

Smart Polymers: III. Self Healing Polymers

Mehrsa Emami, Elham Aram, Ali Reza Mahdavian*
Iran Polymer and Petrochemical, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 17 March 2013, Accepted: 23 April 2013

Abstract

Polymers and polymer composites are widely used in industry due to their easy processability and chemical resistance in different atmospheric conditions. Initiation of cracks and other types of damage on a microscopic level has been shown to change mechanical properties, and eventually lead to whole scale failure of the polymeric materials. The in-situ repair of synthetic materials for engineering applications first of all requires the ability to detect the damage, usually by visual inspection or by non-destructive testing techniques such as ultrasound, x-ray tomography, followed by time-consuming and/or expensive steps to repair or replace the damaged section. More problematic case is when the site of damage is inaccessible to repair. Self-healing materials are a class of smart materials that are structurally capable to repair the damage with time. This property can increase materials lifetime, reduce replacement costs and improve product safety. This article presents a comprehensive view of the field of stimuli-responsive healable polymers and healing mechanism.

Key Words

smart polymer,
self- healing,
stimuli,
extrinsic,
intrinsic

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

بسیار

فصلنامه علمی-ترویجی

سال سوم، شماره ۱

صفحه ۳۸-۲۷، ۱۳۹۲

ISSN: 2252-0449

پلیمرهای هوشمند : ۳- پلیمرهای خودترمیمی

مهرسا امامی، الهام آرام، علیرضا مهدویان*

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۲/۲۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۲/۳

پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری به دلیل برخورداری از ویژگی‌های مختلف از قبیل فرایندپذیری خوب و پایداری شیمیایی در شرایط اتمسفری مختلف، به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌های مهندسی و صنایع مختلف از قبیل نظامی، فضایی، ساختمانی و غیره کاربرد دارند. اما، از مشکلاتی که بشر طی استفاده از این مواد با آن روبه‌روست، تخریب آسان آنها به هنگام قرارگرفتن در شرایط ناملایم است. این موضوع، سبب افت خواص مکانیکی و کاهش طول عمر مواد پلیمری می‌شود. ترمیم درجای مواد پلیمری ابتدا نیاز به تشخیص محل تخریب توسط بازدید یا دستگاه‌هایی مانند فراصوت و تابش ایکس و سپس فرایند زمان‌بر ترمیم دارد. در بسیاری از مواد پلیمری که محل آسیب دیده برای تشخیص و اعمال ترمیم دسترس‌ناپذیر است، خودترمیمی حائز اهمیت است. بنابراین، به دنبال پژوهش و تلاش‌های زیادی که در این زمینه انجام شده است، دسته جدیدی از مواد هوشمند با عنوان مواد خودترمیمی تهیه شده‌اند که قابلیت ترمیم خود را به هنگام ایجاد صدمه و آسیب بدون نیاز به منبع خارجی دارند. خاصیت خودترمیمی در این مواد منجر به افزایش طول عمر آنها، کاهش هزینه‌های جای‌گزینی قطعات جدید و افزایش ایمنی می‌شود. در این مقاله سعی شده است تا به‌طور کلی بر انواع پلیمرهای ترمیم‌پذیر و سازوکار عملکرد آنها حین رویارویی با صدمات و آسیب‌ها مرور شود.

چکیده



مهرسا امامی



الهام آرام



علیرضا مهدویان

واژگان کلیدی

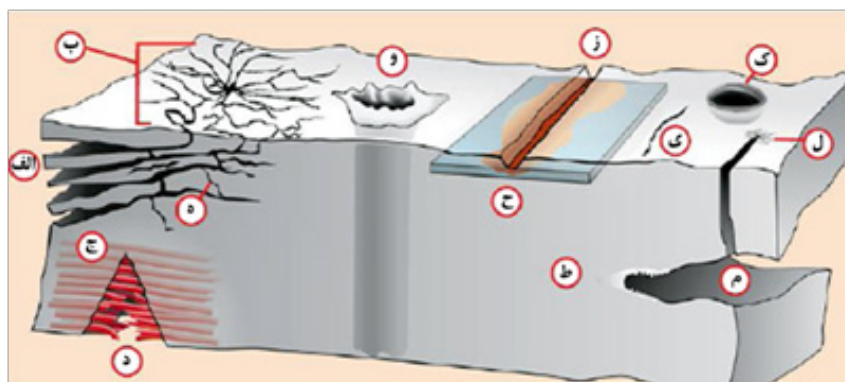
پلیمر هوشمند،
خودترمیم شونده،
محرک،
غیرذاتی،
ذاتی

مقدمه

طراحی مواد هوشمندی که در برابر تنش‌های محیطی شامل اکسایش، تابش، سایش، ضربه و گرما مقاوم باشند، همواره مورد توجه بوده است. اگر ماده‌ای قابلیت خودترمیمی، مانند آنچه در موجودات زنده هنگام مواجهه با آسیب‌ها اتفاق می‌افتد، داشته باشد، افزون بر عمر مفید بیشتر، هزینه‌های تعمیر و نگهداری را حین کاربری کاهش می‌دهد [۱]. مواد ترمیم‌پذیر اولین بار در سال ۱۹۷۰ میلادی کشف شدند [۲]. گرچه تعداد محدودی از پلیمرها به‌طور ذاتی قابلیت ترمیم خودبه‌خود را دارند، اما عمده مواد پلیمری این قابلیت را ندارند. بنابراین، دخالت بشر برای ترمیم آسیب وارد شده ضروری است. مرسوم‌ترین روش‌های ترمیم شامل تزریق رزین به محل آسیب دیده، وصله‌کاری و جوش‌کاری است. اما در اکثر موارد محل ترمیم شده به ضعیف‌ترین نقطه در ماده تبدیل می‌شود. از آنجا که در بسیاری از کاربردها دسترسی به منطقه آسیب دیده، برای تشخیص آسیب و سپس ترمیم آن غیرممکن است، ایجاد قابلیت خودترمیمی در مقیاس میکروسکوپی و نانوسکوپی اهمیت می‌یابد. این مسئله در صنایع هوایی و فضایی بسیار مورد توجه است [۲]. طراحی مواد ترمیم‌پذیر به روش‌های گوناگونی انجام می‌شود. اما می‌توان عمل ترمیم را به دو نوع غیرذاتی (extrinsic) از راه رهایش عنصر ترمیم که از پیش به ماده اضافه شده است و ذاتی (intrinsic) از راه تشکیل پیوندهای برگشت‌پذیر تقسیم‌بندی کرد. صرف‌نظر از ترمیم ذاتی یا غیرذاتی، سامانه باید در پاسخ به یک محرک عمل ترمیم را آغاز کند. پلیمرهای ترمیم‌پذیر غیرذاتی پس از تخریب، بدون نیاز به محرک خارجی به‌طور خودگردان ترمیم می‌شوند. به‌گونه‌ای متضاد، مواد ترمیم‌پذیر ذاتی، معمولاً سامانه‌های

غیرخودگردان هستند که پس از تخریب تنها با محرک خارجی از پیش‌معین مانند نور، گرما یا الکتریسیته ترمیم می‌شوند [۳]. در همه موارد، ترک میکروسکوپی ایجاد شده در ماده، پیش از پیشرفت ترمیم شده و از شکست و نقص پلیمر ممانعت به عمل می‌آورد. شکل ۱، انواع آسیب‌های احتمالی در پلیمرها (کامپوزیت‌های پلیمری) در اثر عواملی مانند فشار، ضربه، خستگی، خراش‌های سطحی، محیط‌های خورنده و ضربات گلوله را نشان می‌دهد [۱]. به عنوان مثال، ضربه می‌تواند منجر به خراش سطحی، لایه لایه شدن پلیمر در زیر سطح، ایجاد شکاف در ماتریس و نیز ترک‌برداری آن شود. چنانچه این آسیب‌ها هم‌زمان ایجاد شوند، می‌توانند خواص مکانیکی یا پوشش‌دهی پلیمر را به‌شدت کاهش دهند. حجم منطقه آسیب‌دیده به شرایط اعمال نیروی مخرب، شکل پلیمر و خواص پلیمر اولیه بستگی دارد [۱]. ایجاد ترک‌های ریز، از رایج‌ترین انواع تخریب است که با پیشرفت آن، به‌تدریج در ماده پلیمری بسیاری از خواص مکانیکی، گرمایی و غیره افت می‌کنند و در نتیجه پدیده شکست در آن رخ می‌دهد. از دست رفتن خواص مکانیکی اولیه مواد، سبب کاهش طول عمر آنها می‌شود [۳]. از راه‌های افزایش عمر این مواد، متوقف کردن سازوکار منجر به فرایند شکست در آنهاست. در پلیمرهای شکننده، شکست از راه ایجاد ترک و سپس پیش‌روی آن رخ می‌دهد. قابلیت تعمیر این ترک‌ها و ممانعت از پیش‌روی آنها منجر به افزایش طول عمر مواد می‌شود [۴].

استفاده از روش خودترمیمی در مواد گرماسخت در مقایسه با گرمانرم‌ها از موفقیت بیشتری برخوردار است. خودترمیمی پلیمرها به ۲ دسته کلی تقسیم شده‌اند:



شکل ۱- انواع تخریب در کامپوزیت‌های پلیمری در اثر فشار، محیط‌های خورنده، ضربات گلوله، خراش‌های سطحی و خستگی شامل: (الف) لایه‌لایه شدن، (ب) ترک خوردگی سطحی در اثر ضربه، (ج و د) پاره شدن الیاف، (ه) ترک در اثر تنش و نیروهای متقاطع، (و) حفره، (ز) برش عمیق در پوشش، (ح) خوردگی در فلز حفاظت شده، (ط) ترک سطحی، (ی) خراش، (ک) ساییدگی، (ل) ترک‌های ریز و (م) شکاف عمیق [۱].

- ۱- خودترمیمی (غیرذاتی) به کمک عامل ترمیم‌کننده و
- ۲- خودترمیمی (ذاتی) بدون کمک عامل ترمیم‌کننده.

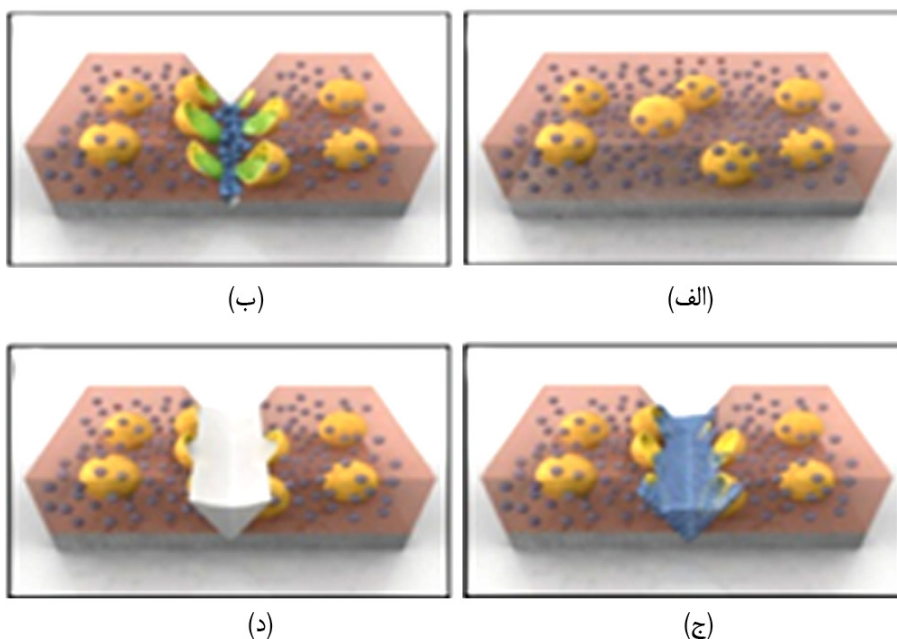
پلیمرهای خودترمیمی غیرذاتی

در این سامانه‌ها ماتریس پلیمر به‌تنهایی قابلیت ترمیم ندارد، بلکه خودترمیمی در آن، به‌واسطه عامل ترمیم ایجاد می‌شود. به‌طور کلی، خودترمیمی در این دسته از مواد از سه راه انجام می‌شود:

- کپسول‌دار کردن،
- استفاده از الیاف توخالی و
- استفاده از شبکه‌های توخالی.

خودترمیمی با کپسول

کپسول در مواد کامپوزیتی و پلیمرها به شکل ذراتی کروی (هسته-پوسته) در ابعاد میکرو هستند که با عامل خودترمیمی پر شده است (شکل ۲). همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با ایجاد شکاف کپسول‌ها شکسته شده (شکل ۲-الف) و عامل ترمیم، که در دمای ترمیم به شکل مایع است، توسط نیروی موینگی به داخل شکاف جاری می‌شود (شکل ۲-ب). سپس، این ماده در مجاورت کاتالیزوری که از قبل در محیط پراکنده شده است، پلیمر شده و شکاف را ترمیم می‌کند (شکل ۲-ج) [۵].



شکل ۲- نمایی از فرایند ترمیم در مجاورت کپسول‌ها و کاتالیزورها [۵].

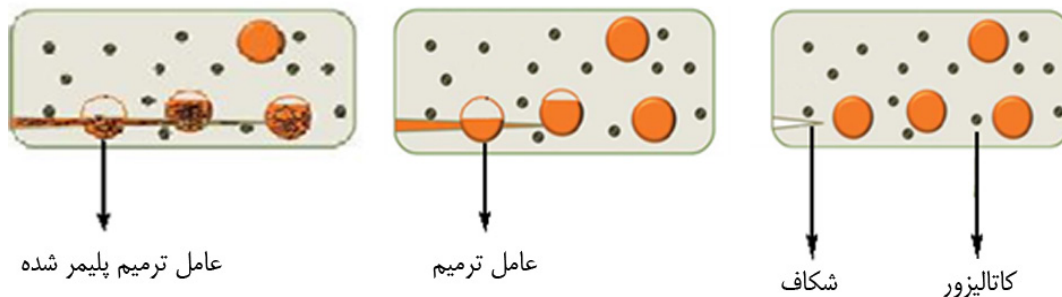
برای کپسول کردن عامل ترمیم، فنون مختلفی وجود دارد که از جمله می‌توان به فنون درجا (امولسیون، تعلیق)، توده‌ای، بین سطحی، پخش قابل ذوب و اکستروژن اشاره کرد [۶]. کپسول‌های مورد استفاده معمولاً از جنس اوره-فرمالدهید (UF)، ملامین-فرمالدهید (MF)، ملامین-اوره-فرمالدهید (MUF)، پلی‌یورتان‌ها و آکریلات‌ها هستند [۷].

در روش‌های امولسیون، تعلیق و بین‌سطحی، کپسول کردن به‌وسیله مواد یاد شده و به دنبال آن تشکیل پوسته پلیمری در سطح مشترک قطره‌های عامل ترمیم به شکل امولسیون روغن در آب است. روش پخش قابل ذوب از راه پخش هسته فعال عامل ترمیم در پلیمر مذاب است. در حال حاضر از میان این فنون، روش درجا به عنوان آسان‌ترین و بهترین روش به‌شمار می‌رود، زیرا فناوری پیشرفته‌ای را نمی‌طلبد [۷-۵].

برای انتخاب اجزای سامانه‌های خودترمیمی بر پایه کپسول باید معیارهای زیر را در نظر گرفت:

الف- عامل ترمیم باید مایع و از پایداری گرمایی و فعالیت زیاد، خواص فیزیکی مناسب و طول عمر کافی برخوردار باشد تا بتواند در زمان مناسب در ناحیه شکاف با کاتالیزور به سرعت واکنش دهد و فرایند ترمیم که در رقابت با فرایندهای دیگر از قبیل تبخیر، جذب و غیره است، به خوبی انجام گیرد.

ب- پوسته میکروکپسول‌ها باید از پایداری گرمایی زیاد و خواص مکانیکی مناسب به‌منظور آسانی شکست طی فرایند ترمیم



شکل ۳- مراحل ترمیم در سامانه‌های کپسول - کاتالیزور [۷].

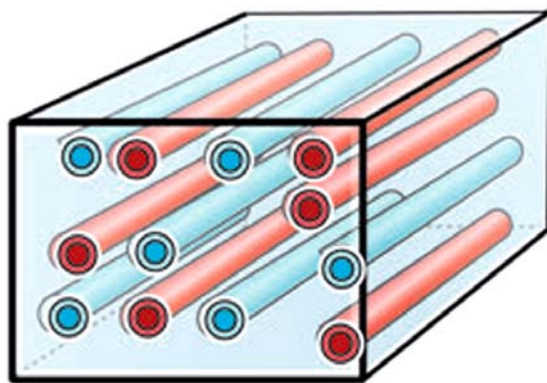
خودترمیمی بر پایه الیاف توخالی

الیاف شیشه توخالی که با عامل ترمیم مناسب از راه فرایند موئینگی پر می‌شوند، در اثر ایجاد شکاف در ماتریس، شکسته شده و عامل ترمیم را وارد محیط شکاف می‌کنند. در نتیجه، فرایند پلیمر شدن و عمل ترمیم شکاف‌ها انجام می‌گیرد (شکل ۴) [۱].

خودترمیمی بر پایه شبکه‌های مجرادر

این شبکه‌ها شامل الیاف یا کانال‌های توخالی هستند که در سه بعد به هم متصل شده‌اند و عامل ترمیم را در خود ذخیره کرده‌اند. پس از ایجاد شکاف در ماتریس پلیمری، عامل ترمیم از شبکه‌های مجرادر آزاد شده و فرایند ترمیم انجام می‌شود (شکل ۵) [۱].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، از آنجا که سامانه‌های شبکه‌ای و آوندی از سامانه‌های کپسولی حجیم‌تر هستند، می‌توانند در مواردی استفاده شوند که تخریب آنها وسیع است. اما، در انتخاب آنها باید به ضخامت ماتریس میزبان توجه شود، زیرا در مواردی مانند روکش‌ها، این مواد می‌توانند روی شکل ظاهری و خواص روکش اثر منفی داشته باشند. بنابراین، در روکش‌های قابل ترمیم استفاده از سامانه‌های شبکه‌ای و آوندی رایج نیست [۱].



شکل ۴- استفاده از الیاف توخالی به عنوان حامل مواد ترمیم [۱].

برخوردار باشد. همچنین، پوسته باید سازگاری مناسبی با ماتریس پلیمری داشته باشد تا مسیر شکاف را منحرف نکند. کاتالیزور یا عامل پخت باید از انحلال‌پذیری مناسب در عامل ترمیم مایع و از پایداری گرمایی زیادی برخوردار باشد [۷].

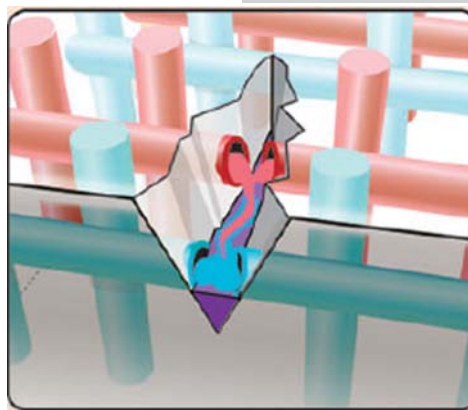
انواع سامانه‌های خودترمیمی کپسول‌دار

الف- سامانه‌های کپسول- کاتالیزور، در این سامانه‌ها که به طور نمایی در شکل ۳ نمایش داده شده است، در اثر ایجاد شکاف در ماتریس، کپسول‌های حاوی عامل ترمیم و کاتالیزور شکسته شده و عوامل ترمیم وارد محیط شکاف می‌شوند. عامل ترمیم در مجاورت کاتالیزور پلیمر می‌شود. پلیمر نهایی شکاف را پر کرده و آن را ترمیم می‌کند.

ب- سامانه‌هایی که در آن عامل ترمیم کپسول‌دار شده و در ماتریس پخش می‌شود. به هنگام ایجاد شکاف و آزاد شدن عامل ترمیم، واکنش ترمیم انجام می‌شود، به نحوی که گروه‌های عاملی فعال موجود در ماتریس به پلیمر شدن عامل ترمیم کمک کرده و پلیمر نهایی شکاف را پر می‌کند.

ج- سامانه‌های چندکپسولی، که در این سامانه‌ها هر جزء از عوامل ترمیم به‌طور مجزا کپسول‌دار می‌شود. برای مثال، این سامانه‌ها می‌توانند شامل کپسول‌هایی از جنس اوره-فرمالدهید حاوی رزین‌های پلی‌دی‌متیل سیلوکسان و کپسول‌هایی از جنس پلی‌یورتان حاوی کاتالیزور بر پایه قلع باشند.

مهم‌ترین عیب در روش خودترمیمی بر پایه میکروکپسول‌ها، عدم اطمینان از ترمیم کامل است. این مسئله به دلیل مقدار کم عامل ترمیم آزاد شده در محیط در مقایسه با حجم مناطق آسیب دیده است. از آنجا که وجود کپسول‌ها سبب ایجاد نقص در ماتریس پلیمری می‌شود، بنابراین با افزایش غلظت کپسول‌ها، مقدار مناطق آسیب‌دیده ناشی از عوامل مخرب افزایش می‌یابد [۷، ۸].



شکل ۵- شبکه‌های مجرادر که مواد ترمیم را در خود حفظ می‌کنند [۱].

پلیمرهای خودترمیمی ذاتی

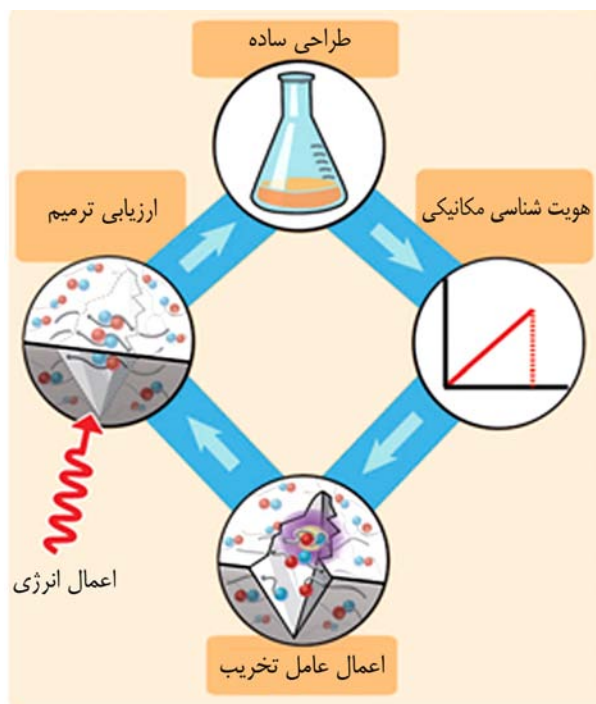
به‌طور کلی، سامانه‌های خودترمیمی ذاتی یا برگشت‌پذیر پلیمرهایی هستند که در برابر محرک، به حالت غیرشبکه‌ای، اولیگومری و مونومری خود تبدیل شده و قابلیت بازگشت مجدد به ساختار پلیمری خود را دارند [۹]. ترمیم می‌تواند از راه واکنش‌های برگشت‌پذیر گرمایی، پیوندهای هیدروژنی، زوج شدن یون‌ها، توزیع یک فاز گرمانرم یا نفوذ مولکولی انجام پذیرد. در یک تقسیم‌بندی کلی این مواد در ۵ گروه عمده قرار داده شده‌اند:

- ۱- مواد ترمیم‌پذیر براساس واکنش‌های برگشت‌پذیر،
- ۲- ترمیم به‌واسطه توزیع یک گرمانرم در ماتریس اصلی،
- ۳- ترمیم از راه نفوذ مولکولی،
- ۴- مواد ابرمولکولی (این مواد در اثر اعمال نیروی مکانیکی خودبه‌خود ترمیم می‌شوند) و
- ۵- زوج شدن یونومرها (ترمیم در اثر برهم‌کنش‌های یونی انجام می‌شود) [۱].

طراحی مواد ترمیم‌پذیر شامل سنتز یا فرایند پلیمر، ارزیابی خواص مکانیکی، اعمال محرک تخریب و سپس اعمال انرژی برای انجام ترمیم و تعیین بازدهی تخریب است (شکل ۶). در چنین سامانه‌هایی، به دلیل ماهیت ذاتی ترمیم‌پذیری ماتریس پلیمری، به افزودن عامل ترمیم ثانویه نیاز نیست. به همین دلیل، مشکلاتی مانند سازگاری عامل ترمیم با ماتریس پلیمر دیگر وجود ندارد. هرچند مواد ترمیم‌پذیر باید در بسیاری از کاربردها خواص شیمیایی، نوری و مکانیکی اولیه پلیمر را تامین کنند [۱].

مواد خودترمیمی براساس واکنش‌های برگشت‌پذیر- پیوند کووالانسی

برای ترمیم پیوندهای کووالانسی گسسته شده نیاز به اعمال نوعی



شکل ۶- طراحی چرخه پلیمرهای خودترمیمی ذاتی شامل ۴ مرحله: (۱) طراحی مواد اولیه، (۲) هویت شناسی مکانیکی پلیمر، (۳) اعمال محرک و ایجاد ترک در ماتریس و (۴) اعمال انرژی به سامانه و ارزیابی مقدار ترمیم [۱].

انرژی برای وقوع ترمیم (تشکیل مجدد پیوندها) است. گرچه چنین سامانه‌های ترمیم‌پذیری قابلیت ترمیم خودبه‌خود ندارند، اما به‌واسطه خواص مکانیکی مناسبی که پس از ترمیم ارائه می‌دهند، در بسیاری از کاربردها استفاده می‌شوند. این پلیمرها بسته به نوع محرک به دو دسته ترمیم‌پذیر گرمایی و نوری تقسیم‌بندی شده‌اند [۹].

مواد خودترمیمی گرمایی

خودترمیمی‌های گرمایی عمدتاً شامل واکنش‌های دیلز-آلدر (Diels-Alder, DA) و برگشت آن (Retro Diels-Alder, rDA) هستند. واکنش افزایشی حلقوی DA یکی از مهم‌ترین واکنش‌ها در شیمی آلی است، زیرا قابلیت ایجاد محصولی حلقوی از دو پیوند کربن-کربن در شکلی خاص دارد. نمایی از این واکنش در شکل ۷ مشاهده می‌شود. از مهم‌ترین ویژگی‌های واکنش DA در پلیمرهایی با قابلیت خودترمیم، برگشت‌پذیری گرمایی آنهاست که به نام برگشت DA یا rDA شناخته می‌شود. عمده واکنش‌های DA به کارگرفته شده شامل پلیمرشدن مونومرهای دو یا چندعاملی عمدتاً پلیمرهای فوران- مالیمید و پلیمرهایی برپایه واکنش‌های



شکل ۷ - نمایی از واکنش Diels-Alder [۹].

قابلیت برگشت پذیری داشته باشد. شکل ۹، یک پلیمر شبکه‌ای متیل متاکریلات شامل DCPD را نشان می‌دهد [۹].

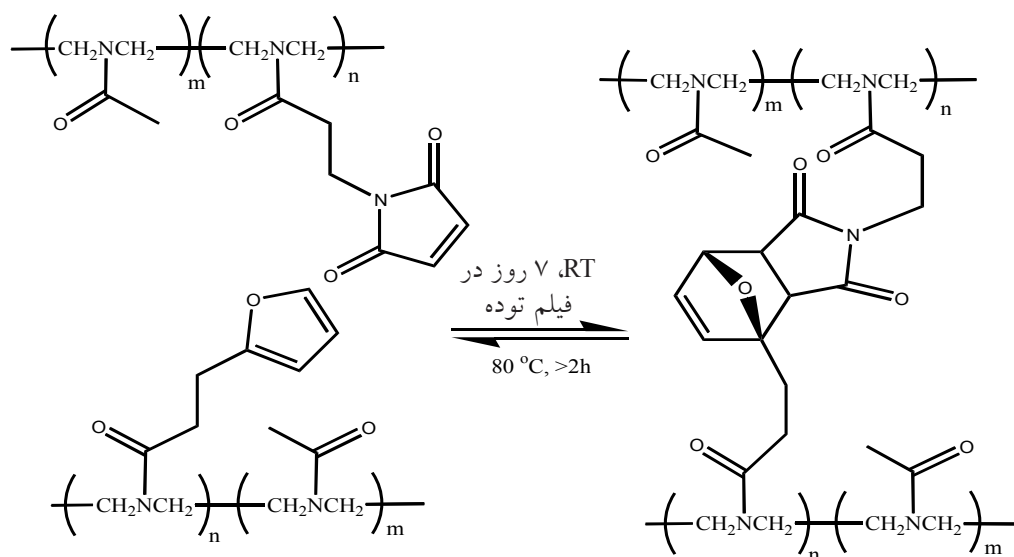
مواد خود ترمیمی نوری

ایجاد پیوند کووالانسی برگشت پذیر از راه واکنش‌های افزایشی حلقوی، می‌تواند به کمک گرما یا نور انجام شود. واکنش افزایش حلقوی با حلقوی شدن به وسیله تابش در طول موج خاصی از نور انجام می‌شود. گسستن پیوند ایجاد شده با تابشی با طول موجی کوتاه‌تر انجام می‌پذیرد (شکل ۱۰). بسیاری از ترکیبات حاوی اولفین می‌توانند زیر تابش نور دست‌خوش واکنش افزایش حلقوی شده و تشکیل سیکلوتان دهند. پیوندهای تشکیل شده می‌توانند به‌طور برگشت پذیر حین تابش نور با طول موج کوتاه‌تر شکسته شوند و اولفین اولیه را ایجاد کنند. هنگامی که چنین مواد حساس به نور در یک سامانه پلیمری وجود داشته باشند، شبکه برگشت پذیر نوری حاصل می‌شود [۱۰]. استفاده از نور به جای گرما ارزان‌تر، سهل‌تر و با آلودگی کمتری همراه است. به‌ویژه در کاربرد پلیمرهای ترمیم پذیر، انجام ترمیم هنگام مواجهه با عوامل طبیعی مانند نور می‌تواند مزیت ویژه‌ای باشد [۹].

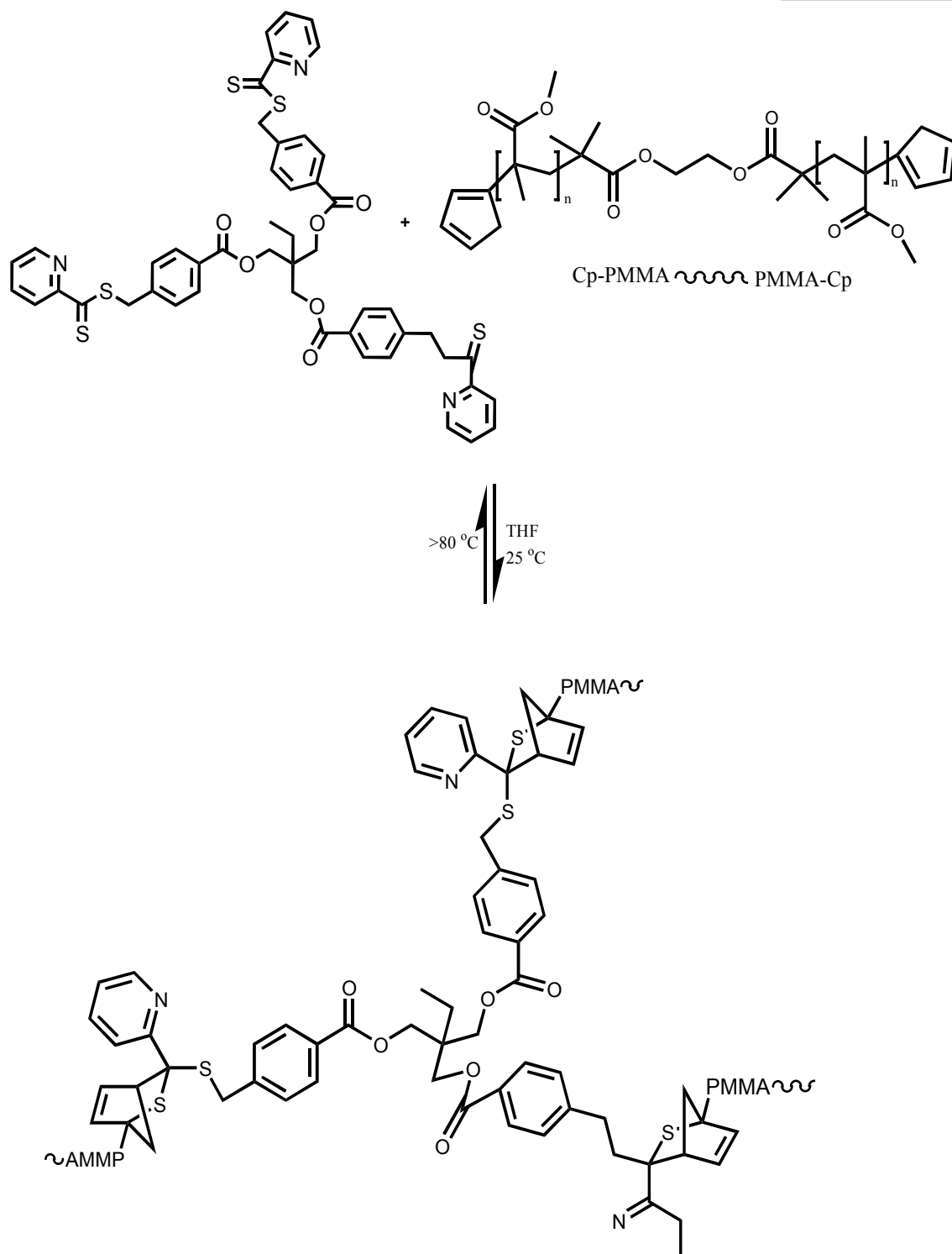
دی سیکلوپنتادیان (DCPD) تقسیم می‌شوند که در ادامه به آنها پرداخته می‌شود [۹].

واکنش‌های DA پلیمرهای حاوی فوران- مالیمید: پلیمرهای برپایه فوران- مالیمید جزء اصلی‌ترین پلیمرهای استفاده شده در سامانه‌های برگشت پذیر کووالانسی هستند. اولین گزارشی که در آن از فوران- مالیمید به عنوان اجزای سازنده پلیمری با خاصیت برگشت پذیری گرمایی استفاده شد، توسط Carven در سال ۱۹۹۶ منتشر شد. Carven امکان ساخت شبکه‌های پلیمری با قابلیت برگشت پذیری گرمایی را با استفاده از فوران و مالیمید بررسی کرد. در شکل ۸ نوعی از این ساختار، شامل فوران و مالیمید در گروه‌های آویزان مشاهده می‌شود که واکنش آنها ایجاد شبکه‌های عرضی می‌کند [۹].

واکنش‌های DA برپایه دی سیکلوپنتادیان DCPD: سیکلوپنتادیان با یک واکنش DA به DCPD تبدیل می‌شود. پلیمر شدن این ترکیب نیز به نوبه خود تا حصول یک پلیمر ادامه می‌یابد. DCPD به عنوان عامل شبکه‌ای شدن در بسیاری از پلیمرها مانند پلیمرهای وینیلی و اپوکسیدی استفاده می‌شود. ویژگی این ماده ایجاد شبکه‌ای است که به شکل گرمایی از راه واکنش‌های DA-rDA،



شکل ۸- نمایی از واکنش برگشت پذیر Diels-Alder بین فوران و مالیمید [۹].

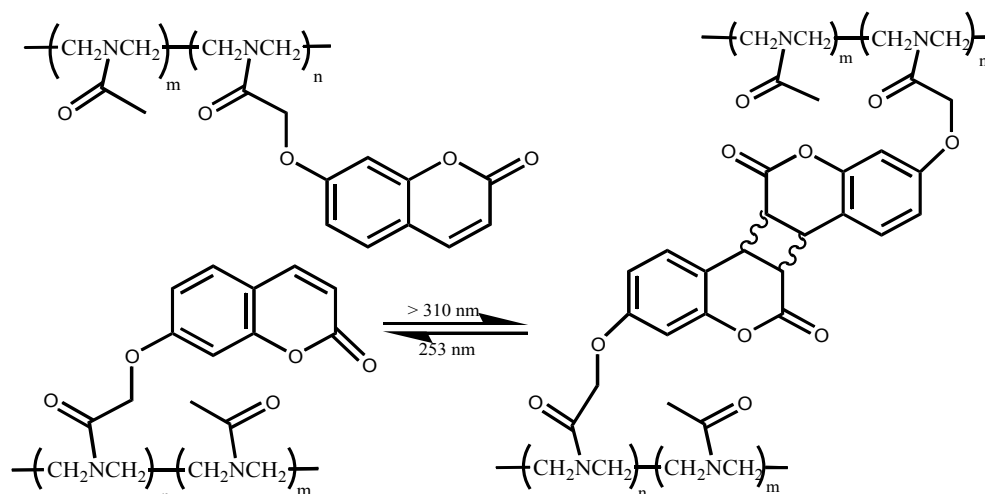


شکل ۹- پلیمر شدن برگشت پذیر از راه واکنش Diels-Alder پلیمر پیریدین دی تیواستر و بیس (سیکلوپنتادی انیل) پلی (متیل متاکریلات) [۹].

ترمیم از راه انتشار پلیمرهای گرمانرم

ترک‌ها و گره‌خوردگی ماده گرمانرم با پلیمر گرماسخت انجام می‌پذیرد (شکل ۱۱). نمونه‌ای از این سامانه‌ها، افزودن پلیمر گرمانرم پلی کاپرولاکتون (PCL) به یک کامپوزیت اپوکسی است که در اثر گرمادهی ذوب شده و درون ماتریس اپوکسی توزیع می‌شود [۱].

در پلیمرهای گرماسخت، می‌توان از راه قراردادن یک افزودنی گرمانرم به خاصیت خودترمیمی دست یافت. عمل ترمیم با ذوب شدن و پس از آن توزیع ماده گرمانرم در داخل شکاف‌ها، پرکردن

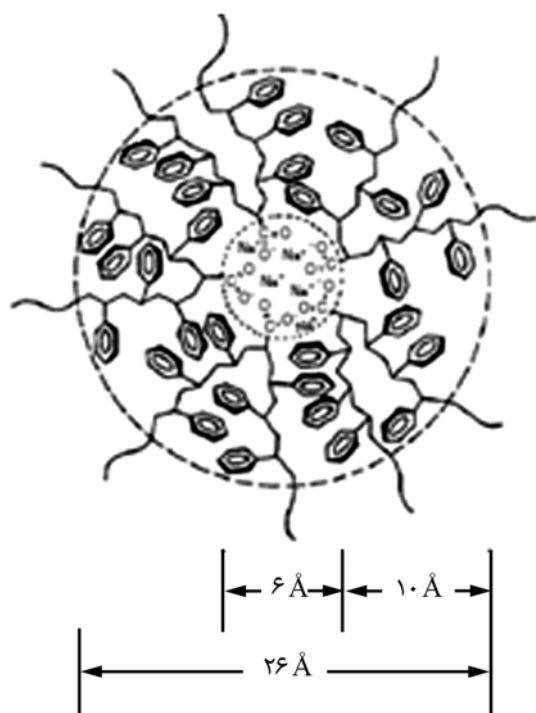


شکل ۱۰- واکنش شبکه‌ای شدن برگشت پذیر نوری توسط کومارین [۹].

اعمال گرمای خارجی در این مواد نیازی نیست (شکل ۱۲) [۳].

مواد خود ترمیمی ابرمولکولی

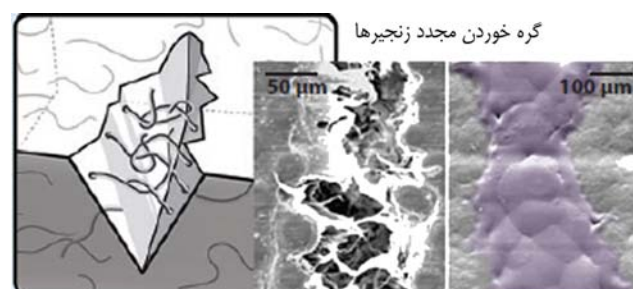
سامانه‌های غیرکوالانسی یا ابرمولکول‌ها پلیمرهایی هستند که پلیمر شدن یا شبکه‌ای شدن آنها با برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی مونومرها یا شاخه‌های جانبی انجام می‌پذیرد. از این دسته مواد، پلیمرهایی حاوی پیوند هیدروژنی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند.



شکل ۱۲- نمونه‌ای از ماده ترمیم‌پذیر یونومر پلی‌استیرن-سدیم متاکریلات [۳].

یونومرهای خود ترمیمی

یونومرها دسته‌ای از پلیمرها هستند که در آنها تا ۱۵ درصد گونه‌های یونی به ساختار پلیمر متصل شده است. این گونه‌های یونی برهم‌کنش‌های الکتریکی ایجاد کرده و تجمع می‌کنند. تجمعات یونی خوشه‌هایی محلی ایجاد می‌کنند که این زوج شدن الکتریکی تحرک مولکولی را در ماتریس پلیمری اطراف محدود می‌سازد. به دلیل اینکه هر مولکول تعداد زیادی شاخه جانبی یونی دارد، یک شبکه عرضی فیزیکی حاصل می‌شود. بخش یونومری می‌تواند با اعمال محرک خارجی مانند دما یا تابش فرابنفش تضعیف شود. در یونومرها دمای بحرانی وجود دارد که در دماهایی بیش از آن ساختار منظم خوشه‌ای برهم می‌خورد. با کاهش دما به تدریج شبکه عرضی مجدداً ایجاد شده و باعث ترمیم پلیمر می‌شود. به دلیل برگشت‌پذیری تشکیل بخش یونی، ترمیم محلی می‌تواند تکرار شود. نمونه‌ای از این مواد کوپلیمرهای اتیلن-متاکریلیک اسید همراه با بخش‌های یونومری است. گرمای ایجاد شده به وسیله عامل تخریب، به عنوان محرک ترمیم عمل می‌کند، بنابراین، به



شکل ۱۱- چگونگی ترمیم یک پلیمر گرماسخت با استفاده از عامل ترمیم گرمانرم [۱].

استیرن و استیرن بررسی شده است. پدیده ترمیم در این پلیمرها وابسته به زمان و دماست و با بستن حفره ایجاد شده، برهم کنش های سطحی و گره خوردگی های مولکولی بین سطوح آسیب دیده رخ می دهد [۱].

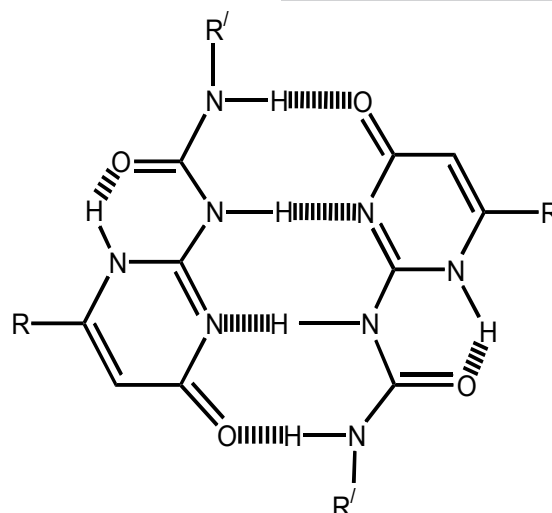
بحث

هدف از ترمیم، بازیابی عملکرد یا خاصیت ازدست رفته در پلیمر تخریب یافته است. پرکردن کامل فضای آسیب دیده و ایجاد پیوند بین سطوح آسیب دیده می تواند خواص ازدست رفته را به سامانه بازگرداند. به طور کلی، سامانه های خودگردان بر سایرین ارجحیت دارند. انتخاب روش ترمیم بسته به کاربرد خواهد بود. به عنوان مثال، موادی را که به طور مستقیم در معرض تابش فرابنفش هستند، می توان با سامانه های خودترمیمی نوری طراحی کرد. همان طور که در شکل ۱ شرح داده شده است، تخریب ها بسته به عامل به وجود آورنده آنها می توانند به گونه های متفاوتی با گستردگی های مختلف به وجود آیند. برای ارزیابی ترمیم، بازدهی را به شکل زیر تعریف می کنند:

$$\eta = \frac{f_{\text{ترمیم شده}} - f_{\text{تخریب شده}}}{f_{\text{تخریب شده}} - f_{\text{اولیه}}}$$

که در آن، h بازدهی ترمیم و f خاصیت مورد نظر است.

در شکل ۱۵، قابلیت های سامانه های خودترمیمی مورد استفاده براساس حجم تخریب و نسبت سرعت ترمیم به تخریب با یکدیگر مقایسه شده است. هدف اصلی هر نوع سامانه ترمیم، رسیدن به بازدهی ۱۰۰٪ است. گرچه، همان طور که از شکل ۱۵-الف

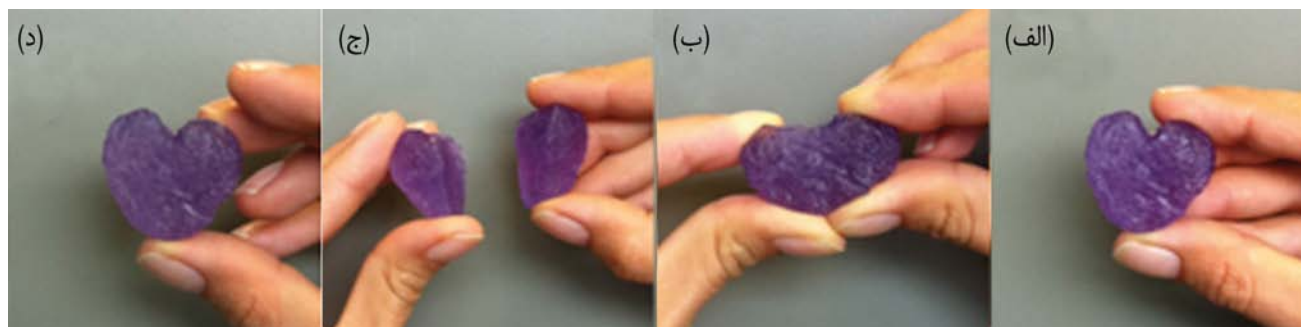


شکل ۱۳- ساختار شیمیایی دیمر ارویوپیریمیدینون حاوی ۴ پیوند هیدروژنی [۱۱].

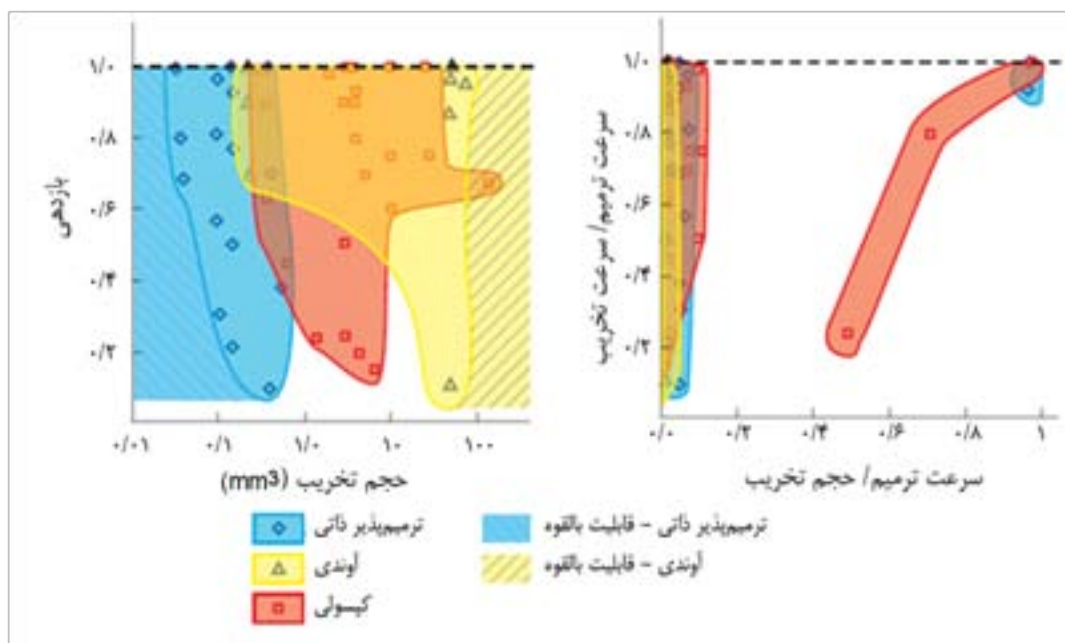
برگشت پذیری پیوند هیدروژنی، می تواند خاصیت ترمیم پذیری را در مواد پلیمری ایجاد کند. در حالت آسیب دیدگی قطعه، پس از تماس مجدد قطعات جدا شده، پیوندهای هیدروژنی برقرار شده و ماده ترمیم می شود [۹]. محدودیتی که در استفاده از این مواد وجود دارد، قدرت کمتر پیوندهای هیدروژنی نسبت به کووالانسی است که کاربرد مواد ابرمولکولی را در دنیای صنعت محدود می سازد. از راه کارهای تقویت پیوندها، ایجاد هم زمان چند پیوند هیدروژنی است. در شکل ۱۳، ترکیبی با ۴ پیوند هیدروژنی هم زمان و در شکل ۱۴، چگونگی ترمیم یک پلیمر ابرمولکولی نمایش داده شده است [۱۱].

ترمیم از راه نفوذ مولکولی

روشی دیگر برای دست یابی به ترمیم پذیری ذاتی، نفوذ مولکولی است. چنین سازوکاری در کوپلیمرهای قطعه ای استیرن-ایزوپرن-



شکل ۱۴- ترمیم هیدروژل یوریوپیریمیدینون: (الف) شکل اولیه پلیمر، (ب) انعطاف و کشسانی آن، (ج) برش آن به دو قسمت و (د) هیدروژل در اثر تماس و فشار دادن دو قسمت جدا شده ترمیم شده است [۱۱].



(ب)

(الف)

شکل ۱۵- مقایسه کارایی مواد ترمیم‌پذیر، سامانه‌های ذاتی کمترین حجم را به خود اختصاص می‌دهند، چون ترمیم در مقیاس مولکولی انجام می‌پذیرد. سامانه‌های آوندی حجم‌های بزرگتری را پوشش می‌دهند. سامانه‌های کپسولی بین سامانه‌های شبکه‌ای و ذاتی قرار می‌گیرند، در تمام سامانه‌ها نسبت سرعت ترمیم به تخریب کم است [۱].

نتیجه‌گیری

ترک‌هایی با ابعاد میکرو و تخریب‌های غیرقابل تشخیص، نقطه شروع تخریب قطعات پلیمری هستند. هزینه‌های زیاد تعمیر و نگهداری کاربرد برخی مواد پلیمری را محدود می‌سازند. ترمیم مواد در نقاط دور از دسترس بسیار مشکل است. بدین منظور، مواد خودترمیمی قابلیت ویژه‌ای در افزایش طول عمر مواد ایجاد می‌کنند.

به این منظور، دولت‌ها و صنایع بودجه‌های کلانی را صرف طراحی و ساخت مواد خودترمیمی می‌شوند. گرچه این زمینه از مواد جدید بسیار مورد توجه هستند، اما محدودیت‌های عملی در تفهیم سازوکار ترمیم ترک و پایداری کارایی محل ترمیم شده وجود دارد.

کارایی مواد خودترمیمی در طولانی مدت پرسشی است که هنوز بدون پاسخ مانده است. اما تلاش‌ها در علم تولید مواد ترمیم‌پذیر، به‌ویژه آنها که قابلیت ترمیم خود به خود دارند، رو به گسترش است.

پیداست، دامنه حجم تخریبی که می‌تواند ترمیم شود برای هر سامانه متفاوت است.

نتایج این مقایسه حاکی از آن است که سامانه‌های ذاتی کمترین حجم را به خود اختصاص می‌دهند، زیرا ترمیم در مقیاس مولکولی انجام می‌پذیرد. سامانه‌های آوندی حجم‌های بزرگتری را پوشش می‌دهند و سامانه‌های کپسولی بین سامانه‌های شبکه‌ای و ذاتی قرار می‌گیرند. همچنین، در تمام سامانه‌ها نسبت سرعت ترمیم به تخریب کم است. تمام سامانه‌های ترمیم‌پذیر ذاتی، برای ترمیم مؤثر به حجم تخریب کوچک نیاز دارند. زیرا، ایجاد دوباره پیوندها به فاصله کم بین سطوح آسیب دیده نیاز دارد.

سامانه‌های کپسول‌دار می‌توانند حجم‌های کوچک تا نسبتاً بزرگ را پوشش دهند. سامانه‌های آوندی می‌توانند حجم‌های کوچک تا بزرگ را بدون محدودیت حجم پوشش دهند. این سامانه‌ها محدودیت کمتری از کپسول‌ها ایجاد می‌کنند. سامانه ترمیم بهینه، سامانه‌ای است که در آن سرعت ترمیم متناسب با سرعت تخریب باشد. صرف‌نظر از نوع ماده ترمیم، کاربرد هوشمندانه این مواد می‌تواند نتایج رضایت‌بخشی در کاهش هزینه‌ها، انرژی و ایمنی داشته باشد [۱].

مراجع

1. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., and White S.R., Self-Healing Polymers and Composites, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**, 179-211, 2010.
2. Nathalie K.G., Kim K.O., Jiawen Z., Stefan H., Friedrich G.S., and Christopher B., Current Trends in the Field of Self-Healing Materials, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 131-143, 2011.
3. Ghosh S.K., Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
4. Kim Y.H., Self-healing Polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-30, 2010.
5. Yuan Y.C., Yin T., Rong M.Z., and Zhang M.Q., Self-healing in Polymers and Polymer Composites. Concepts, Realization and Outlook: A Review, *Express Polym. Lett.*, **2**, 238-250, 2008.
6. Zwagg S., Routes and Mechanisms Towards Self-healing Behaviour in Engineering Materials, *Bull. Polym. Ac. Technol.*, **58**, 227-236, 2010.
7. Syrett J.A., Becer C.R., and Haddleton D.M., Self-healing and Self-mendable Polymers, *Polym. Chem.*, **1**, 978-987, 2010.
8. Samadzadeh M., Bouraa S., Peikaria M., Kasirihab S.M., and Ashrafic A., A Review on Self-healing Coatings Based on Micro/nanocapsules, *Prog. Organ. Coat.*, **68**, 159-164, 2010.
9. Bergman S.D. and Wudl F., Mendable Polymers, *J. Mater. Chem.*, **18**, 41-62, 2008.
10. Murphy E.B. and Wudl F., The World of Smart Healable Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 223-251, 2010.
11. Van Gemert G.M.L., Peeters J.W., Sntjens S.H.M., Janssen H.M., and Bosman A.W., Self-healing Supramolecular Polymers in Action, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 102-111, 2011.