب توجه است، این فرایند در محدوده وسیعی از پلیمرها مانند پلی اتیلن کم چگال (LDPE)، پلی استیرن (PS) و پلی اتیلن ترفتالات (PET) رخ می‌دهد که هیچ تمایلی نسبت به پاسخ خودترمیمی نشان نمی‌دهند. با این حال، چیزی وجود دارد که می‌تواند این مفاهیم را به ترمیم سوراخ‌شدگی در یونومرها ارتباط دهد. هنگامی که گلوله از میان فیلم یونومری عبور می‌کند، باید شکافی در ماده ایجاد کند. بنابراین نظریه‌های ارائه شده در زمینه ترمیم بین سطحی، ممکن است در فهم رفتار خودترمیمی این مواد نقش مهمی را ایفا کند.

خودترمیمی را در واقع می‌توان به عنوان پدیده‌ای بسیار متفاوت مطرح کرد: "پاسخ مواد به آسیب رخ داده". همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، خودترمیمی می‌تواند در سامانه‌های متفاوتی (یونومری یا غیر یونومری) در پاسخ به شیوه‌های گوناگون آسیب رخ دهد. پاسخ خودترمیمی غالب به عنوان مثال برای یونومرهای EMAA چیزی است که به دنبال آسیب حاصل از سوراخ‌شدگی در اثر ضربه گلوله پیش می‌آید [۷].

در اولین کنفرانس بین‌المللی در زمینه مواد خودترمیم‌شونده، White خودترمیمی را به شکل قابلیت بازیابی عملکرد پس از آسیب با استفاده از دارایی‌های ذاتی یک مجموعه اصلی تعریف کرد [۳۳]. این رفتار را می‌توان به طور خاص تحت عنوان "autonom-ic" و البته اگر در شیوه مستقل و خودبه‌خود به دست آید، بیان کرد. خودترمیمی در یونومرها به دنبال آسیب حاصل از ضربات پرنانژی (ایجاد گرما) رخ می‌دهد و با هر دو تعریف متناسب است [۷]. با این حال، اطلاعات بیشتر درباره این رفتار یونومرها و زمانی که این پدیده رخ می‌دهد، هنوز ناشناخته بوده و خیلی مطالعه نشده است. درک کامل‌تری از حالت‌های مختلف آسیب و بهبود حاصل در بخش بعدی ارائه شده است.

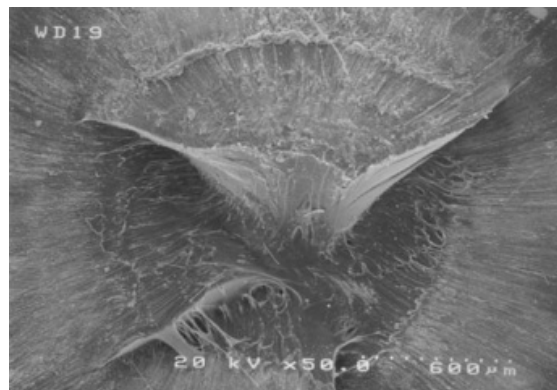
حالت‌های آسیب

تاکنون خودترمیمی در یونومرها به عنوان پاسخی به سوراخ شدن در اثر ضربه بالستیک که در آن سرعت زیاد، گرمای زیادی در محل ایجاد می‌کند، شناسایی شده است [۸]. با این حال، در سایر حالت‌های آسیب، رفتار ترمیمی وجود دارد که نیازمند فراهم شدن



شکل ۹- ایجاد آسیب در فیلم یونومری با استفاده از اره. عکس‌های گرفته شده با گذشت زمان نشان‌دهنده انجام ترمیم به محض آسیب با اره است [۲۰].

سطوح شروع به اتصال و پیوند با یکدیگر می‌کنند. با وجود اینکه هیچ آسیبی اتفاق نیفتاده است، این چسبندگی خودبه‌خود (auto-hesion) یا جوش بین‌سطحی نیز معمولاً در مقالات تحت عنوان ترمیم ارجاع داده می‌شود. این موضوع هنگامی رخ می‌دهد که زنجیرهای پلیمری در عرض فصل مشترک پلیمر-پلیمر با خزیدن (reptation) زنجیر پلیمر به حالت درونی انتشار می‌یابند. این مدل حرکت زنجیر به طور کاملاً دقیق توسط Genes، توصیف شده است [۳۱]. چنین فرایند ترمیم بین‌سطحی به‌طور گسترده برای پلیمرهایی که در بیش از T_g یا T_m در تماس قرار گرفته‌اند، مطالعه شده است. با توجه به تحرک زنجیرهای پلیمری در این دماها، چنین حرکتی درباره ترمیم، غیرمنتظره نخواهد بود. با این حال، بهبود در شرایط زیر T_g برای پلیمرهای دیگری نظیر پلی استیرن و پلی اتیلن ترفتالات نیز مشاهده شده است [۳۲]. همان‌طور که برای هر کدام از این موارد پیش‌بینی شده بود، استحکام پیوند با افزایش دمای بهبود یافتگی و نیز فشار تماس بیشتر، افزایش می‌یابد. اگرچه

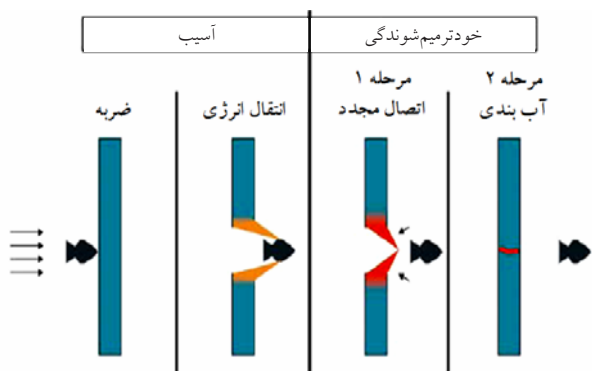


شکل ۱۰- تصویر SEM از فیلم EMAA-0.3Na ترمیم شده پس از سوراخ شدن با پرتابه‌ای به قطر ۴/۵ mm [۷].

درون فیلم پلیمری خارج شوند و به دام می‌افتند. چنین مطالعاتی، وجود جزء کشسان را برای امکان‌پذیر بودن رفتار خودترمیمی یونومرها ضروری می‌داند [۷]. Fall اشاره کرد، دما در حین آسیب‌دیدن با طیف وسیعی از سرعت‌های پرتابه تا دمای ذوب (برای نمونه 98°C) بالا می‌رود. وی این ادعا را با استفاده از یک دوربین IR گرمایی اثبات کرد. همان‌طور که فاصله از مرکز محل سوراخ افزایش می‌یابد، دما به سرعت تا دمای محیط اطراف کاهش پیدا می‌کند. انجام آزمون DSC روی نمونه‌های محل آسیب نیز این موضوع را تأیید کرد [۱].

سازوکار خودترمیمی بالستیک

Kalista و همکاران یک سازوکار ۲ مرحله‌ای را برای خودترمیمی بالستیک یونومرها پیشنهاد کردند [۲،۳۴]. همان‌طور که به طور نمایی در شکل ۱۲ نشان داده شده است، رفتار خودترمیمی به محض سوراخ کردن پرتابه به طور آنی رخ می‌دهد. به موجب آن، انرژی باید طی ضربه هم به طور کشسان (ذخیره شده) و هم به طور غیرکشسان (تلف شده به شکل گرما با اصطکاک) به ماده منتقل شود. به محض وارد شدن ضربه، محل آسیب با اصطکاک و انبساط فیلم پلیمری به طور موضعی تا حالت مذاب گرم می‌شود. وجود گروه‌های یونی موجب بهتر گرم شدن و ذخیره بیشتر انرژی کشسان در مذاب می‌شود. فیلم یونومری پس از شکست، اجازه عبور پرتابه از خود را می‌دهد. با خنک شدن اطراف ناحیه آسیب دیده، این بخش مانند چهارچوب سخت شده و پلیمر با قابلیت کشسانی کافی واکنش نشان می‌دهد تا به حالت قبل برگردد و سوراخ را ببندد (مرحله ۱). سپس، سطوح ذوب شده به یکدیگر می‌پیوندند و انتشار درونی به منظور بستن سوراخ در مقیاس زمانی بسیار کوتاهی رخ می‌دهد (مرحله ۲) [۷،۸]. هنگامی که فصل مشترک



شکل ۱۲- مدل دو مرحله‌ای برای خودترمیمی بالستیک در فیلم‌های یونومری EMAA [۷].

شرایط لازم است. Kalista چند نمونه از این موارد را بررسی و مشاهده کرد، هنگامی که برش ساده‌ای با قیچی یا تیغ روی نمونه ایجاد شد، ترمیمی انجام نشد [۲۰،۳۴]. در حالت آسیب‌رسانی پرنرژی‌تر یعنی برش با اره، ترمیم انجام گرفت. در این حالت، فرایند برش اصطکاک‌ی در ماده گرما ایجاد می‌کند، اما مقدار گرما برای ترمیم کامل کافی نیست (شکل ۹). با این حال، برش با یک تفنگ گرمایی (90°C - 100°C) انرژی گرمایی لازم را برای ایجاد پاسخ ترمیمی فراهم می‌کند. چنین مشاهداتی تشابه زیادی به رفتار ترمیم بین‌سطحی توصیف شده دارد و گرمادهی تا ذوب شدن یا نزدیک آن را به عنوان نیازی برای خودترمیمی پیشنهاد می‌کند. روش‌های ایجاد سوراخ نیز آزمایش شدند. ایجاد سوراخ با کوبیدن میخ روی نمونه، شکل هندسی مشابهی با ضربه بالستیک (گلوله) دارد و به احتمال زیاد اگر گرمای قابل توجهی در اثر ایجاد اصطکاک تولید کند، کاملاً پرنرژی خواهد بود و ترمیم اتفاق خواهد افتاد. اما اگر میخ بسیار سریع خارج نشود، فرایند ترمیم موفق نخواهد بود. وجود میخ حتی برای چند ثانیه به پلیمر اجازه می‌دهد، آسوده شده و کشش پلاستیک و برگشت‌ناپذیر ایجاد شود. این امر نیاز به ساختارهای کشسان برای سازوکار خودترمیمی بالستیک را خاطر نشان می‌کند [۷].

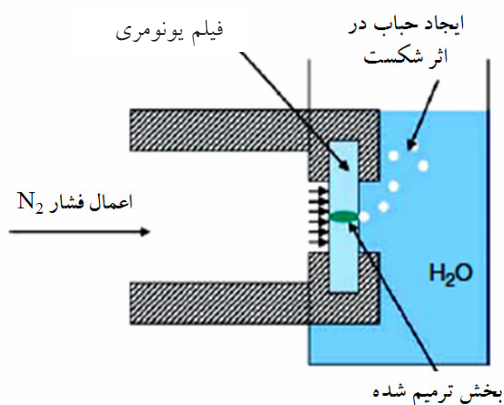
خودترمیمی یونومرها در چند مرجع مطالعه شده است [۱،۲،۲۰،۳۴]. فیلم‌های EMAA (۶ mm و نازک‌تر) قابلیت ترمیم پس از برخورد پرتابه و گلوله را با سرعت‌های مختلف نشان می‌دهند. این ترمیم به شکل آنی رخ می‌دهد، به طوری که تصویربرداری با سرعت زیاد ۴۰۰۰ فریم در ثانیه نیز در ثبت این رویداد بی‌نتیجه بوده است [۲]. پس از شلیک، فقط جای ترمیم کوچکی روی نمونه برجای می‌ماند (شکل‌های ۱ و ۱۰) اما کاملاً بسته می‌شود. مطالعات بیشتر در این زمینه نشان داده است، خودترمیمی EMAA به دنبال چند ضربه بالستیک قابل تکرار است [۷]. Varley و همکاران نیز تکرارپذیری موفق را در آزمون غیربالستیک گزارش کرده‌اند [۳۵]. پاسخ خودترمیمی EMAA با پاسخ LDPE کاملاً متفاوت است، به طوری که LDPE شکست کششی شکننده‌ای را نشان می‌دهد و به محض خروج گلوله، قطعه تخریب می‌شود [۷]. این مشاهده در شکل ۱۱ نیز نشان داده شده است [۲].

مطالعات جامعی در باره شکل پرتابه انجام نشده است، اما نتایج نشان‌دهنده اطلاعات جالبی در باره فرایند ترمیم است. مشاهده شده است، پرتابه‌های با سرهای تخت، آن بخش از فیلم پلیمر را جدا کرده و سوراخی کروی و قطور برجای می‌گذارند [۱]. درحالی‌که پرتابه‌های مشابه با اندازه حرکت کمتر، نمی‌توانند از

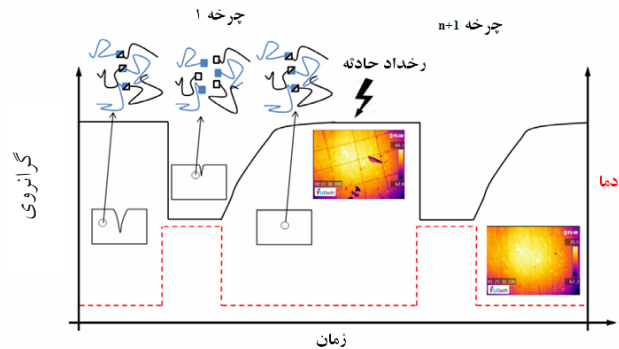
آیا خودترمیمی پدیده‌ای یونی است؟

با وجود اینکه مدلی برای خودترمیمی در بالا ارائه شد، اما به این سوال که چرا این مواد ترمیم می‌یابند، هنوز پاسخی داده نشده است. Fall [۱] پیشنهاد کرد، ترمیم زمانی اتفاق می‌افتد که انرژی کافی طی ضربه به پلیمر انتقال داده شود، دما بیش از T_i باشد و تجمعات بی‌نظم شوند. به محض خروج پرتابه و خنک شدن منطقه‌ای، تجمعات یونی دوباره منظم می‌شوند و یونومر بهبود می‌یابد. این امر فرایند یونی را برای پاسخ خودترمیمی ارائه می‌دهد. با توجه به جاذبه‌های بین‌مولکولی منحصربه‌فرد و اثر قابل توجه شکل‌شناسی یونی روی خواص، چنین نظریه‌ای معقول به نظر می‌رسد. Fall برای بررسی این نظریه، EMAA-0.3Na و EMAA-0.6Na و نیز EMAA-925 غیریونی را آزمایش کرد. به محض سوراخ شدن بالستیک (با گلوله ۹ mm) مشاهده شد، همه نمونه‌ها پاسخ ترمیم را با بسته شدن ظاهری سوراخ نشان می‌دهند. افزون بر این مشاهده شد، قطره آب قرار گرفته روی محل آسیب از میان آن عبور نکرد که این امر ارزیابی ترمیم‌شوندگی Fall را به طور ظاهری تأیید می‌کرد. Kalista، در آزمایش‌های بعدی (با تفنگ هوا، گلوله‌های نوک‌تیز ۴/۵ mm)، پدیده‌های یونی را با جزئیات بیشتری بررسی کرد [۲،۳۴]. در اینجا دو ماده یونی (EMAA-0.3Na و EMAA-0.6Na) و دو کوپلیمر غیریونی (EMAA-925 و EMAA-960) بررسی شدند. مشاهده شد، حتی یک قطره آب هم نمی‌تواند از میان فیلم‌هایی که سوراخ‌های کوچک، اما واضح داشتند، عبور کند. با توجه به این مشاهده و نیز آثار کشش سطحی، مطالعات کامل‌تری برای ارزیابی ترمیم محل سوراخ لازم بود.

آزمون جدید نه تنها به طور قطعی معین می‌کند که آیا فیلم‌ها ترمیم شده‌اند (هم بسته شدن و هم عایق شدن یعنی نفوذناپذیر بودن نسبت به هوا)، بلکه عملکرد ترمیم را نیز کمی می‌کند.



شکل ۱۴- اعمال آزمون فشار بر فیلم یونومری ترمیم شده [۷].



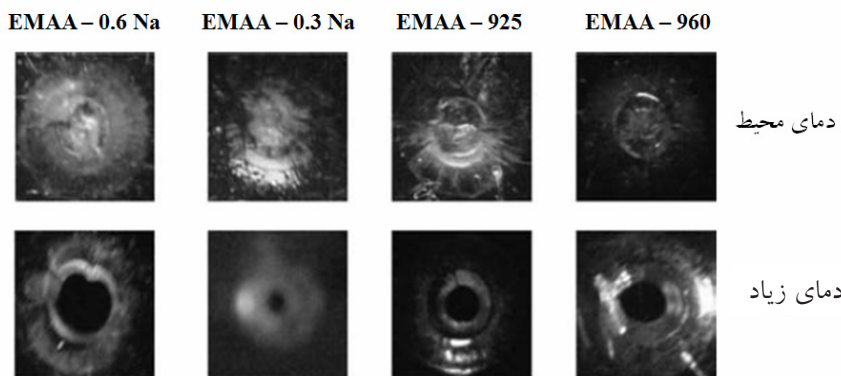
شکل ۱۳- تصویر کلی از ترمیم ماتریس بر اساس مفاهیم ترمیم ذاتی [۹].

در دو سمت سوراخ به وجود آمده در فیلم ایجاد شد، مرحله دوم می‌تواند به پدیده ترمیم بین سطحی (interfacial healing) مزبور مربوط باشد و وجود آن با فشارهای زیاد موجود در فیلم پس از پدیده ترمیم اثبات شده است. از این رو انتظار می‌رود، دو پیش‌نیاز اصلی برای رفتار خودترمیمی لازم باشد:

- آسیب باید حالت مذاب منطقه‌ای در ماده پلیمری ایجاد کند.
- پلیمر ذوب شده باید کشسانی کافی برای ترمیم سریع و بستن سوراخ داشته باشد.

مشابه مرحله ۲، Kalista و Ward [۲۰] مرحله سوم بالقوه‌ای را در راستای مستحکم شدن طولانی‌مدت پیشنهاد کردند. انتظار می‌رود، مرحله ۳ شامل انتشار درونی ادامه‌دار، بلورینگی و آسایش‌های طولانی‌مدت زنجیرهای پلیمری، به ویژه ساختارهای یونی باشد. اگرچه مرحله سوم برای ایجاد پاسخ خودترمیمی لازم نیست، اما این موضوع مکان‌های ترمیم شده را با سخت شدن در طول زمان محکم می‌کند. مطالعات بیشتری برای اثبات چنین فرایندی لازم است [۷].

Garcia [۹] این ۲ مرحله را بدین شکل بیان می‌کند: مرحله نرم‌شدگی که به محض آسیب‌رسانی موجب تحرک منطقه‌ای می‌شود و سخت شدن پس از آن که موجب برگشت خواص اصلی می‌شود، با برگشت گرانشی منطقه‌ای پس از برطرف شدن محرک ترمیم (دما) همراه است. شکل ۱۳ تصویری کلی از ترمیم ذاتی مواد را نشان می‌دهد. هنگامی که دما در محل آسیب‌دیدگی اتصالات شبکه به طور منطقه‌ای افزایش می‌یابد، افت یک‌باره گرانشی رخ می‌دهد که برای ترمیم آسیب لازم است. به محض سرد شدن، خواص منطقه‌ای (مانند گرانشی) به مقدار اولیه و ماده به حالت معمول برمی‌گردد. می‌توان مشاهده کرد، امکان تکرار ترمیم به دفعات زیاد وجود دارد که این مطابق با اصول مربوط به ترمیم ذاتی است [۹].



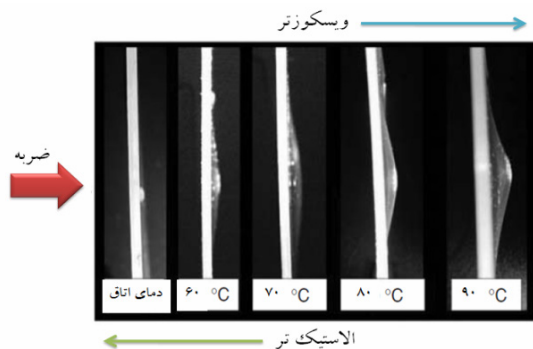
شکل ۱۵- ترمیم فیلم‌های EMAA در دمای محیط و دماهای زیاد [۲].

که انتقال نظم-بی‌نظمی دارند، ممکن است اختلافات قابل توجهی مورد انتظار باشد [۷]. در هر حال، هنگامی که یونومر گرم می‌شود، جاذبه گروه‌های یونی به یکدیگر کاهش می‌یابد و زنجیرها آزادانه به اطراف حرکت می‌کنند. گروه‌های جانبی یونی تشکیل دهنده شبکه‌های فیزیکی، سهم بزرگی در خاصیت کشسانی یونومر در دمای زیاد و بازیابی خواص مکانیکی در دمای کم دارند. به عبارت دیگر، در دمای زیاد انرژی ذخیره شده، تغییر شکل برگشت‌پذیر می‌یابد و در دمای کم این انرژی آزاد شده، به حالت اولیه برمی‌گردد (شکل ۱۶) [۱۳].

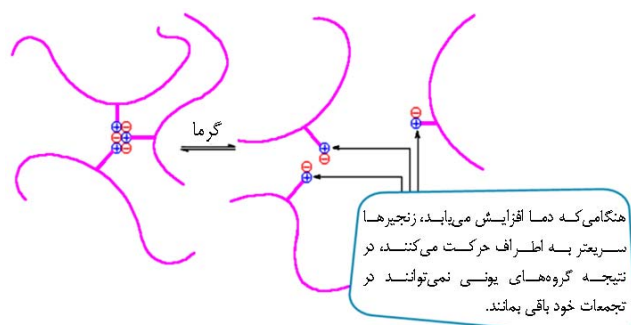
Kalista و همکاران رفتار چهار ماده یکسان آسیب دیده در دماهای زیاد ($> 60^{\circ}\text{C}$) و در زیر دمای محیط را گزارش کردند [۸،۲۰]. همان‌طور که در آزمون‌های پوست‌کنی (آزمونی که پاسخ بسته شدن مرحله ۲ را تقلید می‌کند) مربوط به فیلم‌های EMAA-0.3Na مشاهده شد، با افزایش دما تا حدود 85°C استحکام پیوند بین سطحی افزایش می‌یابد [۲]. با توجه به بهبود انتشار درونی به هنگام رسیدن دمای اتصال به T_m ، انتظار می‌رود تا کامل‌ترین پاسخ

همان‌طور که شکل ۱۴ نشان می‌دهد، آزمون ترکیدن سطح ترمیم شده (یا ظاهراً ترمیم شده) در اثر فشار گاز نیتروژن در سرعت ثابت تا شکست قطعه انجام می‌شود. انجام آزمون در دمای محیط برای هر ۴ نمونه نشان داد، ترمیم با ظاهری قابل قبول رخ داده است (شکل ۱۵) و با کمال تعجب، تجزیه فشارهای ترکیدن اندازه‌گیری شده، هیچ نشانه‌ای از ویژگی ارائه شده با محتوای یونی ارائه نمی‌دهد (نمونه‌های EMAA-925 و EMAA-0.3Na بهبود مطلوبی در همه ضخامت‌ها نشان دادند). آزمون مناسب برای تعیین درصد ترمیم، اندازه‌گیری استحکام ترکیدن فیلم پیش و پس از آسیب و مقایسه این دو مقدار است [۷]. آزمون‌های بیشتری برای ارائه نتایج نهایی لازم است. پیشنهاد شده، تعادلی بین سازوکارهای رقابتی افزایش بازگشت ارتجاعی و کاهش انتشار درونی مذاب وجود دارد که با برهم‌کنش‌های یونی ایجاد شده است. بنابراین، باید مجدداً اثر محتوای یونی روی قابلیت ترمیم ارزیابی شود [۲].

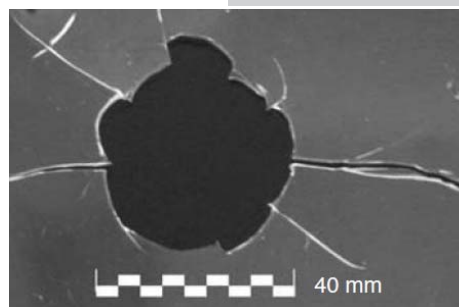
اگرچه به نظر نمی‌رسد، محتوای یونی مسئول خودترمیمی یونومرهای آسیب دیده در دمای محیط باشد، اما می‌تواند نقش مهمی را در خودترمیمی در دماهای زیاد و کم دمای محیط، ایفا کند. با توجه به اثر مهم دما بر پلیمرها، به‌ویژه روی یونومرها،



شکل ۱۷- نیم‌رخ تغییر شکل دائمی در فیلم‌های EMAA-0.3Na با تغییر دمای آزمون (عکس‌ها چند ساعت پس از ضربه تهیه شده‌اند) [۲].



شکل ۱۶- اثر دما بر انتقال نظم-بی‌نظمی تجمعات یونی [۱۳].



شکل ۱۸- نمایش شکنندگی فیلم EMAA-925 پس از اعمال ضربه در دمای 30°C - [۲۰].

شدن را نشان می‌دهد. این تجربه در شکل ۱۸ نشان داده شده است. ذوب شدن منطقه‌ای یا رخ نمی‌دهد یا ممکن است در یک منطقه به شکل خیلی کوچک اتفاق افتد تا اجازه عبور پرتابه را بدهد. به جای ذخیره کشسان، کاهش تحرک زنجیرهای اطراف محل آسیب، موجب شکست فاجعه‌بار فیلم می‌شود. انجام آزمون‌های بیشتر با روش DSC ممکن است به تعیین بهتر دما در منطقه آسیب دیده منجر شود [۷،۲۰].

نتیجه‌گیری

رفتار خودترمیمی یونومرها منحصر به فرد است و به عنوان فرایند خودبه‌خود به دنبال آسیب حاصل از ضربه بالستیک رخ می‌دهد. به محض اعمال ضربه، پلیمر به طور منطقه‌ای کشیده شده، تا حالت مذاب گرم می‌شود و انرژی را نیز به شکل کشسان ذخیره می‌کند. سپس، پلیمر با سازوکار دومرحله‌ای پاسخ می‌دهد. در مرحله ۱ پلیمر ذوب شده با سرد شدن القا شده از بخش‌های مجاور به حالت کشسان بازیابی می‌شود و منطقه آسیب دیده را به شکل چهارچوبی سخت احاطه می‌کند. در مرحله ۲، این پلیمر ذوب شده با فرایند ترمیم بین سطحی به هم چسبیده و بسته می‌شود. روش‌های بالستیک و غیربالستیک اطلاعات بسیار زیادی راجع به پاسخ ترمیم می‌دهند. در حالی که رفتار ترمیمی در اصل به برهم‌کنش‌های یونی درون پلیمر در حالت مذاب نسبت داده شده است. آزمون بالستیک نشان داد، مواد بدون محتوای یونی نیز ترمیم می‌شوند و غلظت‌های بیشتر محتوای یونی، مانعی برای ترمیم است. بنابراین باید متذکر شد، خودترمیمی در این مواد به طور خاص یک پدیده یونی (یا یونومری) نیست. در مقابل، پیشنهاد می‌شود که این امر ممکن است، به دلیل اتصالات عرضی فیزیکی برگشت‌پذیر با گرما باشد و برهم‌کنش‌های بین مولکولی، بیشتر از برهم‌کنش‌های یونی و رفتار تجمع آن‌ها، خواص گرمادینامیکی را که مسئول پاسخ خودترمیمی هستند کنترل کند. هنگامی که چنین برهم‌کنش‌هایی برای هر دو کوپلیمر یونی و غیریونی وجود دارد، این فرضیه معقول به نظر می‌رسد. در هر حال، خودترمیمی بالستیک یونومر پدیده جالبی است. با توجه به قابلیت ترمیم این ماده در چنین شرایطی با سرعت زیاد، استعداد بالقوه‌ای برای کاربرد در زمینه‌های مختلف دارد. همچنین، پیشرفت در زمینه تعیین دقیق سازوکار ترمیم، قابلیت زیادی در زمینه طراحی و سنتز مواد پلیمری جدید ایجاد خواهد کرد.

خودترمیمی بالستیک در این دما مشاهده شود. با این حال، برای همه آزمون‌های انجام شده روی این فیلم‌ها (با ضخامت تقریباً ۱ mm)، ترمیمی مشاهده نشد و بخشی از فیلم حذف شد (شکل ۱۵). این گونه نتیجه‌گیری می‌شود، دمای آزمون بیشتر از دمای لازم برای برگشت کشسانی (مرحله ۱) است تا فرایند بسته شدن را آغاز کند. این مسئله منجر به کشیده شدن دائمی و سراسری می‌شود. شکل ۱۷ این مجموعه را نشان می‌دهد.

در دمای معمولی، ناحیه اطراف سوراخ چهارچوب سفت و محکمی را برای ذخیره کشسان و بازیابی انرژی ارائه می‌کند. با این حال، هنگامی که دما افزایش می‌یابد، مشخصه گرانبه‌کشسان به پاسخ گرانبه‌تری از پلیمر در محل آسیب و نیز اطراف آن منجر می‌شود. به جای فراهم آوردن چهارچوب مورد نیاز برای برگشت کشسان، مواد اطراف انرژی ضربه را در ناحیه بزرگ‌تری جذب و تلف کرده و از سازوکار مورد نیاز برای مرحله ۱ خودترمیمی جلوگیری می‌کنند.

برای نمونه‌های ترمیم نشده در دماهای زیاد، تمایل به تشکیل سوراخی کروی (به طوری که در شکل ۱۱ برای LDPE نشان داده شد) تحت جریان مذاب وجود دارد. بدین معنی که تلاش برای ترمیم با حداقل کردن انرژی سطحی است. این موضوع پیشنهاد می‌کند، فرایند انتشار درونی مذاب یا همان knitting فعال است. اگر این فرایند پس از بسته شدن سوراخ اتفاق می‌افتاد، مقدار بسته شدن لازم برای انجام موفق مرحله ۲ را فراهم می‌کرد [۷].

با توجه به اینکه مدل خودترمیمی، ذوب شدن منطقه‌ای را به عنوان نیاز اصلی برای هر دو مرحله ۱ و ۲ پاسخ ترمیم بیان می‌کند، انتظار می‌رود تا انجام آزمون در زیر دمای محیط نیز به همان اندازه زیاد بودن دما ناموفق باشد. در مقابل، انجام آزمون در دماهای کم (برای نمونه 30°C) موجب ایجاد شکست با ترک‌خوردگی سراسری و حذف بخش بزرگی از پلیمر می‌شود. یعنی در واقع هیچ واکنشی برای ترمیم وجود ندارد و پلیمر ویژگی شیشه‌ای

مراجع

1. Fall R., *Puncture Reversal of Ethylene Ionomers – Mechanistic Studies*, Ms Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, USA, 2001
2. Kalista S., Ward T., and Oyetunji Z., Self-Healing of Poly(ethylene-co-methacrylic acid) Copolymers Following Projectile Puncture, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, **14**, 391–397, 2007.
3. en.wikipedia.org/wiki/Ballistics in 1 February 2014.
4. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., and Viswanathan S., Autonomic Healing of Polymer Composites, *Nature*, **409**, 794–797, 2001.
5. Pang J.W.C. and Bond I.P.A., Hollow Fiber Reinforced Polymer Composite Encompassing Self-Healing and Enhanced Damage Visibility, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1791–1799, 2005.
6. Pang J.W.C. and Bond I.P.A., Bleeding Composites-Damage Detection and Self-Repair Using Biomimetic Approach, *Compos. Part A*, **36**, 183-88, 2005.
7. Ghosh S.K., *Self-Healing Materials Fundamentals, Design Strategies, and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 73-100, 2010.
8. Rahman M.A., Spagnoli G., Grande A.M., and Landro L.D., Role of Phase Morphology on the Damage Initiated Self-Healing Behavior of Ionomer Blends, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 1350-1364, 2013
9. Garcia S.J., Effect of Polymer Architecture on the Intrinsic Self-Healing Character of Polymers, *Europ. Polym. J.*, **53**, 118-125, 2014.
10. Rees R.W. and Vaughan D.J., Physical Structure of Ionomers, *Polym. Prepr.*, **6**, 287–95, 1965.
11. Tant M.R. and Wilkes G.L., *Viscoelastic Behavior of Ionomers in Bulk and Solution, in Structure and Properties of Ionomers*, Pineri M. and Eisenberg A. (Eds.), D. Reidel, Dordrecht, 191–226, 1987.
12. Eisenberg A. and Rinaudo M., Polyelectrolytes and Ionomers, *Polym. Bull.*, **24**, 671, 1990.
13. <http://pslc.ws/macrog/Ionomer.htm>, 1 February 2014.
14. Eisenberg A. and Kim J.S., *Introduction to Ionomers*, Wiley-VCH Verlag, New York, 1988.
15. Ionomers: Characterization, Theory, and Applications, Schlick S. (Ed.), CRC, Boca Raton, 1996.
16. Eisenberg A., Clustering of Ions in Organic Polymers: A Theoretical Approach, *Macromolecules*, **3**, 147–154, 1970.
17. Eisenberg A., Hird B., and Moore R.B., A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers, *Macromolecules*, **23**, 4098–4107, 1990.
18. Bellinger M., Sauer J.A., and Hara M., Tensile Fracture Properties of Sulfonated Polystyrene Ionomers.1. Effect of Ion Content, *Macromolecules*, **27**, 1407-12, 1994.
19. Statz R., *Ethylene Copolymer Ionomers, History of Polyolefins: The World's Most Widely Used Polymers*, Seymour R.B. and Cheng T. (Eds.), D. Reidel, Dordrecht, 177–92, 1986.
20. Kalista S. and Ward T., Thermal Characteristics of the Self-Healing Response in Poly (ethylene-co-methacrylic acid) Copolymers, *J. Royal Soc. Interface*, **4**, 405–411, 2007.
21. Tadano K., Hirasawa E., Yamamoto H., and Yano S., Order-Disorder Transition of Ionic Clusters in Ionomers, *Macromolecules*, **22**, 226–233, 1989.
22. Vega J.M., Grande A.M., van der Zwaag S., and Garcia S.J., On the Role of Free Carboxylic Groups and Cluster Conformation on the Surface Scratch Healing Behavior of Ionomers, *Europ. Polym. J.*, **57**, 121-126, 2014.
23. Huber A. and Hinkley J.A., Impression Testing of Self Healing Polymers, Report: NASA/TM-2005–213532.
24. Coughlin C.S., Martinelli A.A., and Boswell R.F., Mechanism of Ballistic Self-Healing in EMAA Ionomers, *Abstr. Papers Am. Chem. Soc.*, **228**, 261-PMSE, 2004.
25. Lu X. and Weiss R.A., Development of Miscible Blends of Polyamide-6 and Manganese Sulfonated Polystyrene Using Specific Interactions, *Macromolecules*, **24**, 4381-4385, 1991.
26. Sullivan M.J. and Weiss R.A., Characterization of Blends of an Amorphous Polyamide with Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 517-523, 1992.
27. Mascia L. and Bellahdeh F., Graft Copolymers and Ionomeric Associations from Mixtures of Phenoxy with Acid Functionalized Polyolefins-Part I: Reactants, Compositions, and Morphology, *Adv. Polym. Technol.*, **13**, 37-47, 1994.
28. Mascia L., Hitchcock G.R., and Valenza A., Effects of Sodium Concentration on the Morphology and Rheological Behaviour

- of Alkoxide-Carboxylate Co-Ionomeric Mixtures of Phenoxy and Ethylene Terpolymers, *Colloid. Polym. Sci.*, **272**, 168-174, 1994.
29. Jeng U., Lin T.L., Liu W.J., Tsao C.S., Canteenwala T., Chiang L.Y., Sung L.P., and Han C.C., SANS and SAXS Study on Aqueous Mixtures of Fullerene-Based Star Ionomers and Sodium Dodecyl Sulfate, *Physica A*, **304**, 191–201, 2002.
30. Mascia L. and Bellahdeb F., Graft Copolymers and Ionomeric Associations from Mixtures of Phenoxy with Acid Functionalized Polyolefins-Part II: Compatibilizers for HDPE/PET Blends, *Adv. Polym. Technol.*, **13**, 99-109, 1994.
31. De Gennes P.G., Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572–79, 1971.
32. Boiko Y.M., Guerin G., Marikhin V.A., and Prud'homme R.E., Healing of Interfaces of Amorphous and Semi-Crystalline Poly (Ethylene Terephthalate) in the Vicinity of the Glass Transition Temperature, *Polymer*, **42**, 8695-8702, 2001.
33. White S.R., The Future of Autonomic Materials Systems, *First International Conference on Self Healing Materials*, Noordwijk, Netherlands, 18-20 April 2007.
34. Kalista S.J., *Self-Healing of Thermoplastic Poly(ethylene-co-methacrylic acid) Copolymers Following Projectile Puncture*, Ms. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, USA, 2003.
35. Varley R.J. and van der Zwaag S., Towards an Understanding of Thermally Activated Self-Healing of an Ionomer System During Ballistic Penetration, *Acta Mater.*, **56**, 5737–5750, 2008.