

مروری بر پوشش‌های پلیمری خودترمیم‌شونده: پوشش‌های خودترمیم‌شونده پایه کپسولی

احسان بابایی^۱، ملیحه پیشوایی^{۲*}، فرهود نجفی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۲- استادیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

۳- استادیار، گروه رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

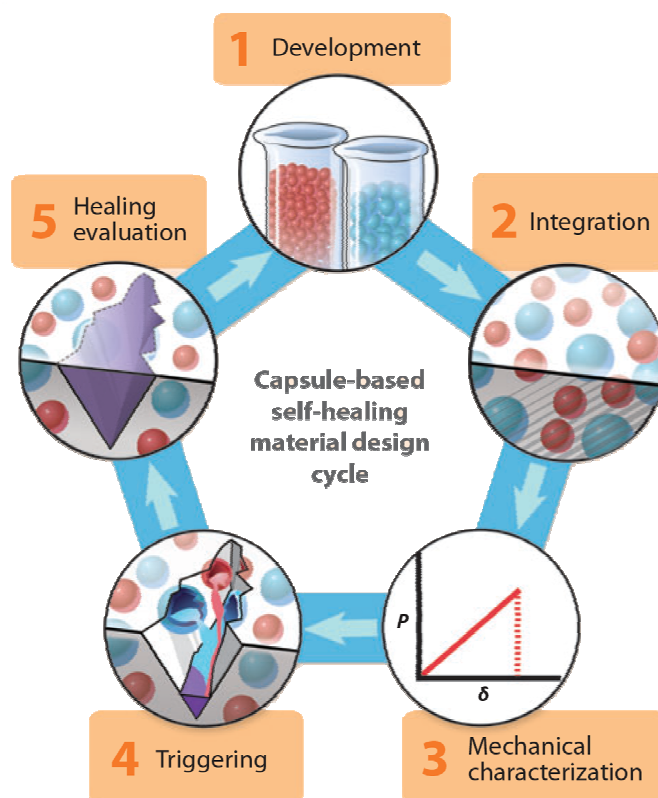
تاریخ دریافت: ۹۱/۹/۸ تاریخ بازبینی: ۹۱/۱۰/۵ تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۱۰

چکیده

افزایش طول عمر و اطمینان در کارکرد پوشش‌ها از اهمیت بالایی در صنایع گوناگون برخوردار است، با معرفی پوشش‌های خودترمیم‌شونده گام بزرگی در افزایش طول عمر پوشش‌ها و کاهش هزینه‌های ناشی از آسیب دیدگی پوشش‌ها برداشته شده است. تا به امروز سیستم‌های خودترمیم‌شونده با سه سامانه مشخص شده اند: سیستم‌های بر پایه کپسول، سیستم‌های آوندی و سیستم ذاتی. در هر سه مورد ذکر شده فرآیند ترمیم پیامد آسیب به بستر می‌باشد و به صورت خودکار و بدون دخالت فرد انجام می‌شود. تمام پلیمرها از گرمانرم گرفته تا گرماسخت توانایی خودترمیم‌شوندگی را دارند. در مقاله حاضر سه دسته مواد خودترمیم‌شونده مختصراً بیان می‌شوند و سیستم پایه کپسولی به تفصیل بحث شده و انواع سامانه‌های پایه کپسولی، نحوه عملکرد این دسته، موارد تاثیرگذار و غیره ذکر خواهند شد. در سال‌های اخیر مطالعات زیادی در رابطه با بهبود روش سنتز و کارایی این گونه مواد صورت گرفته است، با این وجود محققان با دشواری‌هایی رو به رو هستند که در مقاله حاضر به آنها نیز پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های خودترمیم‌شونده، میکروکپسول، سنتز، پلیمریزاسیون درجا.



*Corresponding author: pishvaei@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

توسعه یافته‌اند که ماموریت آنها تعمیر تمام و کمال آسیب‌های کوچک بدون نیاز به مشاهده و هر گونه مداخله انسان است [۴، ۱]. سالانه هزینه‌های بسیار زیاد و گزافی در راستای توقف خوردگی و تعویض قطعات خورده شده می‌شود و بسیاری از قطعات خورده شده حتی ارزش ضایعاتی نیز نداشته و کاملاً غیر قابل بازیافت و استفاده می‌شوند. در صورتی که با صرف هزینه بسیار کمتری نسبت به هزینه فوق می‌توان از پوشش‌های خودترمیم‌شونده پلیمری استفاده کرد و خوردگی محصولات و ضایعات به وجود آمده را به حداقل رساند.

۱-۱- مفهوم خودترمیم‌شوندگی

توسعه و پیشرفت پلیمرهای سنتزی خودترمیم‌شونده از سیستم‌های زیستی که یک پاسخ خودکار^۶ به صدمات می‌داند الهام گرفته شده‌اند. این سامانه‌ها در صورت بروز آسیب خود به خود و بدون نیاز به هر گونه مداخله انسان اقدام به ترمیم خود می‌کنند. بسته به موارد استفاده این ترمیم، می‌تواند ترمیم ظاهر پوشش و یا خواص مکانیکی و خوردگی آن باشد.

۲- انواع سیستم‌های خودترمیم‌شونده پلیمری

۲-۱- سیستم‌های خودترمیم‌شونده بر پایه کپسول^۷

در این دسته میکرو یا نانوکپسول‌های پلیمری حاوی یک منومر سیال به صورت کاملاً یکسان درون بستر^۸ پلیمری پراکنده شده و ماده ترمیم‌کننده را درون خود نگه می‌دارد و از هر گونه برهم‌کنش ناخواسته بین ماده ترمیم‌شونده و بستر جلوگیری می‌کند. نحوه کار این مواد به گونه‌ای است که زمانی که شرایط محیطی تغییر می‌کند و یا بستر دچار آسیب می‌شود منومرهای درون کپسول‌های پلیمری در قسمت آسیب دیده از کپسول خارج شده و درون قسمت آسیب دیده پلیمریزه شده و باعث ترمیم بستر می‌شوند. از معایب این سیستم می‌توان به این موضوع اشاره کرد که در صورت ترمیم یک ناحیه بعد از آسیب دیدن، آن ناحیه قابلیت خودترمیم‌شوندگی را از دست می‌دهد [۴، ۶، ۱۵].

۲-۲- سیستم‌های خودترمیم‌شونده بر پایه سامانه آوندی^۹

در این سیستم‌ها مواد ترمیم‌کننده درون الیاف تو خالی^{۱۰} و یا میکرولوله‌ها قرار دارند و پس از آسیب دیدن الیاف و یا میکرولوله‌ها مواد ترمیم‌کننده خارج شده و بستر را ترمیم می‌کنند. از مزایای این سیستم این است که می‌توان این شبکه‌های آوندی را به یک منبع بزرگ از ماده ترمیم‌کننده متصل کرد و صدمات بزرگ را پوشش داد. این سیستم را بسته به نوع مواد مورد استفاده می‌توان به شکل‌های تک‌بعدی، دو بعدی و سه بعدی طراحی کرد [۷، ۱۵].

سیستم‌های پوششی پلیمری با عملکرد حفاظتی به گونه‌ای هستند که به صورت معمول بر روی یک فلز اعمال می‌شوند تا فلز را از خوردگی محافظت کنند. پوشش‌ها اغلب مستعد صدمه دیدن به شکل ترک هستند که مشاهده اولیه این آسیب‌ها و ترمیم آن‌ها غیر ممکن است. همین ترک‌های ریز مکان‌های مستعد برای ایجاد خوردگی بوده و گاهی حتی بعد از خوردگی باعث جداسدن و ناکارآمدی قسمت‌های مجاور ترک می‌شود. خوردگی فلزات باعث ضررهای اقتصادی فراوانی شده و نیازمند هزینه‌های بالا برای توقف آن می‌باشد. به عنوان مثال خوردگی کنترل نشده ممکن است باعث نشتی و یا انفجار و آتش‌سوزی در خطوط لوله شود.

برخی از پوشش‌ها علاوه بر خاصیت فوق باید مقاومت خوبی در برابر تنش‌های استاتیک^۱ و دینامیک^۲ داشته باشند و در صورت صدمه دیدن، این خاصیت در آنها کاهش می‌یابد یا از بین می‌رود. در گونه دیگری از پوشش‌ها علاوه بر دو خاصیت فوق زیبایی پوشش هم از عوامل اساسی و حیاتی می‌باشد و وجود صدماتی مانند خش یا ترک‌های ریز بر روی آنها تاثیر زیادی در زیبایی محصول دارد، و در بسیاری از موارد ترمیم قسمت آسیب دیده باعث برگشت زیبایی نمی‌شوند و نیاز به تعویض تمامی پوشش محصول می‌باشد [۵-۱].

علاوه بر نکات فوق‌الذکر این نکته را نیز باید افزود که در بسیاری از موارد حتی پس از مشاهده آسیب به دلیل عدم دسترسی به آسیب نمی‌توان آن را ترمیم کرد [۶، ۷].

تنوع زیادی برای پوشش‌های محافظ خوردگی وجود دارد که از آنها می‌توان به پوشش‌های فلزی، معدنی و آلی اشاره کرد. پوشش‌های آلی کاربرد وسیعی در صنایع مختلف دارند. رنگ به عنوان یک پوشش آلی به منظور جلوگیری از آسیب در محیط‌های خورنده مورد استفاده است [۸-۱۳، ۴].

چندین دلیل برای ناکارآمدی پوشش‌های متداول وجود دارند که عبارتند از: اعمال نا صحیح، انتخاب غلط پوشش، وجود نقص در پوشش و قرارگیری در معرض شرایط محیطی پیش بینی نشده. نا کارآمدی پوشش می‌تواند به یکی از چهار دلیل بالا و یا ترکیبی از چند مورد بالا باشد [۱۳، ۴]. در طول زمان سرویس‌دهی، در پوشش ترک‌های ریزی^۳ ایجاد می‌شود که این ترک‌ها انتشار می‌یابند و سطح را در معرض رطوبت و اکسیژن قرار می‌دهد. این عمل باعث شتاب گرفتن جدایش رنگ از سطح و پوسته پوسته شدن پوشش می‌شوند [۱۴]. برای ترمیم میکروتُرک‌ها و آسیب‌های مکانیکی روش‌های جدید تعمیر خودکار از طریق استفاده از پلیمرهای خودترمیم‌شونده^۴ در حال توسعه می‌باشد. پلیمرهای خودترمیم‌شونده اخیراً به عنوان یک دسته از مواد هوشمند^۵

1 Static

2 dynamic

3 Micro crack

4 Self-healing

5 Smart materials

6 Autonomic

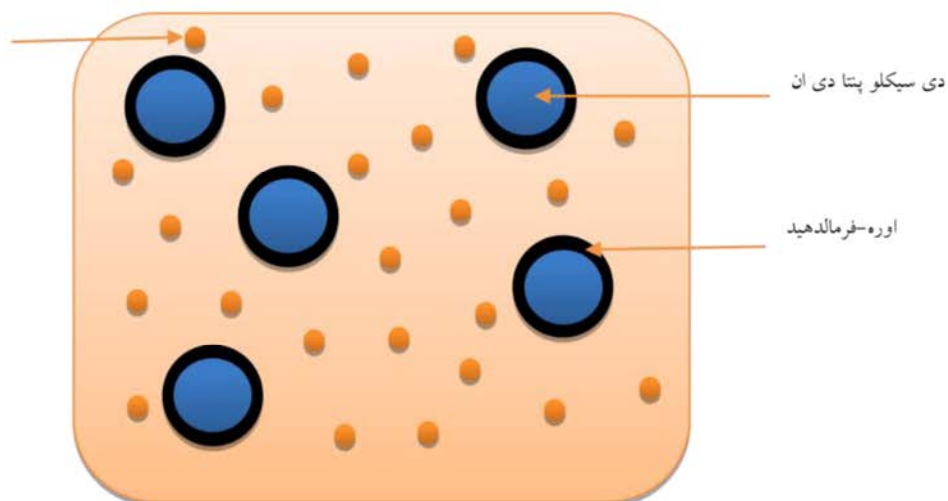
7 Capsule based

8 Matrix

9 Vascular system

10 Hollow fiber

کاتالیزور گراب (Grubb)



شکل ۱- شمای نحوه کاربرد کپسول‌ها و کاتالیزور.

می‌شوند. مواد مرکزی (عامل احیا) نیز بسته به کاربرد و محیط کاربرد می‌توانند بسیار متنوع باشند این تنوع به خاطر بازیابی خواص مختلف است به عنوان مثال بازیابی خواص مکانیکی با انتخاب ماده مرکزی با خواص فیزیکی یکسان با بستر و یا خواص نوری با انتخاب ماده مرکزی با ضریب شکست یکسان با بستر. اما دو نکته مشابه در همه مواد مرکزی آب‌گریزی و فعال بودن آنهاست. از جمله مواد مرکزی استفاده شده در مقالات مختلف می‌توان به دی سیکلو پنتا دی ان^۶، دی گلیسیدیل اتر بیس فنل - A^۷، دی گلیسیدیل اتر بیس فنل - F^۸، پلی دی متیل سیلوکسان^۹ با عوامل انتهایی وینیلی، گلیسیدیل متاکریلات^{۱۰}، اتیلیدن نوربورن^{۱۱} و غیره نام برد [۱۸-۳، ۲].

۳-۲-۱- دسته‌بندی مواد و روش‌های مورد استفاده در سیستم‌های خودترمیم‌شونده بر پایه کپسول

الف- استفاده از منومر حلقه‌گشا^{۱۲}: در این سامانه منومر کپسوله شده و درون ماتریس پراکنده می‌شود، لازمه بسپارش این منومرها کاتالیزورهای^{۱۳} خاصی هستند که برای انجام فرآیند بسپارش در سطح آسیب دیده باید درون ماتریس پراکنده شوند و با تماس با منومرها^{۱۴} آنها را مجبور به انجام واکنش کنند. مثال: دیواره اوره فرمالدهید، منومردی سیکلو پنتا دی ان (DCPD) و کاتالیزور گراب^{۱۵} [۲].

۳-۲- مواد دارای خاصیت خودترمیم‌شوندگی ذاتی^۱

خاصیت ترمیم‌شوندگی در این مواد از طریق پیوندهای برگشت‌پذیر بستر پلیمری حاصل می‌شود. این خاصیت خودترمیم‌کنندگی ذاتی می‌تواند از گونه‌های مختلفی مانند: برگشت‌پذیری با گرما، نفوذ مولکولی^۲ و غیره باشد [۱۵].

۳- بحث تفصیلی پیرامون سیستم‌های بر پایه کپسول

۳-۱- نحوه عملکرد کلی خودترمیم‌شوندگی در سیستم بر پایه کپسول

عملکرد این دسته از سیستم‌های خودترمیم‌شونده بر اساس افزودن کپسول‌های حاوی مواد فعال شیمیایی به بستر پلیمری است. کپسول‌ها به شکل کروی هستند که شامل یک دیواره از جنس ماده پلیمری جامد و یک ماده مرکزی مایع می‌باشند. زمانی که یک ترک ریز حاصل از تنش داخلی و یا آسیب فیزیکی درون بستر انتشار می‌یابد میکروکپسول‌ها می‌شکنند و ماده احیا درون بستر رها می‌شود، ماده احیا به خاطر عمل موئینگی درون ترک جریان می‌یابد و سپس شروع به واکنش می‌کند و یک شبکه پلیمری تشکیل می‌دهد و ترک را می‌چسباند [۱۵، ۸-۱].

۳-۲- مواد مورد استفاده در ساخت کپسول‌های حاوی ماده

ترمیم‌کننده

موادی که به عنوان دیواره استفاده می‌شوند به خاطر لزوم دارا بودن شرایطی مانند عمر طولانی و مقاومت مکانیکی و شیمیایی خوب، از پلیمرهای شبکه شده از جمله: ملامین- فرمالدهید^۳، اوره- فرمالدهید^۴ و پلی‌ورتان^۵ انتخاب

⁶ Dicyclo pentadien

⁷ DGEBA

⁸ DGEBPf

⁹ Poly dimethyl siloxane

¹⁰ GMA

¹¹ Ethylen norbornen

¹² Ring opening

¹³ Catalyst

¹⁴ Monomer

¹⁵ Grubb

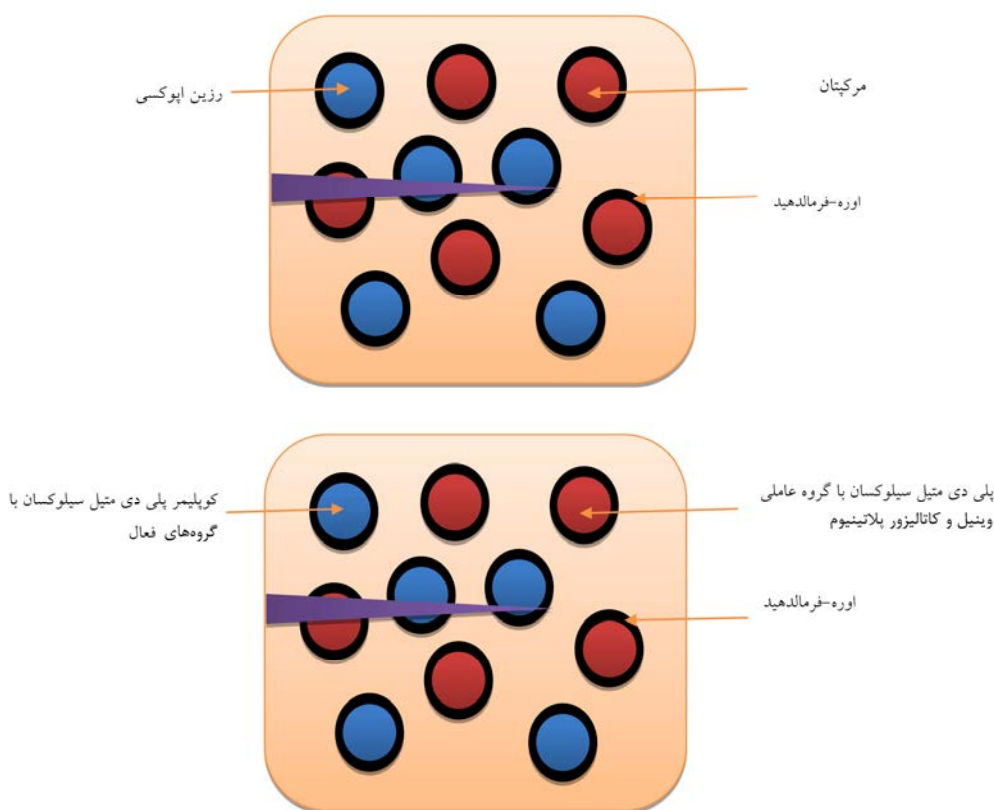
¹ Intrinsic system

² Molecular diffusion

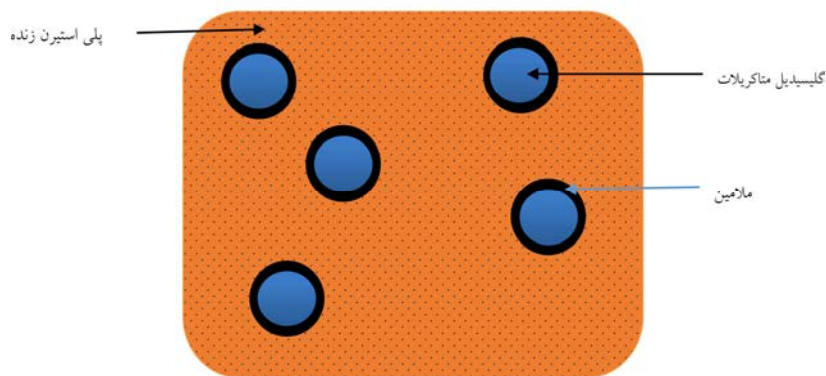
³ Melamine-formaldehyde

⁴ Urea-formaldehyde

⁵ Poly urethane



شکل ۲- بستر حاوی دو کپسول مجزا.



شکل ۳- منومر کپسوله درون بستر عامل‌دار.

ج- استفاده از منومر عامل‌دار و بستر عامل‌دار: در این روش منومر کپسوله‌شده و درون بستر پراکنده می‌شود و هم‌زمان با صدمه‌دیدن بستر، منومرها در تماس با گروه‌های عاملی بستر با آنها واکنش داده و پلیمریزاسیون صورت می‌گیرد. مثال دیواره ملامین فرمالدهید، منومر گلیسیدیل متاکریلات (GMA) و بستر پلی استیرن زنده^۴ [۲۰].

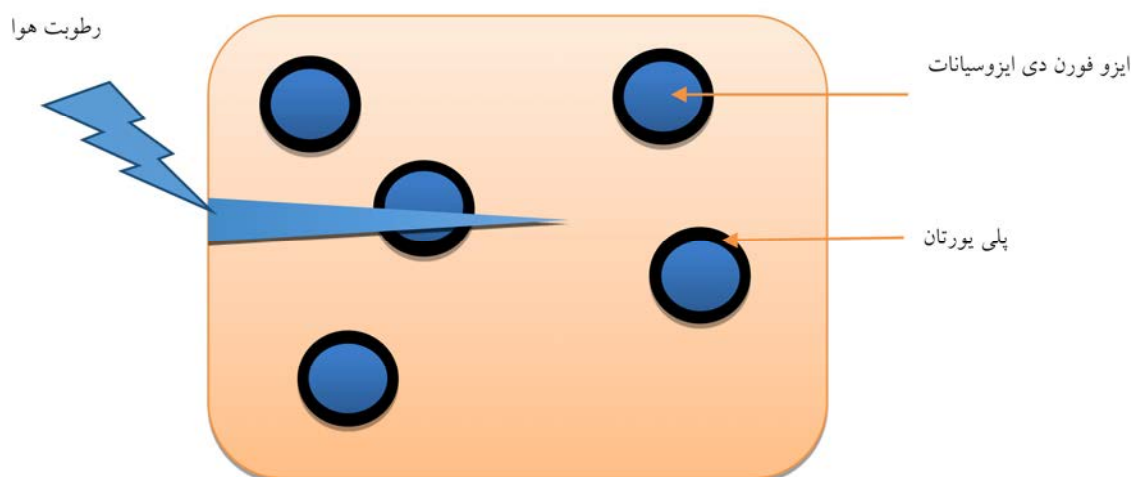
ب- استفاده از دو کپسول مجزا: در این روش دو جز واکنش‌دهنده منومر به صورت جداگانه کپسوله می‌شوند، در صورت آسیب دیدن بستر هر دو نوع کپسول موجود شکسته و منجر به انجام واکنش بسپارش می‌شود. به عنوان مثال دیواره اوره فرمالدهید، عامل احیا پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) با گروه عاملی وینیل و کاتالیزور پلاتینیوم^۱، و در کپسول دوم کوپلیمر PDMS با گروه‌های فعال [۵، ۱۶] و با دیواره اوره فرمالدهید، عامل احیا رژین اپوکسی^۲، و در کپسول دوم سخت‌کننده مرکپتان^۳ [۱۹].

^۳ Mercaptan

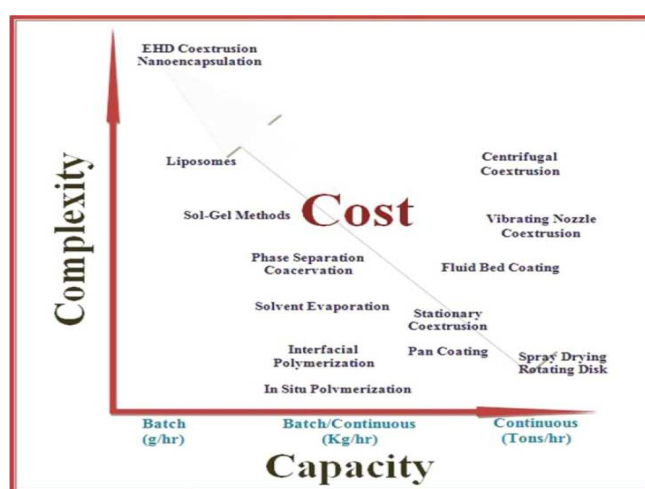
^۴ Living poly styrene

^۱ Platinum

^۲ Epoxy



شکل ۴- استفاده از منومر قابل پخت با رطوبت هوا.



شکل ۵- نمودار ظرفیت تولید بر حسب پیچیدگی روش [۴].

اشاره کرد. با توجه به شکل ۵ و یک ارزیابی ساده مشخص می‌شود که پلیمریزاسیون درجا آسان‌ترین و بهترین روش برای سنتز کپسول‌هاست، زیرا پیچیدگی کمی دارد و نیاز به فناوری بالایی ندارد. شکل ۵ نشان می‌دهد تولید در مقیاس بزرگ و با ظرفیت تولید بالا هزینه، فناوری و ابزار آلات گران قیمت را طلب می‌کند در صورتی که با پیچیدگی کمتر و صرف هزینه‌ای کمتر به وسیله روش پلیمریزاسیون درجا در مقیاس کوچکتر می‌توان کپسول‌ها را سنتز نمود [۴]. می‌توان عنوان کرد تعداد زیادی از محققان که در زمینه پلیمرهای خودترمیم‌شونده تحقیق کرده‌اند از روش پلیمریزاسیون درجا استفاده کرده‌اند. ماده ترمیم‌شونده معمولاً مایع بوده و به این سبب مایع انتخاب شده تا بتواند در ترک‌ها به خوبی جریان پیدا کند، از طرفی یک تغییر کوچک در خواص ماده مرکزی باعث تغییرات چشمگیر در فرآیند کپسوله کردن می‌شود [۳، ۴].

۵- استفاده از منومر قابل پخت به وسیله شرایط طبیعی: در این روش منومری که نقش عامل احیا دارد به صورت کپسوله در بستر پخش شده است و به وسیله عوامل محیطی مانند تماس با هوا، رطوبت و غیره سخت می‌شود. به عنوان مثال دیواره پلی یورتانی، عامل احیا ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) که به وسیله رطوبت هوا پخت می‌شوند.

۳-۳- شیوه سنتز کپسول‌ها

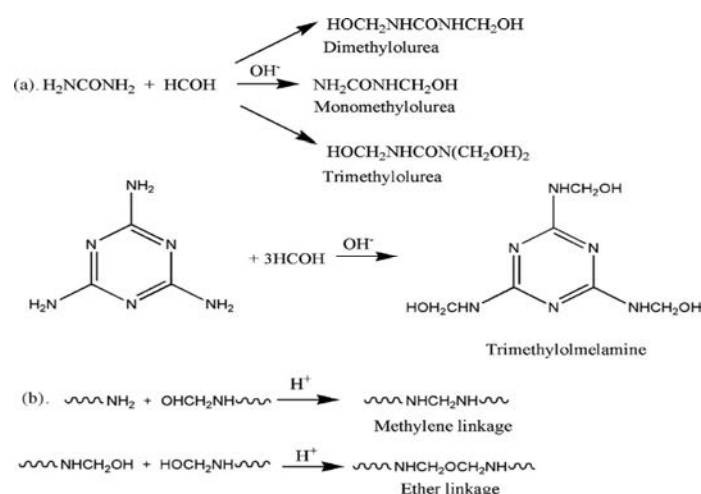
اخیراً فرآیند کپسوله کردن در زمینه‌های جدیدی با فناوری بالا مانند کاغذهای الکترونیک کاربرد فراوان یافته است. روش‌های مختلفی برای سنتز کپسول‌ها وجود دارد که از آنها می‌توان به پلیمریزاسیون بین سطحی، توده کردن^۱، پلیمریزاسیون درجا^۲، اکستروژن^۳، سل-ژل^۴ و غیره

^۱ Coacervation

^۲ In-situ polymerization

^۳ Extrusion

^۴ Sol-gel



شکل ۶- نمای کلی واکنش سنتز پیش پلیمر [۲]

پاشیدگی قطره‌های ماده روغنی (عامل احیا^۳) در حین هم‌زدن در زمان پلیمریزاسیون جلوگیری می‌کند. به خاطر عاملیت بالاتر ملامین شبکه‌های ملامین-فرمالدهید نسبت به اوره-فرمالدهید محکم‌تر هستند و مقاومت بیشتری در برابر آب‌کافت دارند. شکل ۶ نمای کلی واکنش سنتز پیش پلیمر را نشان می‌دهد. بعضی از مطالعات از پلیمریزاسیون یک مرحله‌ای بین سطحی اوره-فرمالدهید تحت شرایط اسیدی استفاده کرده‌اند. تفاوت کلیدی این روش این است که پلیمریزاسیون اوره-فرمالدهید در حضور امولسیون پایدار شده عامل احیا شروع می‌شوند، از نظر عملی به این معنی است که اوره، آمونیوم^۴ و رزورسینول^۵ در ابتدا در محلول عامل فعال سطح حل‌شده و سپس عامل احیا اضافه و با هم‌زدن پایدار می‌شود، بعد از پایداری امولسیون فرمالدهید اضافه شده واکنش نهایی با تنظیم دما و pH آغاز می‌شوند [۲۳-۲۲، ۱۹-۱۸].

۳-۴- نکات مورد توجه در مورد خواص کپسول‌ها

برای تولید موادی با خاصیت خودترمیم‌شوندگی بالا به میکرو/نانو کپسول‌های حاوی عامل احیا نیاز داریم که مقاومت مطلوب، عمر بالای پوسته و چسبندگی عالی با بستر داشته باشند. برای داشتن کپسول‌هایی با عمر طولانی باید پوسته به گونه‌ای باشد که سیال (عامل احیا) درون آن بدون اعمال تنش (ایجاد ترک) از آن خارج نشود یا درون آن نفوذ نکنند. باید به این نکته نیز توجه داشت که این میکرو/نانو کپسول‌ها علاوه بر خاصیت ترمیم خواص فیزیکی بستر از جمله: مدول^۶، استحکام کششی^۷ و مقاومت شکست را نیز تحت شعاع قرار می‌دهند [۲۷-۲۴، ۷، ۶].

۳-۳-۱- پلیمریزاسیون در جا

فرآیند کپسوله‌کردن در محیط آبی انجام می‌شود، عامل احیا یک ماده آب‌گریز است و درون آب یک امولسیون روغن در آب را تشکیل می‌دهد. منومرهای تشکیل‌دهنده پوسته کپسول حاضر در محیط با افزودن کاتالیزور و اعمال دما واکنش پلیمریزاسیون را آغاز می‌کنند. این فرآیند بر روی سطح قطرات عامل احیا ادامه پیدا می‌کند تا زمانی که یک دیواره پلیمری جامد را تشکیل دهد. در اغلب مطالعات از اوره-فرمالدهید و ملامین-فرمالدهید به عنوان پوسته کپسول‌ها استفاده می‌شود. مطالعات گوناگون مشخص کرده‌اند که کپسول‌هایی با دیواره شبکه‌ای شده و غیر قابل حل، قابلیت تشکیل پوسته با این روش را دارند. به علاوه این مواد شیمیایی ارزان و در زمان کار بی‌خطر هستند و این نکته باعث می‌شود برای استفاده در پوشش‌های ضدخوردگی با کارایی بالا و همچنین برای تولید در مقیاس صنعتی مناسب باشند [۲۰-۱۹، ۲].

پلیمریزاسیون اوره-فرمالدهید و ملامین-فرمالدهید می‌تواند هم در محیط اسیدی و هم در محیط بازی انجام شود، و به صورت مرسوم در دو مرحله انجام می‌شود، که مرحله اول در محیط بازی و مرحله دوم در محیط اسیدی است، در مرحله بازی واکنش فرمالدهید با گروه آمینو^۱ حاضر در اوره یا ملامین منجر به تولید پیش پلیمر می‌شود. زمان فرآیند، نسبت آمین به فرمالدهید و ساختار پیش پلیمر بر روی پایداری میکروکپسول تأثیر بسزایی دارد. اگر زمان واکنش متیلول کردن و یا pH محیط واکنش بسیار زیاد شود گروه‌های متیلول^۲ واکنش داده و منجر به تولید پیش پلیمر شبکه‌ای شده می‌شود که برای استفاده به عنوان دیواره کپسول ناکارآمد هستند. بعد از اضافه‌شدن پیش پلیمر به امولسیون پایدار شده عامل احیا و تغییر محیط به محیط اسیدی مرحله دوم پلیمریزاسیون آغاز می‌شود. عوامل فعال سطح از پخش‌شدن و از هم

³ Healing agent

⁴ Ammonium

⁵ Resorcinol

⁶ Modulus

⁷ Tensile strength

¹ Amino group

² Methylol

۱. مواد مرکزی با گرانروی بالا کپسول‌هایی با دیواره نازک و شکل غیر کروی تولید می‌کنند، در موارد استفاده از فرآیند مشابه در سنتز میکرو کپسول‌ها با دو ماده مرکزی متفاوت، مشاهده شده است که از ماده با گرانروی پایین‌تر کپسول‌هایی کاملاً کروی سنتز شده است در صورتی که از ماده مرکزی با گرانروی بالاتر کپسول‌هایی با اشکال کاملاً نامنظم سنتز شده است.

۲. حلالیت مواد پوسته و هسته باید در یکدیگر بررسی شوند، حلالیت پوسته در ماده مرکزی باعث تحلیل رفتن پوسته و از بین رفتن کپسول می‌شود.

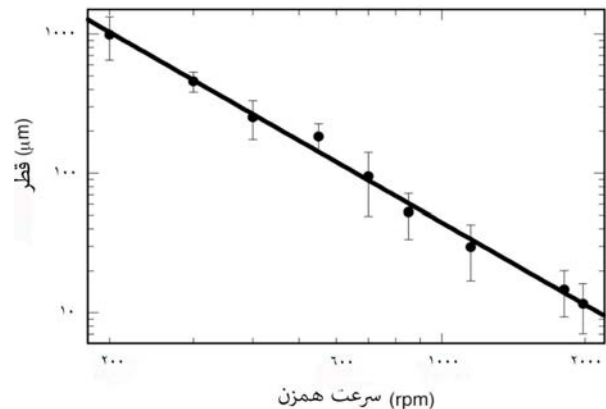
۳-۵- مشکلات و مسائل موجود

چهار مشکل عمده مشاهده شده در مرحله سنتز عبارتند از:

۱. **تجمع زیاد کپسول‌ها:** تجمع بیش از حد باعث کم‌شدن کارایی بعد از پراکنش در بستر و ایجاد نقاط ضعف در بستر می‌شود [۲۸]. برای حل این مشکل توصیه می‌شود برای اختلاط بهتر و یکنواخت‌تر از امواج فرا صوت استفاده شود [۲۹].
۲. **وابستگی زیاد پایداری و مقاومت کپسول‌ها به ماده مرکزی:** در مواردی گزارش شده است که ماهیت ماده مرکزی تاثیر بسزایی در شکل و ضخامت کپسول‌ها دارد [۳]. همان‌گونه که در بالا اشاره شد گرانروی ماده مرکزی به صورت مستقیم روی شکل تاثیر می‌گذارد، برای رفع این مشکل در مواردی که از رزین‌های پلیمری با گرانروی بالا استفاده می‌شود، توصیه می‌شود رزین به وسیله یک رقیق‌کننده بی‌اثر بر دیواره رقیق شود [۳۰].
۳. **تشکیل نانوذرات ناخواسته از جنس دیواره در محیط واکنش:** به خاطر نزدیک‌بودن چگالی این نانوذرات به کپسول‌های سنتز شده، جداسازی بسیار مشکل بوده و وجود این نانوذرات در بستر پلیمری باعث به وجود آمدن جایگاه شروع ترک در بستر می‌شوند [۲]. در راستای حذف تولید این نانوذرات مطالعاتی انجام شده است [۳۱]، در کار گزارش شده با استفاده از یک ماده فعال سطح با عملکرد دوگانه علاوه بر نقش فعال سطحی این ماده نقش کاتالیزور نیز دارد و فرآیند پلیمریزاسیون را در سطح قطرات امولسیون کاتالیزور می‌کند و به همین خاطر پلیمریزاسیون ماده دیواره منجر به تولید نانوذرات نمی‌شود.
۴. **زمان سنتز طولانی:** به دلیل شرایط سنتز دشوار از جمله دمای بالا و نیاز به تنظیم pH در مرحله تجاری‌سازی مشکل ایجاد می‌کند [۳].

۴- نتیجه‌گیری

سیستم‌های خودترمیم‌شونده دسته‌ای از مواد هستند که پتانسیل بالایی برای رشد دارند و با توجه به کارایی آنها ارزش بالایی از جهت مطالعه دارند. با توجه به اثبات کارایی سیستم‌های پایه کپسولی در حال حاضر کانون توجه مطالعات کنونی اکثراً معطوف به بهبود روش سنتز میکروکپسول‌های حاوی ماده احیا است. در سال‌های اخیر محققان از



شکل ۷- نمودار وابستگی اندازه کپسول‌ها به نرخ هم‌زن [۲].

نکته قابل توجه دیگر که هم در بحث احیا و هم در بحث خواص فیزیکی تاثیر بسزایی داشته است اندازه این کپسول‌هاست، اندازه کپسول‌ها علاوه بر بستر در زمینه کارایی احیا و مقاومت مکانیکی خود کپسول‌ها نیز بسیار با اهمیت است، از طرفی در کارهای پیشین دیده شده است یک رابطه خطی بین قطر کپسول‌ها و سرعت هم‌زن وجود دارد به گونه‌ای که کپسول‌هایی با قطر ۱۰-۱۰۰۰ میکرومتر در اثر تغییر سرعت هم‌زن از ۲۰۰-۲۰۰۰ دور بر دقیقه تولید شده‌اند (شکل ۷) [۲].

شرایط لازم برای برای داشتن کارایی خوب [۳]:

۱. کپسول‌ها در حین فرمولاسیون، نگهداری و کاربرد صدمه نبینند، صدمه‌دیدن کپسول‌ها علاوه بر مختل کردن فرآیند ترمیم ممکن است خواص مکانیکی بستر را تحت شعاع قرار دهد.
۲. مواد شیمیایی فعال به اندازه کافی موجود باشد، لازمه انجام تمام و کمال فرآیند ترمیم جاری‌شدن مواد مرکزی احیاکننده در محل صدمات و واکنش با شروع‌کننده واکنش است که در صورت عدم وجود مواد شیمیایی کافی فرآیند ترمیم به صورت کامل انجام نمی‌شود.
۳. سرعت واکنش مواد مرکزی به اندازه مطلوب باشد، در قطعات پلیمری تحت تنش باید سرعت واکنش مواد مرکزی بیشتر یا برابر با صدمات وارده باشد تا خاصیت خودترمیم‌شوندگی معنادار باشد.
۴. سرعت رهاسازی مواد از کپسول‌ها بعد از بروز آسیب کافی باشد، ماهیت و گرانروی ماده مرکزی باید به گونه‌ای باشد تا بلافاصله بعد از آسیب، ماده ترمیم‌کننده در ناحیه آسیب جاری شود.
۵. خواص بستر را تحت تاثیر منفی قرار ندهد، دو مشخصه از کپسول‌ها که می‌توانند خواص بستر را تحت تاثیر سوء قرار دهند، اندازه کپسول‌ها و پراکنده‌کردن آنهاست. اندازه کپسول‌ها در صورت بزرگ بودن می‌توانند به شکل نقاط ضعف عمل کنند، لذا اندازه کپسول‌ها باید به گونه‌ای باشد که اندازه مناسب را همراه با بیشترین ماده مرکزی داشته باشد. پراکنده‌شدن بد کپسول‌ها باعث تجمع بیش از حد می‌شود و نقاط ضعف را در بستر به وجود می‌آورد.

دو نکته مهم دیگری که در انتخاب مواد تشکیل دهنده کپسول‌ها باید مد نظر گرفته شوند عبارتند از [۳]:

ماده مرکزی، سرعت انتقال ماده مرکزی به محل آسیب و سرعت واکنش مواد مرکزی. عدم وجود مواد شیمیایی به میزان کافی باعث ترمیم ناقص و کاهش سرعت انتقال ماده می‌شود. در موارد استفاده از رزین‌های پلیمری با گرانیوی بالا حتماً ماده مرکزی باید رقیق شود تا کیسول‌های کاملاً کروی سنتز شود و سرعت رهاسازی و انتقال ماده مرکزی به ناحیه آسیب دیده مطلوب باشد. بازیابی خواص نوری و شفافیت ماده پلیمری بعد از احیا می‌تواند بسیار مطلوب باشد که با استفاده از یک ماده با ضریب شکست یکسان به عنوان ماده احیا می‌توان به این مهم دست یافت.

روش پلیمریزاسیون در جا برای سنتز میکروکیسول‌ها استفاده کرده‌اند و به موفقیت‌های قابل توجه و چشم‌گیری دست یافته‌اند، در این روش به واسطه استفاده از مواد ارزان قیمت و تجهیزات ساده پتانسیل بالایی برای سنتز کیسول‌هایی با کارایی بالا و هزینه پایین وجود دارد. سیستم‌های پایه کیسولی می‌توانند به کمک امواج فراصوت در اکثر پلیمرهای موجود پراکنده شوند ولی بعد از ترمیم یک ناحیه، آن ناحیه قابلیت ترمیم‌کنندگی خود را از دست می‌دهد. سرعت ترمیم در مواد خودترمیم‌شونده مجموع سه سرعت است که عبارتند از: سرعت رهاسازی

۵- مراجع

1. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. brown, S. Viswanathan, "Autonomic healing of polymer composites", *Nature*, 409, 794-797, **2001**.
2. E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, "In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of Dicyclopentadiene", *microencapsulation*, 20, 719-730, **2003**.
3. T. Nesterova, K. D. Johansen, SørenKiil, "Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods", *Prog. Org. Coat.*, 70, 342-352, **2011**.
4. M. Samadzadeh, S. Hatami Boura, M. Peikari, S. M. Kasiriha, A. Ashrafi, "A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules", *Prog. Org. Coat.*, 68, 159-164, **2010**.
5. M. W. Keller, S. R. White, N. R. Sottos, "A Self-Healing Poly (Dimethyl Siloxane) Elastomer", *Adv. Funct. Mater*, 17, 2399-2404, **2007**.
6. E. L. Kirkby, V. J. Michaud, J.-A. E. Månson, N. R. Sottos, S. R. White, "Performance of self-healing epoxy with microencapsulated healing agent and shape memory alloy wires", *Polymer*, 50, 5533-5538, **2009**.
7. E. N. Brown, S. R. White, N. R. Sottos, "Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—Part II: In situ self-healing", *Compos. Sci. Technol.*, 65, 2474-2480, **2005**.
8. Z. Yang, Z. Wei, L. Le-ping, W. Si-jie, L. Wu-jun, "The self-healing composite anticorrosion coating", *Physics Procedia*, 18, 216-221, **2011**.
9. W. Zeno, W. Jr, *Organic Coatings*, 3rd Ed, New Jersey, John Wiley & Sons, **2007**.
10. D. Stoye, *Paints, Coatings and Solvents*, England, 2nd Ed., Wiley-VCH, **1998**.
11. P. A. Schweitzer, "Corrosion of Linings and Coatings", 2nd Ed, England, CRC Press, **2007**.
12. D. G. Weldon, "Failure Analysis of Paints and Coatings", Revised Ed., John Wiley & Sons, **2009**.
13. P. A. Schweitzer, *Paint and Coatings*, England, CRC Press, **2006**.
14. D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, "Self-healing epoxy based on cationic chain polymerization", *polymer*, 50, 2967-2975, **2009**.
15. B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, "Self-Healing Polymers and Composites", *Annu. Rev. Mater. Res*, 40, 179-211, **2010**.
16. S. Hyoun C. H. Magnus Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, P. V. Braun, "Poly dimethyl siloxane-Based Self-Healing Materials", *Adv. Mater*, 18, 997-1000, **2006**.
17. L. Yao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, "Self-healing linear polymers based on RAFT polymerization", *Polymer* 52, 3137-3145, **2011**.
18. X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, M. R. Kessler, "Synthesis and Characterization of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents", *j. Macromol. Mater. Eng*, 294, 389-395, **2009**.
19. Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, J. Chen, G. C. Yang, X. Mei Li, "Self-Healing Polymeric Materials Using Epoxy/Mercaptan as the Healtant", *j. Macromolecules*, 41, 5197-5202, **2008**.
20. D. G. Shchukin, H. Mchwald, "Self-Repairing Coatings Containing Active Nano reservoirs", *Small*, 3, 926-943, **2007**.
21. J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, "Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers", *Macromolecules*, 41, 9650-9655, **2008**.
22. L. Yuan, A. Gu, G. Liang, "Preparation and properties of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins", *Mater. Chem. Phys.*, 110, 417-425, **2008**.
23. M. Palanikkumaran, K. K Gupta, A. K Agraval, M. Jassalb, "Effect of emulsion preparation method on microencapsulation of n-octadecan using melamine-formaldehyde pre-polymer", *Indian J. Fibre Text. Res.*, 35, 101-106, **2010**.
24. M. W. Keller, N. R. Sottos, "Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer", *Experimental Mechanics*, 46, 725-733, **2006**.
25. R. P. Wool, "Self-healing materials: A review", *Soft Matter.*, 4, 400-418, **2008**.
26. B. J. Blaiszik, N. R. Sottos, S. R. White, "Nanocapsules for self-healing materials", *Compos. Sci. Technol.*, 68, 978-986, **2008**.
27. B. J. Blaiszik, M. M. Caruso, D. A. McIlroy, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, "Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials", *Polymer*, 50, 990-997, **2009**.
28. Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. C. Yang, "Study of factors related to performance improvement of self-healing epoxy based on dual encapsulated healant", *Polymer*, 50, 5771-5781, **2009**.
29. Z. L., H. Chen, "Analytical models for determining the dosage of capsules embedded in self-healing materials", *Computational Materials Science*, 68, 81-89, **2013**.
30. S. Hatami Boura, M. Peikari, A. Ashrafi, M. Samadzadeh, "Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings-micro and nano sized capsules containing linseed oil", *Prog. Org. Coat.*, 75, 292-300, **2012**.
31. E. babaei, M. pishvaei, F. najafi, "Synthesis and characterization of urea modified melamine-formaldehyde microcapsules containing healing agent", 10th international seminar on polymer scienc and technology, Tehran, **2012**.