

Self-Healing Polymer Nanocomposites

Hassan Abdoos* and Ahmad Seyyedi

Nanotechnology Department, Faculty of New Sciences and Technologies,
Semnan University, P.O. Box 35131-19111, Semnan, Iran

Received: 29 May 2018, Accepted: 11 September 2018

Abstract

Self-healing materials with repair or healing ability of damages can be used with high reliability under service conditions. Approaches to the creation of a self-healing phenomenon in materials include: healing without or with internal or external interferences, which are referred to autogenic and autonomic repair, respectively. The most important self-healing mechanisms in polymer based composites are: the release of healing agent, reversible cross-links, electrohydrodynamics, conductivity, shape memory effect, nanoparticle migration and co-deposition. Since the production and use of self-healing materials is in its early stage, the use of nanoparticles in polymer-based composites can provide a great opportunity to create self-healing capabilities and improve properties. In this paper, the results of theoretical studies and models are considered in order to fully understand the self-healing behavior of nanocomposites and then various polymer-based composites such as hydrogels (containing nanoclay, gold nanoparticles, carbon nanomaterials) and composites (containing carbon nanomaterials and other nanoparticles) are introduced and investigated as the most important nanocomposites with self-healing capabilities. The most widely used nanoparticles in self-healing polymers include carbon nanotubes, graphene oxide, organoclay, halloysite nanotubes, gold and silver.

Key Words

self-healing material,
autogenic repair,
autonomic repair,
polymer-based nanocomposite,
mechanism

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.abdoos@semnan.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم

حسن عبدوس*، احمد سیدی

سمنان، دانشگاه سمنان، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشکده نانوفناوری،

صندوق پستی ۱۹۱۱۱-۳۵۱۳۱

دریافت: ۱۳۹۷/۳/۸، پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۲۰

مواد خودترمیم با قابلیت ترمیم و تعمیر تخریب‌ها و آسیب‌های ایجادشده از راه سازوکارهای عمدتاً الهام‌گرفته از طبیعت، می‌توانند با ضریب اطمینان زیاد در شرایط کاربردی استفاده شوند. رویکردهای ایجاد پدیده خودترمیمی در مواد، شامل ترمیم بدون دخالت یا با دخالت محرک خارجی است که به ترتیب ترمیم خودزا یا طبیعی و ترمیم خودفرمان یا مصنوعی نامیده می‌شوند. از مهم‌ترین سازوکارهای خودترمیمی در کامپوزیت‌های با ماتریس پلیمری می‌توان به رهایش عامل ترمیم، اتصالات عرضی برگشت‌پذیر، الکتروهایدرودینامیک، رسانندگی، اثر حافظه شکلی، مهاجرت نانوذرات و هم‌رسوبی اشاره کرد. با توجه به نوظهور بودن تهیه و به‌کارگیری مواد خودترمیم، به‌کارگیری نانوذرات در کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری می‌تواند فرصت مغتنمی را با هدف ایجاد قابلیت خودترمیمی و بهبود خواص ایجاد کند. در مقاله حاضر، مطالعات و مدل‌سازی‌های نظری انجام‌گرفته در راستای درک کامل رفتار نانوکامپوزیت‌های خودترمیم ارزیابی می‌شود. سپس، انواع کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری مانند هیدروژل‌ها و کامپوزیت‌های دارای نانومواد کربنی به‌عنوان مهم‌ترین نانوکامپوزیت‌های با قابلیت خودترمیمی معرفی و مطالعات انجام‌یافته در این راستا بررسی می‌شود. از مهم‌ترین نانوذرات استفاده‌شده در کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم می‌توان به نانولوله‌های کربنی، گرافن اکسید، خاک رس اصلاح‌شده، نانولوله‌های هالوسیت، طلا و نقره اشاره کرد.

چکیده



حسن عبدوس



احمد سیدی

واژگان کلیدی

مواد خودترمیم،
ترمیم خودزا،
ترمیم خودفرمان،
نانوکامپوزیت پلیمرپایه،
سازوکار

مقدمه

خودترمیمی را می‌توان قابلیت ماده برای ترمیم (بازیابی یا تعمیر) آسیب‌ها به‌طور غیرارادی و مستقل، بدون دخالت هیچ‌گونه عامل خارجی، تعریف کرد. پیش‌بینی می‌شود، در آینده نه‌چندان دور مواد مصنوعی ساخت بشر بتوانند یک‌پارچگی ساختاری خود را در برابر شکست بازیابند. به‌عنوان مثال، ترک‌های ساختمان‌ها بتوانند به‌کمک خود ترک‌ها مسدود شوند یا خراش‌های موجود بر بدنه اتومبیل بتوانند ظاهر صیقلی اولیه را بازیابی کنند [۱]. خودترمیمی برای حفظ زندگی جانداران بسیار ضروری است. همین موضوع، سبب زنده‌ماندن و طول عمر بسیاری از موجودات می‌شود. به‌عنوان نمونه می‌توان به ترمیم طبیعی زخم‌ها در گونه‌های زنده اشاره کرد. دسته‌ای از مواد خودترمیم با الهام از انواع مواد طبیعی، به‌عنوان مواد پیشرفته شناخته می‌شوند که قابلیت بهبود خواص اصلی خود نظیر استحکام مکانیکی، چقرمگی شکست و مقاومت در برابر خوردگی را پس از آسیب دارند [۲].

پلیمرها با دارا بودن مزایایی همچون سبکی، قابلیت فراوری آسان و پایداری شیمیایی در هر نوع شرایط جوی به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌های نوین مهندسی، استفاده می‌شوند. قرارگرفتن در محیط‌های سخت و تهاجمی به‌سبب موجب تخریب اجزای پلیمری می‌شود. ترک‌خوردگی میکرونی از آسیب‌های جدی ایجادشده در شرایط کاری است که شکست ناگهانی کامپوزیت‌های پلیمری را به همراه دارد و عمر سازه‌ها را کاهش درخور توجهی

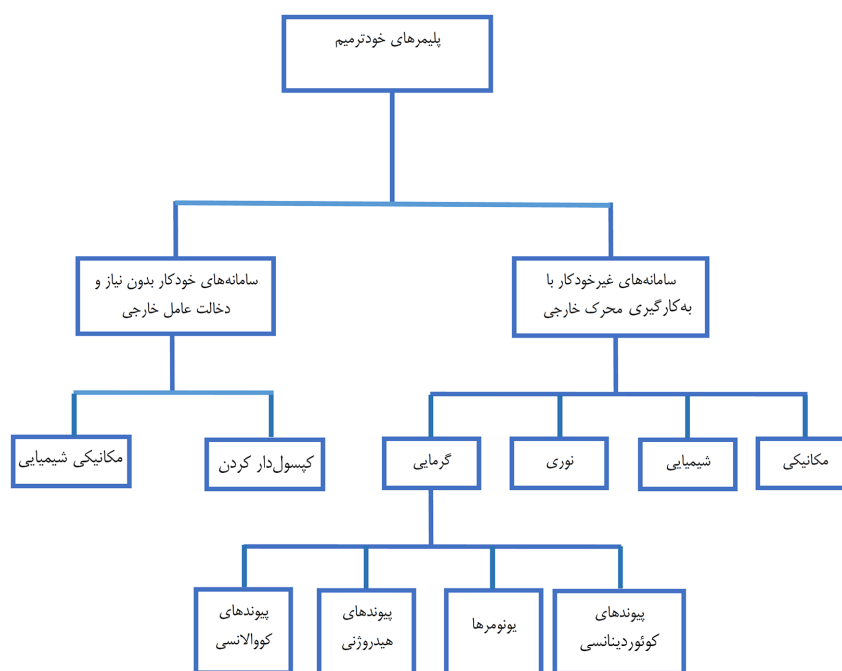
می‌دهد. از آنجا که رویت و تعمیر آسیب‌ها، به‌ویژه در داخل مواد، مشکل است، بنابراین دارا بودن قابلیت خودترمیمی در پلیمرها بسیار جذاب است. از این رو، تلاش‌هایی در راستای تقلید از ترمیم طبیعی موجودات زنده و گنجاندن قابلیت خودترمیمی الهام‌گرفته از مواد زیستی در پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری، انجام پذیرفته است. حرکت در این راستا، مبدأ و نقطه آغازی برای مواد هوشمند جدید است [۱].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌هایی درباره پلیمرهای با ویژگی خودترمیمی انجام پذیرفته که در آن‌ها این قابلیت کامپوزیت‌های پلیمری به‌طور جامع بررسی شده است [۴-۲]. ایجاد قابلیت خودترمیمی در ساختارهای پلیمری محتوی ذرات نانومتری نیز با موفقیت انجام یافته‌است [۵]. سامانه‌های خودترمیم از نظر سازوکار خودترمیمی به دو گروه زیرتقسیم‌بندی می‌شوند [۶]:

- ترمیم خودکار، خودبه‌خود، طبیعی یا خودزا (autogenic) بدون دخالت هرگونه عامل خارجی و

- ترمیم غیرخودکار، مصنوعی یا خودفرمان (autonomic) که نیازمند دخالت انسان یا محرک خارجی است.

در مواد خودترمیم خودکار، پتانسیل شیمیایی یا عامل ترمیم که به‌طور خودبه‌خود پس از وقوع آسیب منتشر می‌شود، موجب بهبود خواص در برابر آسیب یا تخریب می‌شود. از سوی دیگر، مواد با قابلیت خودترمیمی غیرخودکار نیازمند وجود عامل یا محرک خارجی (مکانیکی، شیمیایی، نوری و گرمایی) هستند. شکل ۱



شکل ۱- انواع پلیمرهای خودترمیم با رویکرد ترمیم خودکار و غیرخودکار.

با توجه به اینکه کامپوزیت‌های پلیمری در بسیاری از عرصه‌های صنعت کاربرد گسترده‌تری در مقایسه با سایر کامپوزیت‌ها مانند کامپوزیت‌های ماتریس فلزی و سرامیکی دارند، تاکنون بیشتر پژوهش‌ها در حوزه مواد خودترمیم بر این مواد تمرکز یافته است. انتظار می‌رود، مواد پلیمری خودترمیم بتوانند مشکلات ناشی از تخریب و آسیب پلیمرهای سنتی را رفع کنند.

راهبردهای مختلف طراحی پلیمرهای خودترمیم، شامل ترمیم خودکار و ترمیم غیرخودکار هستند که در ادامه به مهم‌ترین این راهکارها مشتمل بر رهایش عامل ترمیم، اتصالات عرضی برگشت‌پذیر و سایر فناوری‌ها شامل الکتروهایدرودینامیک، رسانایی، اثر حافظه‌داری شکلی، مهاجرت نانوذرات و هم‌رسوبی پرداخته می‌شود.

رهایش عامل ترمیم

در سازوکار رهایش عامل ترمیم، عوامل فعال (واکنش‌پذیر) مایع مانند مونومرها، کاتالیزورها و سخت‌کننده‌ها درون میکروکپسول‌ها، الیاف توخالی یا کانال‌ها در سامانه پلیمری و در حین مرحله ساخت، جاگذاری می‌شوند. به هنگام ایجاد ترک، این محفظه‌ها شکافته شده و واکنشگر با کمک نیروی موئین درون ترک را پر می‌کند. واکنشگر در مجاورت کاتالیزگرهای ازپیش توزیع شده، استحکام یافته و ترک را ترمیم می‌کند. از آنجا که این فرایند به دخالت دستی یا عامل

انواع پلیمرهای خودترمیم در سامانه‌های خودکار و غیرخودکار را به‌طور خلاصه نمایش می‌دهد.

از میان مواد مختلف، نانو کامپوزیت‌های پلیمری با توجه به خواص برتر خود نظیر سختی زیاد، هزینه مناسب، پایداری گرمایی و وزن کم گزینه‌های مهمی برای بهبود کارایی و پایداری در کاربردهای گوناگون هستند [۷]. با توجه به مزایای یادشده ساخت و استفاده از نانو کامپوزیت‌های پلیمری به سرعت رو به گسترش است. بدین دلیل، ایجاد قابلیت خودترمیمی نیز در آن‌ها بسیار بااهمیت است. در مقاله حاضر، ابتدا مفهوم خودترمیمی در پلیمرها و کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری شامل رهایش عامل ترمیم، پیوندهای عرضی برگشت‌پذیر و سایر فناوری‌های ترمیم مرتبط بررسی می‌شود. بخش بعدی به سازوکارهای خودترمیمی در نانو کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری اختصاص یافته‌است که شامل بررسی سازوکارهای خودترمیمی در هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی (حاوی نانوذرات خاک رس و طلا و نانومواد کربنی) و سازوکارهای خودترمیمی در نانو کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری (حاوی گرافن، نانولوله کربنی، نانولوله‌های هالوسیت و نانوذرات طلا و نقره) است.

خودترمیمی در پلیمرها و کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری

مواد خودترمیم در مقایسه با مواد سنتی قابلیت ترمیم شایان توجهی را در حین مواجه شدن با آسیب یا ترک‌خوردگی دارند.

جدول ۱- عوامل مهم توسعه و گسترش مواد خودترمیم بر مبنای میکروکپسول‌دار کردن [۱].

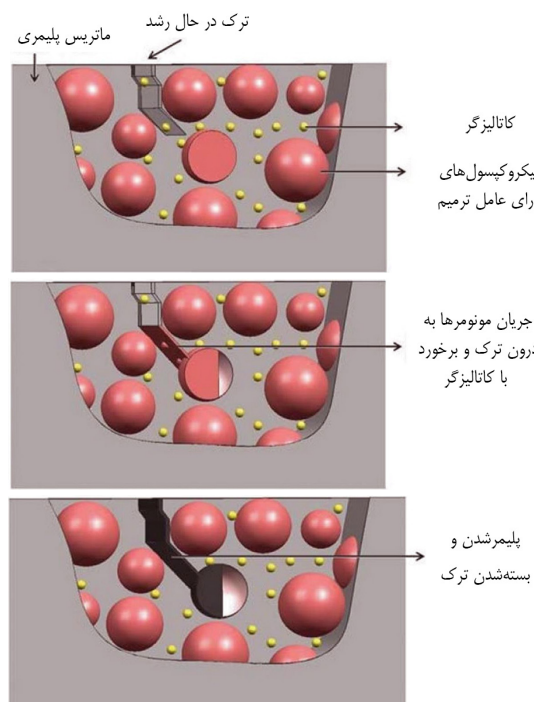
ویژگی	عوامل موثر
میکروکپسول	عامل ترمیم باید نسبت به پوسته پلیمری بی‌اثر یا خنثی باشد، عمر طولانی‌تر کپسول، سازگاری با محیط پلیمری منتشرشده، دیواره پوسته کم‌دوام برای ارتقای قابلیت پاره‌شدن، مجاورت با کاتالیزگر، نیروی بین‌سطحی قوی میان ماتریس پلیمری و پوسته دیواره کپسول برای رفع پارگی پوسته
مونومر	گرانروی کم مونومر به‌منظور جریان‌یابی در ترک در اثر موئینگی، فراریت کم برای فراهم شدن زمان کافی برای پلیمرشدن
پلیمرشدن	باید به سرعت انجام پذیرد، آزادسازی تنش بدون ایجاد انقباض در اثر پخت، پلیمرشدن در دمای معمولی
کاتالیزگر	حل شدن در مونومر، بدون انبوهش یا کلوخه شدن در ماتریس پلیمری
پوشش‌دهی	وجود میکروکپسول‌ها باید اثر بسیار کمی بر خواص فیزیکی-مکانیکی ماتریس بگذارد، ضخامت پوشش باید بیش از اندازه میکروکپسول باشد، بدون خوشه‌ای شدن کاتالیزگر یا میکروکپسول‌ها در پلیمر ماتریس، فرایند ساخت کم‌هزینه‌تر
ترمیم	باید با سرعت انجام گیرد، چندانگانه

خارجی احتیاج ندارد، مستقل محسوب می‌شود [۱].

میکروکپسول‌دار کردن فرایند جاگذاری ذرات میکرونی جامدات، قطره‌های ریز مایعات یا گازها در پوسته خنثی (بی‌اثر) است که آن‌ها را نسبت به محیط اطراف عایق کرده و محافظت می‌کند. محصول نهایی این فرایند، میکروکپسول نامیده می‌شود. میکروکپسول دارای دو قسمت هسته و پوسته است. آن‌ها می‌توانند شکل‌های کروی یا بی‌قاعده داشته باشند و ممکن است اندازه آن‌ها در محدوده مقیاس نانومتر تا میکرومتر تغییر کند. پوسته کپسول معمولاً از پلی (اوره-فرمالدهید) (PUF)، پلی یورتان، پلی (ملامین-فرمالدهید) (PMUF) است [۸].

در شرایطی از رهایش عامل ترمیم با کمک کپسول‌دار کردن استفاده می‌شود که عوامل مختلف ساخت آن مانند میکروکپسول، مونومر، شرایط پلیمر شدن، کاتالیزگر، پوشش‌دهی و ترمیم دارای مشخصاتی طبق جدول ۱ هستند. شکل ۲، نحوه وقوع فرایند خودترمیمی با جاگذاری میکروکپسول‌ها درون ماتریس پلیمری را نشان می‌دهد.

رویکرد خودترمیمی بر مبنای میکروکپسول‌دار کردن دارای محدودیت عمده‌ای در ارتباط با عدم اطمینان در دستیابی به ترمیم کامل و/یا مضاعف به دلیل محدودیت مقدار عامل ترمیم است. هنوز مشخص نیست، چه وقت عامل ترمیم به‌طور کامل مصرف می‌شود. ترمیم مضاعف تنها هنگامی میسر است که عامل ترمیم اضافی در

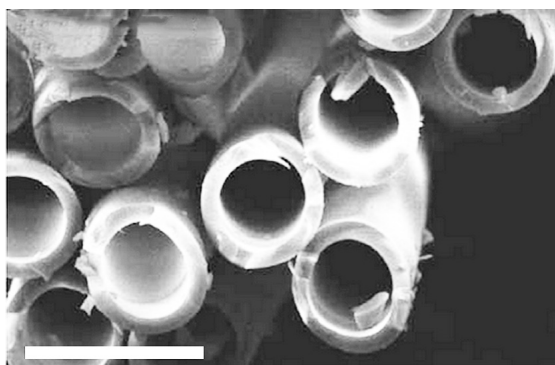


شکل ۲- سازوکار خودترمیمی با جاگذاری میکروکپسول‌ها در ماتریس پلیمری [۱].

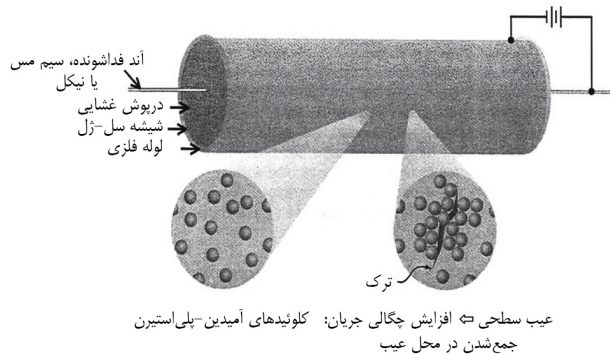
ماتریس، پس از رخداد اولین ترمیم، وجود داشته باشد. از این‌رو، برای دستیابی به ترمیم مضاعف در مواد کامپوزیتی، انواع دیگری از ذخیره‌کننده‌ها (reservoirs) پیشنهاد شده‌اند که می‌توانند مقدار زیادی از عامل ترمیم مایع را انتقال دهند. این ذخیره‌کننده‌ها شامل مویرگ‌های قطور و الیاف شیشه توخالی (الیاف هولکس، Hollex) هستند که به‌وسیله رزین پر می‌شوند. شکل ۳، تصویری از الیاف شیشه توخالی با قابلیت جاگذاری در ماتریس پلیمری را نمایش می‌دهد [۹].

با به‌کارگیری مویرگ‌های قطور یا الیاف شیشه توخالی می‌توان حجم بیشتری از عامل ترمیم را برای بازسازی آسیب در اختیار داشت [۱۰]. همچنین می‌توان از روش‌ها یا انواع مختلف فرایندها به‌منظور فعال‌سازی رزین استفاده کرد. بازرسی چشمی و ظاهری محل آسیب‌دیده امکان‌پذیر است و الیاف توخالی می‌توانند به‌سهولت با الیاف تقویت‌کننده مرسوم مخلوط و سامان‌دهی شوند. این روش، در کنار مزایای مزبور معایبی نیز دارد. الیاف برای رهایش عامل ترمیم، باید بشکنند. همچنین، باید برای تسهیل نفوذ الیاف از رزین با گرانروی کم استفاده شود و به‌کارگیری الیاف شیشه توخالی در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف کربن موجب عدم انطباق ضریب انبساط گرمایی می‌شود که نیاز به ساخت چندمرحله‌ای را ایجاد می‌کند [۱].

راه حل دیگر به‌منظور غلبه بر مشکل کمبود عامل ترمیم در روش خودترمیمی براساس میکروکپسول، رویکردی است که شبیه سامانه عروق زیستی بسیاری از گیاهان و حیوانات عمل می‌کند. این رهیافت براساس شبکه‌ای متمرکز (که شبکه میکروعروقی است) به‌منظور توزیع عوامل ترمیم درون سامانه‌های پلیمری در گذرگاه پیوسته، طراحی شده‌است. در این فرایند، جوهرهای آلی مطابق آرایش سه‌بعدی رسوب می‌کنند و حفره‌های درون شبکه‌ای بین خطوط چاپ‌شده با رزین اپوکسی، رخنه (infiltrate) می‌کنند.



شکل ۳- تصویر الیاف توخالی دارای عامل ترمیم برای جاگذاری در ماتریس پلیمری [۹].



شکل ۴- نحوه تجمع الکتروهیدرودینامیکی ذرات و نقش آن‌ها در خودترمیمی پلیمرها [۱].

کلوئیدی بین دیواره‌های استوانه فلزی دوجداره جای می‌گیرد. این دیواره‌ها با لایه رسانا و در ادامه با لایه سرامیکی عایق پوشش داده شده‌اند. یک سیم فلزی هم‌محور به منظور اعمال میدان الکتریکی به این سامانه استفاده می‌شود. هنگامی که تخریب روی لایه عایق رخ می‌دهد، چگالی جریان در محل آسیب افزایش می‌یابد. این موضوع موجب تجمع ذرات کلوئیدی در محل عیب از طریق جریان می‌شود (شکل ۴).

در این فناوری، به کارگیری ذرات کلوئیدی پلیمری یا آند فداشونده برای الکترونشانی (electrodeposition) هم‌زمان فلز در محل آسیب، به منظور دستیابی به اثربخشی بهتر ترمیم توصیه می‌شود. همچنین، راهکار دیگری نیز که می‌توان به آن اشاره کرد، ساختار با عاملیت الکترومغناطیسی است. خودترمیمی از راه مشارکت کلیه اجزا مانند پلیمرهای برگشت‌پذیر گرمایی (thermoreversible)، الیاف تقویت‌کننده و سیم‌های الکترومغناطیسی حاصل می‌شود. سیم‌های جاگذاری شده درون ساختار به صورت رسانای الکتریکی و گرمایی عمل کرده و گرما را به طور یکنواخت برای وقوع عملیات ترمیم توزیع می‌کنند. الیاف اضافه‌شده در سازوکار ترمیم، مشارکت دارند. در این فرایند پلیمر ماتریس باید رسانا باشد تا بتواند جریان را برقرار کند [۱]. هنگامی که الیاف با ضریب انبساط گرمایی منفی استفاده می‌شوند، تحت گرما منقبض می‌شوند. این عمل ماتریس پلیمری را وادار به فشرده‌شدن و بستن ترک می‌کند [۱۲].

مطابق سازوکار انتقال، نانوذرات می‌توانند در سیال پلیمری در محل ترک‌ها در اثر جاذبه تخلیه پلیمرالقایی (polymer-induced depletion attraction) بین ذرات و سطح، تجمع کنند. ورود نانوذرات به سامانه‌های پلیمری دارای مزیت دوگانه است: - نانوذرات استحکام مکانیکی سامانه را افزایش می‌دهند و - در محل ترک از ماتریس پلیمری تفکیک‌شده و تجمع می‌یابند.

هنگامی که پلیمر تحت عملیات پخت قرار می‌گیرد، جوهر فزار خارج شده و مجاری میکرونی سه‌بعدی با اتصال مشخص را برجا می‌گذارد. سامانه‌های پلیمری با شبکه‌های مجاری میکرونی با جادادن کاتالیزگرهای شیمیایی در پلیمر از طریق نفوذ آن‌ها به داربست جوهر آلی، تهیه می‌شوند. در حین عملیات پخت پلیمر و برچیده‌شدن داربست، عامل ترمیم به درون کانال‌های میکروعروقی کشیده می‌شود [۱]. فرایند ساخت این سامانه پیچیده است به گونه‌ای که دستیابی به مواد سنتزی برای کاربردهای عملی بسیار مشکل است.

پیوندهای عرضی برگشت‌پذیر

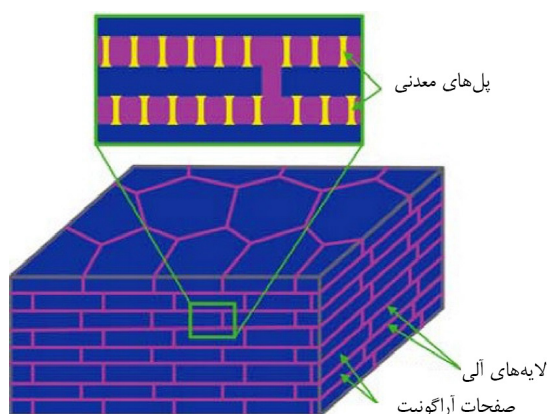
از دیگر رویکردهای ایجاد قابلیت خودترمیمی در پلیمرها می‌توان به پیوندهای عرضی برگشت‌پذیر اشاره کرد. ایجاد پیوند عرضی در مواد پلیمری که فرایند برگشت‌ناپذیری است، به منظور دستیابی به خواص مکانیکی بهتر همانند مدول‌های زیاد، مقاومت در برابر حلال و استحکام شکست بیشتر انجام می‌پذیرد. سامانه‌های با پیوندهای عرضی برگشت‌پذیر، نمی‌توانند به تنهایی خاصیت خودتعمیری نشان دهند. محرک خارجی مانند گرما، نور یا فعال‌سازی شیمیایی برای دستیابی به قابلیت بازگشت‌پذیری و به دنبال آن خودترمیمی لازم است. از این راهبرد زمانی استفاده می‌شود که امکان به کارگیری محرک خارجی برای ایجاد قابلیت خودترمیمی وجود داشته باشد، به شرطی که اعمال هر یک از این محرک‌ها باعث کاهش خواص ماتریس پلیمری نشود. از محدودیت‌های مواد دارای پیوند عرضی، می‌توان به تردی و تمایل به ترک نیز اشاره کرد. در اثر این محدودیت‌ها، امکان ایجاد خلل در خودترمیمی وجود دارد. وقوع واکنش‌های دیلز-آلدِر (DA) و دیلز-آلدِر برگشتی (Retro-DA)، یونومرها و پلیمرهای ابرمولکولی از این دسته محسوب می‌شوند. بسیاری از پلیمرهای برگشت‌پذیر گرمایی به کمک واکنش دیلز-آلدِر ساخته می‌شوند. مثال‌هایی از این دسته شامل پیوندهای عرضی پلیمرهای فورانی با مالیمید یا پلیمرهای حاوی گروه‌های آویزان مالیمید در دمای کم هستند. بنابراین، گرما عامل تعیین‌کننده و مهمی است، به طوری که وقوع این واکنش نیازمند گرماس است [۱۱].

سایر فناوری‌های ترمیم

فناوری الکتروهیدرودینامیک در ترمیم پلیمرهای آسیب‌دیده از فرایند لخته‌شدن خون به وسیله تجمع ذرات کلوئیدی در محل آسیب الهام گرفته شده است. در این روش، تعلیقی از ذرات

مطالعه آن‌ها نشان داد، مطالعه محاسباتی می‌تواند درک مناسب و واضحی را در زمینه خودترمیمی نانوکامپوزیت‌های پلیمری ایجاد کند. همچنین، دینامیک مولکولی می‌تواند برای مطالعه نانولوله‌های کربنی به عنوان محفظه‌های نگه‌دارنده نانومتری در کاربردهای خودترمیمی استفاده شود. نتایج نشان می‌دهند، نانولوله‌های کربنی می‌توانند افزون بر ایفای نقش تقویت‌کننده و افزایش خواص ماتریس‌های پلیمری، به عنوان نگه‌دارنده‌های عامل ترمیم عمل کنند. در این مطالعه رفتار حرکتی مولکول‌های آلی ذخیره شده درون نانولوله‌های کربنی که در حین خروج از ترک ایجاد شده در دیواره نانولوله‌ها، بررسی شده است. مقدار مولکول‌های آلی خارج شده از ترک به ابعاد ترک به وجود آمده روی دیواره نانولوله بستگی دارد [۱۵].

همچنین، رویکرد نظری به نسبت جدیدی نیز برای توسعه نانوکامپوزیت‌های محتوی مواد آلی معدنی پیشنهاد شده است [۱۶]. این نانوکامپوزیت‌ها دارای ساختارهای سلسله‌مراتبی شبیه صدف مروارید (nacre-like hierarchical structures) هستند که در آن‌ها نانوذرات موجب ایجاد خاصیت خودترمیمی در ماده می‌شوند. شایان توجه است، این مطالعه نظری براساس خودگردایش کوپلیمرهای قطعه‌ای و نانوذرات پیوندخورده با پلیمر قرار گرفته در بین صفحات موازی آن‌ها، انجام یافته است. نحوه آرایش این ساختار در شکل ۵ نشان داده شده است. این پژوهش به طور موفقیت‌آمیز تشکیل نانوکامپوزیت‌های الهام گرفته از صدف مروارید را تشریح می‌کند که مطابق آن اجزای مختلف دارای اتصالات پل‌شکل نانومقیاس می‌توانند در ساختارهای سلسله‌مراتبی قرار گیرند. این پل‌ها صفحات همسایه را به یکدیگر متصل کرده و



شکل ۵- نمایی از ساختار میکرو-نانو سلسله‌مراتبی صدف. پل‌های معدنی در میان لایه‌های آلی قرار گرفته و پلاکت‌های غیرآلی همسایه را به یکدیگر متصل می‌سازند [۱۶].

نانولوله‌های کربنی انتخاب بالقوه‌ای برای توسعه مواد خودترمیم بر مبنای این رویکرد به دلیل خواص مکانیکی فوق‌العاده در مقایسه با سایر ذرات، هستند [۱].

در راهکار هم‌رسوبی، میکروکپسول‌های محتوی بازدارنده‌ها در ماتریس‌های پلیمری جاگذاری می‌شوند. این کپسول‌ها می‌توانند به همراه یون‌های فلزی مانند Cu^{+2} و Zn^{+2} برای ایجاد پوشش‌های فلزی کامپوزیتی نیز رسوب‌دهی شوند. در شرایط تشکیل ترک در لایه کامپوزیتی، محتویات کپسول را می‌توان به منظور ترمیم ترک، رها ساخت [۱۳].

سازوکارهای ترمیم در نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری

مطالعات انجام‌پذیرفته درباره راهبردها و سازوکارهای ترمیم در نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری مشتمل بر پژوهش‌های نظری و تجربی مختلف است. در ادامه سعی می‌شود تا حد ممکن این مطالعات به همراه مهم‌ترین نانوکامپوزیت‌های دارای قابلیت ترمیم و سازوکارهای مرتبط با آن‌ها ارزیابی شوند.

مطالعات نظری

مدل‌سازی نظری و استفاده از ابزارهای طراحی محاسباتی اطلاعات مهمی را درباره فرایند خودترمیمی پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری فراهم می‌سازد. با وجود این، استفاده از این روش‌ها در مطالعه خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم به‌ندرت انجام پذیرفته است. در سال‌های اخیر، برخی از پژوهشگران شبیه‌سازی رایانه‌ای را برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای نانوذرات استفاده کرده‌اند [۱۴]. به‌طور کلی، شبیه‌سازی‌های رایانه‌ای به منظور صحت‌گذاری بر وجود نانوذرات در ترک‌های نانومقیاس انجام می‌پذیرند. به دلیل تجمع موضعی نانوذرات در ترک، ترمیم نواحی آسیب‌دیده با توجه به ایجاد نواحی شبیه وصله (patch) تسهیل می‌شود. شبیه‌سازی‌های میکرومکانیکی متفاوت برای بررسی خواص نانوکامپوزیت‌ها در شرایط مختلف استفاده می‌شوند. این شرایط برای ماده نانوکامپوزیتی شامل حالت‌های ترمیم، بدون آسیب و آسیب‌دیده است. این مطالعه نشان می‌دهد، خواص مکانیکی مختلف نانوکامپوزیت‌های ترمیم‌شده در مقایسه با حالت بدون آسیب می‌تواند ۷۵٪ تا ۱۰۰٪ بازیابی شود [۱۴].

Blazes و همکاران مدل‌سازی مواد خودترمیم را مطابق روش‌های محاسباتی مختلف و بر مبنای طراحی گلول‌های سفید مصنوعی انجام دادند [۱۵]. این گلول‌های سفید می‌توانند به فرایند خودترمیمی نانوکامپوزیت‌های پلیمری مورد مطالعه، کمک کنند.

پلیمری منجر شده است. با این حال، خودترمیمی در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پلیمری گزارش شده است که به تازگی به دلیل خواص ذاتی هیدروژل‌ها به طور عمده روند فرایند خودترمیمی را آسان می‌کنند. در ادامه سازوکارهای خودترمیمی در هیدروژل‌های دارای خاک رس، نانوذرات طلا و نانومواد کربنی بررسی می‌شوند.

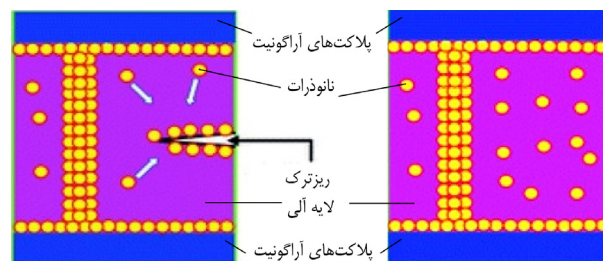
هیدروژل‌های حاوی نانوذرات خاک رس

Wei و همکاران مطالعات دقیقی درباره سازوکارهای خودترمیمی در ژل‌های مختلف شامل هیدروژل‌ها انجام داده‌اند [۴]. Haraguchi و همکاران [۱۷] نیز خودترمیمی در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی را مطالعه کرده‌اند. نوع جدیدی از هیدروژل با عنوان هیدروژل نانوکامپوزیتی همراه با ماده آلی (پلیمر-غیرمعدنی (خاک رس) با خاصیت خودترمیمی تهیه و خواص آن بررسی شده است. نانوکامپوزیت‌های هیدروژل با پلیمرشدن رادیکال آزاد در سامانه آب ایجاد می‌شوند که در آن نانوذرات خاک رس معدنی به عنوان اتصال‌دهنده‌های عرضی عمل می‌کنند. مراحل ساخت بسیار ساده است. بدین معنی که محلول پایه آبی که از راه حل کردن پیش‌ماده‌ها در آب تهیه شده است، فقط در دمای محیط و بدون هم‌زدن نگهداری می‌شود تا ساختار شبکه‌ای منحصربه‌فردی از پلیمر-خاک رس ایجاد شود. نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی هیچ یک از معایب هیدروژل‌های معمولی پلیمری با اتصال عرضی نظیر شکستگی مکانیکی، ساختار ناهمگن، تورم اندک و حساسیت کم نسبت به گرما را ندارند.

هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی شامل ساختار شبکه‌ای منحصر به فرد خاک رس مشتمل بر پلی‌دی‌متیل‌آکریل‌آمید (PDMA) و پلی‌ایزوپروپیل‌آکریل‌آمید (PDNIPA) هستند. این هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به شکل ژل‌های D-NCn یا N-NCn نام‌گذاری می‌شوند. این نام‌گذاری براساس نوع پلیمر (D برای PDMAA و N برای PNIDA) و همچنین غلظت خاک رس استفاده شده ($C_{\text{clay}} = n \times 10^{-2} \text{ mol/L-H}_2\text{O}$) انجام می‌پذیرد. نشان داده شده است، خودترمیمی نواحی آسیب‌دیده در ژل D-NC3 صرف‌نظر از اندازه آسیب‌ها به طور کامل پس از ۴۸ h در ۳۷°C انجام می‌پذیرد [۱۷]. قابلیت خودترمیمی ژل‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان به ساختار شبکه پلیمر-خاک رس خاص آن‌ها مرتبط دانست. در این شبکه:

- ۱- پلاکت‌های ورقه‌ای رس معدنی به طور یکنواخت در محیط آبی توزیع شده‌اند،

- ۲- صفحات رس مجاور با تعدادی از زنجیرهای پلیمری انعطاف‌پذیر به هم متصل شده‌اند،



(ب)

(الف)

شکل ۶- طرح‌واره‌ای از عملکرد خودترمیمی: (الف) ایجاد ترک در لایه آلی و مهاجرت نانوذرات پراکنده شده در فاز نرم آلی و (ب) ترمیم آسیب با مهاجرت به سمت سطوح ترک [۱۶].

به طور موثر پیوندهای پلیمری درشت مولکول آلی را برای به وجود آوردن خاصیت خودترمیمی در ماده ایجاد می‌کنند. شکل ۶ نمایی از عملکرد سامانه خودترمیم را با این سازوکار نشان می‌دهد. در این شکل به وضوح آشکار است که نانوذرات در مقادیر مشخص به سطوح پلاکت‌ها مهاجرت می‌کنند. این ذرات افزون بر شرکت در تشکیل اتصالات غیرآلی (معدنی) به فواصل لایه‌های بین فازهای پلاکت آلی-معدنی انتقال می‌یابند [۱۶]. پل‌های نانومتری می‌توانند عملاً از پلیمر درشت مولکول آلی با کاهش درخور توجه تنش آن، محافظت به عمل آورند. جالب توجه‌تر اینکه نانوذرات پیوندخورده می‌توانند نسبت به تخریب مکانیکی واکنش دهند و به سمت سطوح ریزترک‌های موجود نقل مکان کرده و تجمع یابند. این موضوع موجب ایجاد خاصیت خودترمیمی در پلیمر مدنظر می‌شود. دلیل نقل مکان نانوذرات در این نوع کامپوزیت‌ها را می‌توان به برهم‌کنش آنتالپایی دافعه بین نانوذرات و کوپلیمر قطعه‌ای نسبت داد.

کوپلیمرها به جذب نانوذرات به سمت سطوح خنثی در پلاکت‌ها نیز تمایل دارند که موجب افزایش آنتروپی صورت‌بندی (conformational entropy) می‌شود. هنگامی که ریزترکی در نانوکامپوزیت به دلیل اعمال نیرو ایجاد می‌شود، نانوذرات پخش شده در فاز آلی می‌توانند به تخریب مکانیکی واکنش نشان دهند، در سطوح ریزترک‌ها به دلیل برهم‌کنش دافعه نانوذره-کوپلیمر تجمع یابند و مقاومت کافی در برابر رشد ترک ایجاد کنند [۱۶].

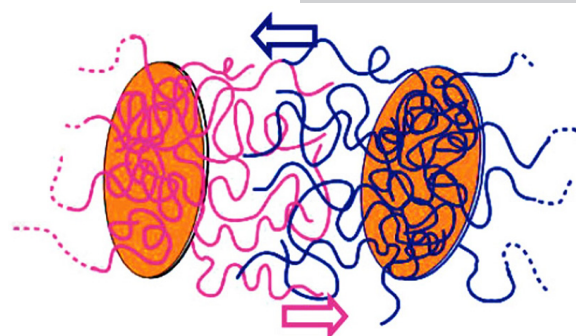
بررسی سازوکار خودترمیمی در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری متورم در آب هستند که دارای قابلیت آبی-محلول‌آبی بوده و می‌توانند ۱۰٪ تا ۲۰٪ تا هزار برابر نسبت به وزن خشک اولیه خود آب جذب کنند. نیازهای در حال گسترش در زمینه‌هایی همانند پزشکی، زیست‌پزشکی و داروها، به توسعه هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های نانوکامپوزیت

خاک رس از طول زنجیر میان نقاط پیوند عرضی در ژل‌های مرسوم بیشتر است.

در سطح تازه برش‌خورده‌ای از ژل نانوکامپوزیتی، تعدادی از زنجیرها از یک طرف به یک صفحه رس پیوند خورده‌اند (شکل ۷). این موضوع عموماً به دلیل جدا شدن زنجیرهای پیوند عرضی از سطح رس رخ می‌دهد، زیرا استحکام پیوند هیدروژنی کمتر از پیوند کووالانسی است. با اتصال مجدد دو صفحه برش‌خورده، زنجیرهای پیوند خورده در دو سطح در یکدیگر نفوذ می‌کنند و با پلاکت‌های خاک رس مجاور از راه پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش می‌یابند. در نتیجه، ایجاد پیوندهای عرضی جدید در طول فصل مشترک موجب اتصال مجدد سطوح برش‌خورده و آسیب‌دیده می‌شود. بنابراین، سازوکار خودترمیمی در ژل‌های نانوکامپوزیتی از راه بازسازی شبکه در فصل مشترک به دلیل نفوذ متقابل زنجیرهای پیوند خورده بلند و برهم‌کنش آن‌ها با خاک رس ایجاد می‌شود [۱۷].

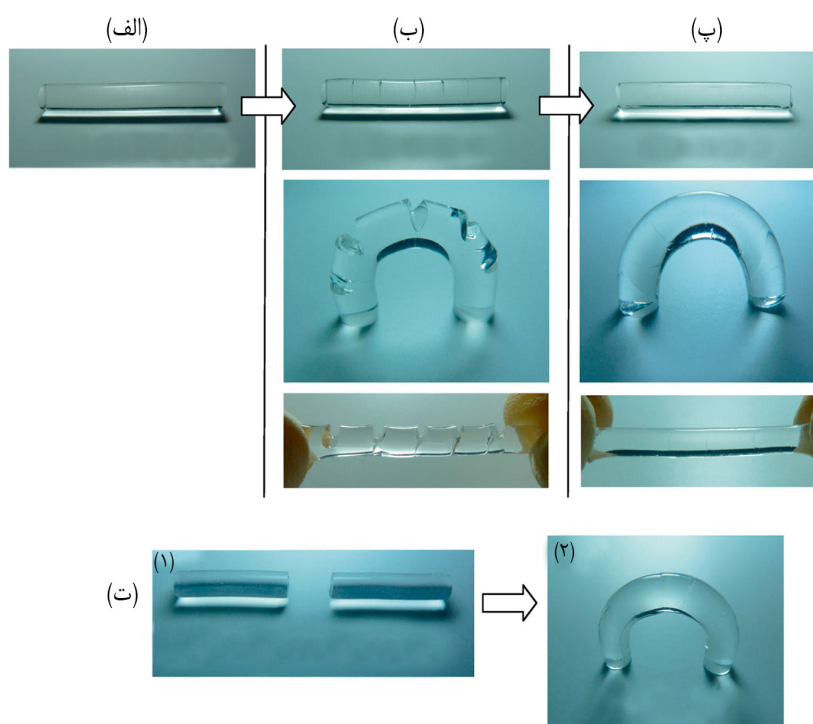
همه نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی D-NCn و N-NCn به شکل کاملاً شفاف بوده و از نظر مکانیکی چقرمه هستند. همچنین، امکان ایجاد تغییر شکل‌های زیاد به صورت خمش، فشار و تغییر طول



شکل ۷- نمایشی از سطح خارجی دو سطح یک ژل نانوکامپوزیتی شامل ساختار شبکه‌ای آلی (پلیمر)-معدنی (خاک رس) که از هم جدا شده‌اند [۱۷].

۳- برهم‌کنش پلیمر و خاک رس به پیوندهای غیرکووالانسی (پیوند هیدروژنی) نسبت داده می‌شود. همچنین در سطح خاک رس، زنجیرهای پلیمری در لایه‌های با ضخامت حدود ۱ nm متراکم شده‌اند. تعدادی از زنجیرهای پلیمری با پلاکت خاک رس برهم‌کنش دارند و هر زنجیر پلیمری ممکن است در چند نقطه به سطح خاک رس متصل باشد و

۴- فاصله میانگین بین پیوندها یا طول متوسط زنجیر بین صفحات



شکل ۸- خودترمیمی در ژل‌های D-NC3 دارای آسیب مکانیکی نانوکامپوزیتی: (الف) ژل اولیه، (ب) ژل آسیب‌دیده (چند برش چاقو)، (پ) ژل ترمیم‌شده با در تماس نگه داشتن سطوح برش‌خورده در دمای 37°C به مدت ۴۸ h، (ت) خودترمیمی ژل‌های جدا شده (۱) دو قسمت از ژل برش‌خورده و (۲) ژل خودمتصل با در تماس نگه داشتن سطح مقطع‌ها در دمای 37°C به مدت ۱۰۰ h در محفظه بسته بدون هیچ گونه عامل ترمیم‌دهنده [۱۷].

در نانوکامپوزیت‌های پلیمری هیدروژل استفاده کرده‌اند. در پژوهشی نانوکامپوزیت‌های چندلایه میکروژل خودترمیم تقویت‌شده با نانوذرات طلا تهیه شده است. متوسط قطر نانوذرات استفاده شده 13 nm بود. این هیدروژل‌ها با استفاده از روش لایه‌لایه با مرکزگریزی روی زیرلایه الاستومری از جنس پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) ایجاد شدند. نانوذرات طلا به لایه‌های هیدروژل متورم با استفاده از روش غوطه‌وری افزوده شدند. مقدار طلا در لایه‌های مختلف با ایجاد تغییر در غلظت ایجاد شد. مشخص شده است، با افزودن نانوذرات طلا، مقاومت کرنشی لایه‌ها و همچنین ساختار اولیه پس از چرخه‌های تکرارشونده تخریب-ترمیم مجدد تفاوت آشکاری می‌یابد. طبق این مطالعه مشخص شده است، آسیب‌ها در لایه‌های محتوی نانوذرات طلا نسبت به فیلم‌های هیدروژل بدون طلا در شرایط یکسان کاهش درخور توجهی نشان می‌دهند. این فیلم‌ها در حالت عادی تا حدی شکننده هستند. نشان داده شده است، ترک و چروکیدگی که در جهت عمود بر راستای اعمال نیرو در آن‌ها ایجاد می‌شود با آبدار شدن مجدد ترمیم می‌شود. ایجاد قابلیت خودترمیمی حین آبدار شدن با ساختار سه‌بعدی متصل به هم کولمبی در فیلم میکروژل، ارتباط می‌یابد. حین اعمال کرنش، پیوندهای یونی فداشونده گسیخته می‌شوند. این موضوع موجب جدایش موضعی بار در محل آسیب می‌شود.

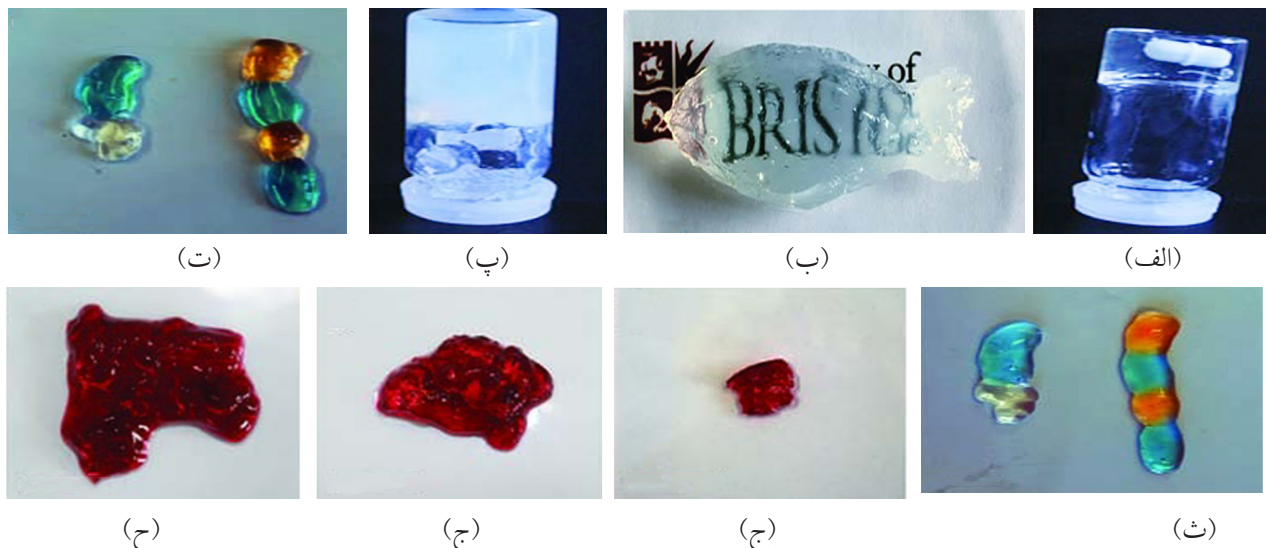
در این نوع ژل‌ها وجود دارد. این تغییرات در شکل ۸ به‌وضوح دیده می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، آسیب مکانیکی نظیر برش با چاقو در هیدروژل‌های NC به‌طور خودبه‌خود با نگه‌داشتن صفحات آسیب‌دیده در دمای کم و سپس با افزایش دما، ترمیم شده است، همچنین، آسیب‌های مکانیکی با قراردادن سطوح برش‌خورده در مجاورت یکدیگر کاملاً ترمیم شده‌اند (شکل‌های ۸-پ و ت) [۱۷].

همچنین، خاک رس اصلاح‌شده می‌تواند به‌عنوان تقویت‌کننده در سایر زمینه‌های پلیمری برای کاربردهای خودترمیمی استفاده شود. به‌عنوان مثال، Martin و همکاران نانوکامپوزیت هیدروژل پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)-نانوخاک رس اصلاح‌شده را با خواص خودترمیمی تهیه کرده‌اند [۱۸]. شکل ۹ تصاویری از هیدروژل‌های پلیمری نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد.

افزون بر این، به‌تازگی پژوهشگران [۱۹] نانوبلورهای سلولوز یک‌بعدی و لایه‌های دوبعدی خاک‌رس معدنی را به‌عنوان جزء مهمی در تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی کلونیدی با قابلیت خودگردایش استفاده کرده‌اند.

هیدروژل‌های دارای نانوذرات طلا

پژوهشگران افزون بر خاک‌رس اصلاح‌شده از نانوذرات طلا



شکل ۹- تصاویر نوری از نانوکامپوزیت: (الف) PVP-خاک رس اصلاح‌شده با ۲۰ و ۵٪ وزنی و (ب) قالب‌گیری شده درون محفظه شفاف، نوار مقیاس 1 cm ، (پ) هیدروژل PVP-خاک رس اصلاح‌شده -ایوپروفن با ۲۰، ۵ و ۱٪ وزنی، (پ و ت) خودچسبندگی بخش‌های تازه برش‌خورده هیدروژل نانوکامپوزیتی PVP-خاک رس اصلاح‌شده: (پ) بلافاصله پس از تماس و (ت) پس از ۳ h، نوار مقیاس 1 cm . ۱. مولکول‌های رنگی (متیلن آبی و نارنجی-۲) در قسمت‌های ترمیم‌شده قرار گرفته‌اند. رفتار تورمی PVP-خاک رس اصلاح‌شده پس از شناور شدن نمونه خشک در آب با گذشت (ج) ۰ h، (چ) ۲۴ h و (ح) ۷۲ h [۱۸].

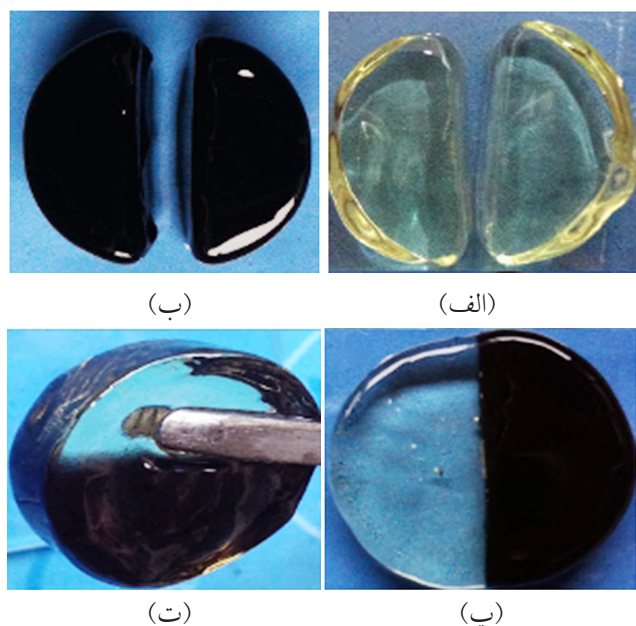
پلیمری با پیوند عرضی شیمیایی برگشت‌ناپذیر است. ژل‌هایی دارای قابلیت کامل بازیابی و خودترمیمی هستند که زنجیرهای پلیمری آن‌ها دارای پیوند عرضی از نوع فیزیکی باشند. شبیه ژل‌های نانوکامپوزیتی، خودترمیمی ژل‌های نانوکامپوزیتی محتوی گرافن اکسید ناشی از نفوذ متقابل زنجیرهای پلیمری بلند در فصل مشترک دو بخش آسیب‌دیده ژل و برهم‌کنش آن‌ها با یکدیگر و با صفحات گرافن اکسید و ایجاد پیوند هیدروژنی است که موجب بازسازی شبکه گرافن-پلیمر و ایجاد قابلیت خودترمیمی می‌شود [۲۱].

می‌توان نتیجه گرفت، روش یادشده رویکرد جدیدی را برای تهیه مواد هوشمند با کاربردهای چندمنظوره فراهم می‌سازد. همچنین در پژوهش دیگری، ژل‌های نانوکامپوزیتی خودترمیم با استفاده از پلیمرهای فنیل بورونات-دی‌ال با پیوند عرضی محتوی نانولوله‌های کربنی عامل‌دارشده تک‌دیواره (f-SWCNTs) مطالعه و بررسی شده‌اند [۲۲]. ایجاد پیوند عرضی مخلوطی از نانولوله‌های عامل‌دارشده تک‌دیواره و پلیمر محتوی دی‌ال با پلیمر حاوی فنیل بورونیک اسید به‌منظور سنتز نانوکامپوزیت‌های ژل-نانولوله

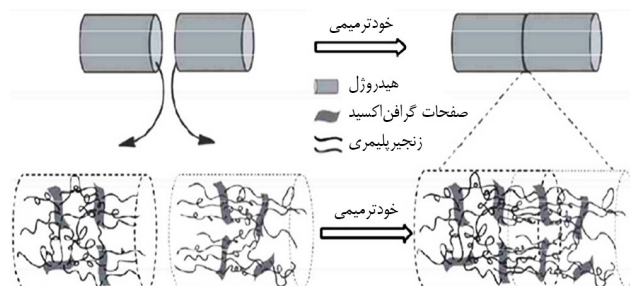
در زمان آبدارشدن مجدد، ناحیه پلی‌الکترولیت با بار مخالف، امکان لازم برای آرایش مجدد پلی‌پلکس‌های خنثای موضعی را فراهم می‌آورد و فیلم ترمیم می‌شود. نانوذرات طلا در فیلم‌های یادشده می‌توانند نقش پرکننده را ایفا کنند که موجب تغییر در سازوکار رشد ترک می‌شود. این نانوذرات چقرمگی ماده پلیمری را از طریق ممانعت رشد ترک یا انحراف مسیر حرکت آن بهبود می‌بخشند. همچنین، می‌توانند در جوانه‌زنی ترک‌ها ایفای نقش کنند که اغلب از حفره‌ها و عیب‌ها آغاز می‌شوند. برای مواد با ساختار میکرونی-نانویی که در این فیلم‌ها مدنظر است، حفره‌ها در بین میکروژل‌ها می‌توانند نواحی آغازگر ترک باشند. پلیمرهای کاتیونی جذب‌شده در سطح میکروژل‌ها نیز می‌توانند موجب چگالی بار مثبت بیشتر در بین آن‌ها شوند. نانوذرات طلا که در این نواحی با بار مثبت بیشتر قرار گرفته‌اند می‌توانند ساختاری با فشردگی کلی افزون‌تر یا با عیب‌های کمتر ایجاد کنند که در آن ترک‌ها قابلیت جوانه‌زنی کمتری دارند [۲۰].

هیدروژل‌های حاوی نانومواد کربنی

افزون بر نانوذرات خاک رس و طلا، نانولوله‌های کربنی و گرافن اکسید نیز در تولید هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به‌کار گرفته می‌شوند [۲۱-۲۳]. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی دارای گرافن اکسید در کاربردهای پزشکی بسیار استفاده می‌شوند [۲۱]. این ژل‌ها در دمای 45°C با استفاده از کربن پراکسید ساخته شده و سپس عملکرد خودترمیمی آن‌ها مطالعه شده‌است. نشان داده شده‌است، زمانی که سطح این هیدروژل‌ها دچار آسیب برشی می‌شود، در دمای معمولی یا حتی در دمای کمتر یا بیشتر از آن، در بازه زمانی کوتاهی ترمیم می‌شوند. شکل ۱۰ سازوکار خودترمیمی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی محتوی گرافن اکسید را نشان می‌دهد. هنگامی که نمونه ژل برش می‌خورد، پیوندهای عرضی شیمیایی و فیزیکی، آسیب‌دیده و تخریب می‌شوند. شکست زنجیرهای



شکل ۱۱- خواص خودترمیمی ژل‌های هیبریدی: (الف) ژل اصلی ترک‌خورده، (ب) ژل هیبریدی ترک‌خورده (دارای ۰/۰۶٪ وزنی f-SWCNTs)، (پ) کنار هم قراردادن ژل دورنگ با کنار یکدیگر قراردادن ساده دونیمه (الف) و (ب) در محفظه اصلی برای ۳۰ min بدون دخالت هیچ عامل خارجی در دمای محیط، (ت) کنار هم قراردادن ژل‌های دورنگ به‌وسیله گیره؛ ژل‌ها به‌طور کامل با یکدیگر ادغام شده‌اند [۲۲].



شکل ۱۰- سازوکار خودترمیمی در هیدروژل‌های کامپوزیتی حاوی گرافن اکسید [۲۱].

پلیمری حافظه شکلی در دمای معمولی با استفاده از آزمون خراش بررسی شده است. ترمیم خراش‌های ایجادشده در پلیمرهای حافظه شکلی برپایه اپوکسی، در اثر افزودن مقادیر بسیار ناچیز گرافن نانولایه‌ای و گرمادهی در 90°C مشاهده شد. این در حالی است که خراش‌ها در پلیمر اپوکسی بدون وجود گرافن قابل مشاهده هستند. افزایش درخور توجه مقاومت به خراش (قابلیت ترمیم گرمایی) در مواد کامپوزیتی محتوی گرافن نانولایه‌ای را می‌توان با استحکام شکست صفحه‌ای فوق‌العاده در صفحات مجزای گرافن مرتبط دانست. نقش مهم‌تر گرافن در ایجاد قابلیت بازیابی گرمایی مربوط به سازوکار متوقف‌ساختن رشد ترک در این نوع کامپوزیت‌هاست. برهم‌کنش ضعیف بین لایه‌ای در گرافن موجب می‌شود تا لایه‌ها بتوانند به‌آسانی حرکت کنند. این حرکت بین‌لایه‌ای موجب مصرف انرژی می‌شود و جوانه‌زنی و رشد ترک را متوقف می‌سازد که ایجاد قابلیت ترمیم و بازیابی را به همراه دارد [۲۴].

به‌طور کلی، به‌منظور دستیابی به ماده پلیمری جامد با استحکام کافی درصد حجمی زیادی از پرکننده‌ها لازم است. در این صورت، چگالی پیوندهای هیدروژنی دینامیک به‌طور شایان توجهی کاهش می‌یابد. در نتیجه، حرکت زنجیرهای پلیمری که متاثر از پیوندهای هیدروژنی است، محدود می‌شود. این موضوع به کاهش سرعت بازیابی خواص مکانیکی در مواد با قابلیت خودترمیمی منجر می‌شود (حدود ۱ day). بنابراین، ساخت ماده‌ای که به‌طور هم‌زمان دارای خواص مکانیکی مناسب و قابلیت بازیابی سریع باشد، بسیار مهم است. بدین منظور پژوهشگران ماده نانوکامپوزیتی کشسانی (الاستومر) را با قابلیت خودترمیمی سریع در دمای معمولی با تلفیقی از مشخصات منحصر به‌فرد پیوندهای هیدروژنی پلیمر و گرافن اکسید (به‌عنوان پرکننده و عامل ایجاد پیوند عرضی) تهیه و مطالعه کردند. وجود گرافن اکسید موجب بهبود استحکام مکانیکی کامپوزیت می‌شود. در حالی که شبکه پیوند هیدروژنی در زنجیرهای پلیمری می‌تواند موجب ایجاد قابلیت ترمیم شود. مزیت استفاده از گرافن اکسید به‌جای سایر عوامل ایجاد پیوند عرضی این است که تنها مقادیر کمی از آن به‌دلیل وجود مکان‌های واکنش مضاعف و همچنین استحکام مکانیکی زیاد، برای دستیابی به بهبود درخور توجه خواص مکانیکی کامپوزیت کافی است. در نتیجه، چگالی مکان‌های پیوند هیدروژنی در دسترس که برای ایجاد قابلیت خودترمیمی بسیار مهم هستند در اثر وجود گرافن اکسید، کاهش نمی‌یابد. مشاهده شده است، تنها با افزودن کمتر از ۲٪ وزنی گرافن اکسید، ماده الاستومر با خواص مکانیکی شبیه لاستیک‌های معمولی به‌دست می‌آید که دارای سرعت ترمیم زیاد در دمای معمولی است.

عامل‌دارشده تک‌جداره انجام پذیرفت. این ژل‌ها می‌توانند در اثر افزودن باز به محلول پلیمر اولیه یا افزودن اسید به حالت ژل تبدیل شوند. تبدیل سل‌ژل به‌طور عمده با کمک فرایندهای شکل‌گیری گسست پیوندهنده فنیل‌بورونات رخ می‌دهد که به‌وسیله تغییر در pH محلول آغاز می‌شود. نانولوله‌های کربنی نقش تقویت‌کننده را برعهده دارند و موجب بهبود خواص گرمایی، الکتریکی و مکانیکی هیدروژل نانوکامپوزیتی حاصل می‌شوند. همچنین، عامل‌دارکردن نانولوله‌های تک‌جداره توزیع یکنواخت‌تر آن‌ها را در پی دارد. بازده بهبود در تمام نمونه‌های ژل ترمیم‌شده برابر ۶۲٪ است. آزمون خودترمیمی ژل‌های سنتز شده در دمای محیط نشان داد، ترمیم در مدت‌زمان ۳۰ min بدون دخالت هیچ‌گونه محرک خارجی انجام می‌پذیرد. شکل ۱۱ رفتار خودترمیمی این نوع از ژل‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد.

این رفتار خودترمیمی می‌تواند با تشکیل پیوند فنیل‌بورات استر در ارتباط باشد. گروه‌های دی‌ال آزاد در ماده BHPA و نانولوله‌های کربن تک‌جداره عامل‌دار و نیز گروه‌های آزاد بورونیک اسید در پلی (VPB-co-DMA) همچنان در شبکه ژل تشکیل شده وجود دارند. بنابراین، قطعات پلیمری مجزا که شامل گروه‌های آزاد بورونیک اسید و دی‌ال هستند می‌توانند در یکدیگر نفوذ کرده و فصل مشترک دو صفحه برش‌خورده را به یکدیگر متصل سازند و پیوندهای فنیل‌بورات استر را دوباره تشکیل دهند [۲۲].

بررسی سازوکار خودترمیمی در کامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانومواد کربنی

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوساختارهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی و گرافن به‌عنوان یکی از اجزای مهم نانوکامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم به‌سرعت در حال گسترش است. مزایای اصلی این نانومواد شامل نسبت سطح به حجم زیاد، خواص منحصر به‌فرد گرمایی، نوری، مکانیکی و الکتریکی است. ویژگی‌های ساختاری مواد بر پایه کربن آن‌ها را به سوی برهم‌کنش با ماتریس پلیمری از راه پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی سوق می‌دهد [۲۷-۲۴].

کامپوزیت‌های حاوی گرافن

نانوکامپوزیت‌های پلیمر حافظه شکلی (shape memory polymer, SMP) بر پایه گرافن تهیه و خواص خودترمیمی آن‌ها مطالعه شده است [۲۴]. کامپوزیت‌های پلیمر حافظه شکلی پایه اپوکسی با استفاده از گرافن نانولایه‌ای (NLG) در مقادیر مختلف (۰/۰۲۵٪ و ۰/۱۲۵٪) تهیه شده‌اند. بازده ترمیم نمونه‌های کامپوزیت‌های

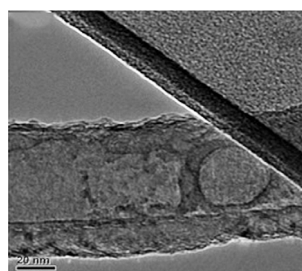
در دمایی بیش از دمای شیشه‌ای شدن انجام می‌شوند. آزمون‌ها نشان می‌دهند، وجود نانولوله‌های کربنی باعث افزایش سرعت بازیابی در پلیمرهای با قابلیت حافظه شکلی می‌شود. نانولوله‌های کربنی به دو دلیل عمده در این نوع نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. اول اینکه نانولوله‌های کربنی می‌توانند موجب ارتقای استحکام، سفتی و افزایش سرعت بازیابی پلیمرهای دارای حافظه شکلی شوند. این موضوع هنگامی که دما بیشتر از دمای شیشه‌ای شدن باشد، بسیار دارای اهمیت است و می‌تواند از تضعیف خواص جلوگیری کند. دوم اینکه نانولوله‌های کربنی به دلیل رسانندگی گرمایی و الکتریکی زیاد می‌توانند هنگامی که در ماتریس پلیمری قرار می‌گیرند به عنوان واسطه به منظور گرمادهی و رهاسازی تغییرات فاز با نور زیرقرمز و اعمال جریان الکتریکی، عمل کنند [۲۶].

نشان داده شده است، نانولوله‌های کربنی می‌توانند به عنوان محل ذخیره عوامل ترمیم و رهاساز آن‌ها در کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری با قابلیت خودترمیمی استفاده شوند. به عنوان مثال، مونومرهای خودترمیم شامل دی‌سیکلوپنتادیان (DCPD) و ایزوفرون دی‌ایزوسیانات می‌توانند درون نانولوله‌ها میان‌لایه‌ای شوند. میان‌لایه‌ای شدن مونومرهای مایع در نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش نفوذ خودپیوسته (self-sustained) صورت می‌پذیرد. براساس این روش، نانولوله‌های کربنی خالی در فشار و دمای محیط با محلول رقیق یا نیمه‌رقیق از ماده حل‌شونده (مثل دی‌سیکلوپنتادیان (DCPD) و ایزوفرون دی‌ایزوسیانات) مخلوط می‌شود که قرار است درون نانولوله‌ها میان‌لایه‌ای شود. نفوذ عامل حل‌شونده طبق قانون نفوذ فیک (Fickian diffusion) به سرعت، نفوذ غلظت ماده حل‌شونده در نانولوله و محیط اطراف را به تعادل می‌رساند. در ادامه، میان‌لایه‌ای شدن ماده درون نانولوله به دلیل عدم وجود تغییرات غلظت، متوقف می‌شود. به هر حال، هنگامی که محلول با نانولوله‌ها باقی می‌ماند تا تبخیر شود، غلظت ماده

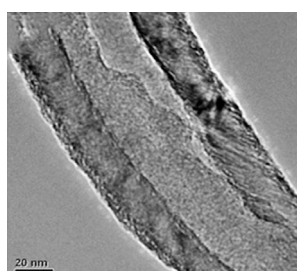
کامپوزیت حاصل دارای قابلیت ترمیم خودبه‌خود بوده و می‌تواند خواص مکانیکی اولیه خود را تا ۵۰٪ در زمان حدود ۱ min و تا ۱۰۰٪ طی حدود ۱ h بدون استفاده از هرگونه محرک خارجی (مثل نور و گرما)، عامل ترمیم، نرم‌کننده و حلال بازیابی کند [۲۵].

کامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربنی

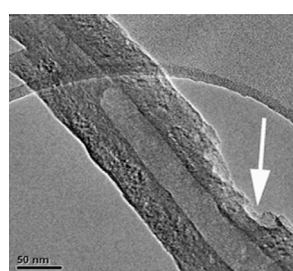
نانولوله‌های کربنی می‌توانند موجب ایجاد یا ارتقای قابلیت خودترمیمی در پلیمرها شوند. گروهی از این پلیمرها شامل پلیمرهای حافظه‌دارند که برای تهیه اسفنج‌های خودترمیم استفاده می‌شوند. قابلیت خودترمیمی در اسفنج‌های هوشمند تحت اعمال بارهای ضربه‌ای چندگانه مطالعه شده است. اسفنج‌های ترکیبی بر مبنای پلیمر حافظه‌دار در ساخت صفحات ساندویچی کامپوزیت با هسته اسفنجی با استفاده از روش قالب‌گیری نفوذی رزین به کمک خلأ (vacuum assisted resin infusion molding) استفاده شدند. مواد به کار رفته شامل پلی‌استر حافظه‌دار، نانولوله‌های کربنی چنددیواره و میکروبالن‌های شیشه‌ای، هستند. چرخه‌های ترمیم در هفت مرتبه برای صفحات ساندویچی مختلف بررسی شد. آسیب ضربه و نیز روند بهبودی پس از هر ضربه در دمای معمولی مشخص شده و چرخه ترمیم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و آزمون فشار پس از ضربه (CAI) بررسی شد. نتایج نشان داد، آسیب‌های ایجادشده در اسفنج ترمیم‌پذیر هستند. نیروی محرکه برای بازیابی شکل، آنتروپی موضعی قسمت‌های مختلف مولکول به صورت جنبش گرمایی میکروبراونی است. از نظر ترمودینامیکی، بخش‌های مختلف مولکول تغییراتی را از وضعیت موقت و منظم به وضعیت تصادفی و پیچیده طی فرایند یادآوری شکل، تجربه می‌کنند. از آنجا که این فرایند همراه با افزایش آنتروپی است، فرایندی خودبه‌خود است. برای ایجاد پلیمری با قابلیت حافظه شکلی معمولاً ماده باید تحت ۴ چرخه گرمای مکانیکی قرار گیرد که برخی از آن‌ها



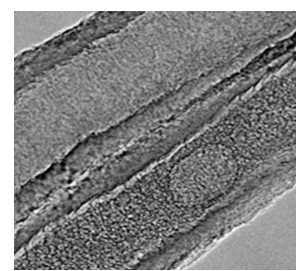
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل ۱۲- تصویر TEM از ورود مواد خودترمیم به درون نانولوله‌های کربنی: (الف و ب) DCPD و (پ و ت) ایزوفرون دی‌ایزوسیانات. پیکان در قسمت ب شکست در بخشی از دیواره نانولوله را نشان می‌دهد [۲۷].

سازوکار خودترمیمی در کامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانوذرات طلا

از نانوذرات طلا می‌توان در نانو پوشش‌های پلیمری خودترمیم استفاده کرد که در ایجاد ممانعت از خوردگی نقش دارند. نمونه‌ای از این پوشش‌ها، متشکل از ماتریسی از پلیمرهای رساناست که درون آن نانوذرات میکروکپسول‌دار با ساختار هسته‌پوسته جای‌گذاری شده‌اند. نانوذره می‌تواند شامل پوسته پلی‌آنیلین (PAN) حساس به اکسایش کاهش و عامل ترمیم در هسته باشد که با فرایند مینی‌مولسیون سنتز شده‌اند. این کپسول‌ها در اثر محرک اکسایش کاهش که با شروع فرایند خوردگی ایجاد می‌شوند، عامل ترمیم را رها می‌سازند. از نانوذرات طلا برای پوشاندن سطح کپسول‌ها با هدف بی‌اثر کردن امکان ناهم‌ترازی سطح فرمی (Fermi-level misalignment) و جلوگیری از تماس مستقیم بین فلز و پلیمر رسانا استفاده می‌شود. این عمل موجب ایجاد تماس الکتریکی پایدار و بهبود عملکرد این نوع از پوشش‌های خودترمیم مقاوم در برابر خوردگی می‌شود [۲۹].

سازوکار خودترمیمی در کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری حاوی نانوذرات نقره

سازوکار خودترمیمی برای نانوذرات نقره براساس نقل‌وانتقال نانوذرات و تجمع آن‌ها در محل ترک است. ضمن اینکه با توجه به خواص ضدباکتری نقره می‌توان از آن در زیست‌پلیمرها استفاده کرد. در این راستا، پژوهشگران موفق به ساخت نانو کامپوزیت پلی‌استیرن سولفونات-نقره شدند که قابلیت کاهش خودبه‌خود یون‌های نقره به نانوذرات نقره را در مدت حدود ۱ ماه دارد. مطالعه نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی تشکیل نانوذرات و همچنین انتقال و مهاجرت آن‌ها به سمت ترک‌ها را با گذشت زمان تایید می‌کند. این موضوع نشانگر وقوع فرایند خودترمیمی در نانو کامپوزیت‌های مطالعه‌شده است. فرایند انتقال نانوذرات به ترک‌ها عمدتاً به کشیده‌شدن و گسترش زنجیرهای پلیمری در اطراف نانوذرات نقره ارتباط می‌یابد که نیروی محرکه آن به‌حداقل رسیدن برهم‌کنش پلیمر و نانوذره است.

در بسیاری از موارد کامپوزیت باید برای ایجاد تحرک لازم در زنجیرهای پلیمر و حرکت نانوذرات، تحت گرما قرار گیرد. در برخی موارد هم مقدار زیاد آب در پلیمر برای ایجاد خودترمیمی، بدون اعمال گرما کفایت می‌کند. پس از گذشت ۶ ماه، مشاهده شده است، اغلب نانوذرات درون ترک‌ها یا نواحی نزدیک آن قرار گرفته‌اند و تنها مقادیر ناچیزی از نانوذرات در بخش‌های میانی و بدون ترک پلیمر واقع شده‌اند [۳۰].

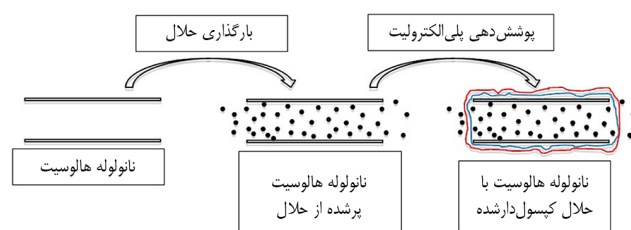
حل‌شونده به‌دلیل تبخیر حلال در محلول مجاور نانولوله‌ها به‌تدریج افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ماده حل‌شونده به‌طور دائمی نفوذ عنصر حل‌شونده به درون نانولوله‌ها را افزایش می‌دهد و امکان میان‌لایه‌ای شدن آن‌ها را درون این لوله‌ها فراهم می‌سازد. وقوع خودترمیمی مونومرهای مایع میان‌لایه‌ای شده در نانولوله‌های کربنی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری آزمایش شد (شکل ۱۲). شکل‌های ۱۲-پ و ت وجود ایزوفرون دی‌ایزوسیانات در نانولوله‌ها را تایید می‌کند. همچنین نشان داده شده است، این نانولوله‌ها به شیوه نسبتاً آسانی شکسته شده‌اند. این موضوع رهاش عامل ترمیم را در حین تخریب کامپوزیت پلیمری در پی دارد [۲۷].

سایر نانو کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم

افزون بر کامپوزیت‌های خودترمیمی که بر پایه نانومواد کربنی تولید شده‌اند، نانو کامپوزیت‌های خودترمیم بر پایه سایر نانومواد از جمله نانولوله‌های هالوسیت (HNT) [۲۸] و نانوذرات طلا [۲۹] و نقره [۳۰] نیز مطالعه شده‌اند.

سازوکار خودترمیمی در کامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های هالوسیت

خودترمیمی در پلیمرهای دارای نانولوله‌های هالوسیت شامل جاگیری عامل ترمیم در آن‌هاست. عامل ترمیم جاسازی‌شده در نانولوله‌های هالوسیت در اثر شکسته‌شدن به‌کمک عامل مکانیکی رها می‌شود و در محل ترک وارد واکنش شده و موجب ترمیم آن می‌شود. فرایند کپسول‌دارکردن در نانولوله‌های هالوسیت به‌منظور حبس حلال درون ساختار انجام می‌پذیرد که نمایی از آن در شکل ۱۳ نشان داده شده‌است. به‌منظور مسدودکردن دو انتهای نانولوله و جلوگیری از خروج عامل ترمیم که با غوطه‌وری درون محلول وارد نانولوله شده است، عموماً از پوشش‌دهی پلی‌الکترولیت‌ها بهره‌گیری می‌شود [۲۸].



شکل ۱۳- فرایند کپسول‌دارکردن عامل ترمیم در نانولوله هالوسیت [۲۸].

هیدروژل‌های حاوی نانوذرات خاک رس و طلا و نانومواد کربنی از مهم‌ترین نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با قابلیت خودترمیمی محسوب می‌شوند. به‌کارگیری نانولوله‌های کربنی و گرافن به‌عنوان یکی از اجزای مهم در نانوکامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم به‌سرعت در حال گسترش است. به‌عنوان مثال، مقاومت در برابر خراش و نیز سرعت بازایی خواص در پلیمرهای پایه اپوکسی در اثر افزودن گرافن نانولایه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین، ایجاد قابلیت خودترمیمی از طریق آزمون ضربه در اسفنج‌های پلیمری محتوی نانولوله‌های کربنی تایید شده است. افزون بر این، تعبیه مونومرهای مایع در نانولوله‌های کربنی جاگذاری شده در ماتریس‌های پلیمری می‌تواند نویدبخش ساخت پلیمرهای خودترمیم نوین و مستحکم باشد. از سایر نانوذرات استفاده‌شده در نانوکامپوزیت‌های خودترمیم می‌توان به نانولوله‌های هالوسیت و نانوذرات طلا و نقره اشاره کرد.

نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری خودترمیم را می‌توان در گروه مواد پیشرفته و هوشمند طبقه‌بندی کرد. این نانوکامپوزیت‌ها قابلیت ترمیم آسیب یا تخریب را براساس سازوکارهای خودترمیمی دارند. پژوهش‌ها در حوزه نانوکامپوزیت‌های خودترمیم در مراحل ابتدایی قرار دارد که این نکته زمینه را برای انجام پژوهش‌های گسترده‌تر فراهم می‌سازد. سازوکارهای خودترمیمی اغلب شامل مراحل پلیمرشدن مجدد پس از ایجاد تخریب و آسیب است. هیدروژل‌ها گروه وسیعی از نانوکامپوزیت‌های خودترمیم را شامل می‌شوند که خواص ذاتی آن‌ها فرایند خودترمیمی را آسان می‌کنند. خودترمیمی در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از راه بازسازی خودکار پیوندهای عرضی در طول فصل مشترک آسیب‌دیده انجام می‌پذیرد.

مراجع

1. Abdoos H. and Amirjan M., *Self-healing: Fundamentals, Design Strategies, and Applications (Persian, Translated from English)*, Semnan University, Semnan, 2017.
2. Billiet S., Hillewaere X.K.D., Teixeira R.F.A., and Du Prez F.E., Chemistry of Crosslinking Processes for Self-Healing Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 290–309, 2013.
3. Bekas D.G., Tsirka K., Baltzis D., and Paipetis A.S., Self-healing Materials: A Review of Advances in Materials, Evaluation, Characterization and Monitoring Techniques, *Composites Part B*, **87**, 92–119, 2016.
4. Wei Z., Yang J.H., Zhou J., Xu F., Zrínyi M., Dussault P.H., Osada Y., and Chen Y.M., Self-healing Gels Based on Constitutional Dynamic Chemistry and Their Potential Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 8114–8131, 2014.
5. Koetteritzsch J., Schubert U.S., and Hager M.D., Triggered and Self-healing Systems Using Nanostructured Materials, *Nanotechnol. Rev.*, **2**, 699–723, 2013.
6. Mphahlele K., Ray S.S., and Kolesnikov A., Self-healing Polymeric Composite Material Design, Failure Analysis and Future Outlook: A review, *Polymer*, **9**, 535–557, 2017.
7. Balazs A.C., Emrick T., and Russell T.P., Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet, *Science*, **314**, 1107–1110, 2006.
8. Liu X., Sheng X., Lee J.K., and Kessler M.R., Synthesis and Characterization of Melamine-urea-formaldehyde Microcapsules Containing ENB-based Self-healing Agents, *Macromol. Mater. Eng.*, **294**, 389–395, 2009.
9. Trask R.S., Williams G.J., and Bond I.P., Bioinspired Self-healing of Advanced Composite Structures Using Hollow Glass Fibers, *J.R. Soc. Interface*, **4**, 363–371, 2007.
10. Das R., Melchior C., and Karumbaiah K.M., Self-healing composites for aerospace applications, in *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, Woodhead, 333–364, 2016.
11. Arunbabu D., Noh S.M., Nam J.H., and Oh J.K., Thermoreversible Self-healing Networks Based on a Tunable Polymethacrylate Crosslinker Having Pendant Maleimide Groups, *Macromol. Chem. Phys.*, **217**, 2191–2198, 2016.
12. Plaisted T.A., Amirkhizi A.V., Arbelaez D., Nemat-Nasser S.C., and Nemat-Nasser S., Self-healing Structural Composites with Electromagnetic Functionality, *International Committee on Composite Materials (14th ICCM Conference)*, San Diego, CA, 372–382, 1–2 October, 2003.
13. Shchukin D.G. and Mohwald H., Self-repairing Coatings Containing Active Nanoreservoirs, *Small*, **3**, 926–943, 2007.
14. lee J.Y., Buxton G.A., and Balazs A.C., Using Nanoparticles to Create Self-healing Composites, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5531–5540, 2004.

15. Balazs A.C., Modeling Self-healing Materials, *Mater. Today*, **10**, 18–23, 2007.
16. Xu G.K., Lu W., Feng X.Q., and Yu S.W., Self-assembly of Organic–Inorganic Nanocomposite with Nacre-like Hierarchical Structures, *Soft Matter*, **7**, 4828–4832, 2011.
17. Haraguchi K., Uyama K., and Tanimoto H., Self-healing in Nanocomposite Hydrogels, *Macromol. J.*, **32**, 1253–1258, 2011.
18. Martin J.E., Patil A.J., Butler M.F., and Mann S., Guest-Molecule-Directed Assembly of Mesosstructured Nanocomposite Polymer/Organoclay Hydrogels, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 674–681, 2011.
19. Okamoto T., Patil A.J., Nissinen T., and Mann S., Self-Assembly of Colloidal Nanocomposite Hydrogels Using 1D Cellulose Nanocrystals and 2D Exfoliated Organoclay Layers, *Gels*, **3**, 11–19, 2017.
20. Park C.W., South A.B., Hu X., Verdes C., Kim J.D., and Lyon L.A., Gold Nanoparticles Reinforce Self-healing Microgel Multilayers, *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 583–590, 2011.
21. Liu J., Song G., He C., and Wang H., Self-healing in Tough Graphene Oxide Composite Hydrogels, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 1002–1007, 2013.
22. Li W., Liu M., Chen H., Xu J., Gao Y., and Li H., Phenylboronate-diol Crosslinked Polymer/SWCNT Hybrid Gels with Reversible Sol-gel Transition, *Polym. Adv. Technol.*, **25**, 233–239, 2014.
23. Rehman H.U., Chen Y., Guo Y., Du Q., Zhou J., Guo Y., and Liu H., Stretchable, Strong and Self-healing Hydrogel by Oxidized CNT-polymer Composite, *Composites Part A*, **90**, 250–260, 2016.
24. Xiao X., Xie T., and Cheng Y.T., Self-healable Graphene Polymer Composites, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3508–3514, 2010.
25. Wang C., Liu N., Allen R., Tok J.B.H., Wu Y., Zhang F., Chen Y., and Bao Z., A Rapid and Efficient Self-healing Thermoreversible Elastomer Crosslinked with Graphene Oxide, *Adv. Mater.*, **25**, 5785–5790, 2013.
26. Li G. and John M.A., Self-healing Smart Syntactic Foam under Multiple Impacts, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 3337–3343, 2008.
27. Sinha R.S., Pelot D.D., Zhou Z.P., Rahman A., Wu X.F., and Yarin A.L., Encapsulation of Self-healing Materials by Co-electrospinning, Emulsion Electrospinning, Solution Blowing and Intercalation, *J. Mater. Chem.*, **22**, 9138–9146, 2012.
28. Diniz M.J.D., Cysne B.A.P., Costa M.C.B., and De M.G.N., Encapsulation of Solvent into Halloysite Nanotubes to Promote Self-healing Ability in Polymers, *Adv. Compos. Mater.*, **23**, 507–519, 2014.
29. Vimalanandan A., Lv L.P., Tran T.H., Landfester K., Crespy D., and Rohwerder M., Redox-responsive Self-healing for Corrosion Protection, *Adv. Mater.*, **25**, 6980–6984, 2013.
30. Girard J., Brunetto P.S., Braissant O., Rajacic Z., Khanna N., Landmann R., Daniels A.U., and Fromm K.M., Development of a Polystyrene Sulfonate/Silver Nanocomposite with Self-healing Properties for Biomaterial Applications, *C.R. Chim.*, **16**, 550–556, 2013.