بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی
دانشکده مهندسی و علم مواد

مواد پیشرفته

جلسه یازدهم

(مواد خودترمیم)

دکتر رضا اسلامی فارسانی

مواد خودترمیم شونده

ریزترک‌ها یکی از مهلک‌ترین آسیب‌هایی هستند که در شرایط کاری، در سازه‌های کامپوزیتی زمینه پلیمری ظاهر شده و به طرز چشمگیری موجب کاهش عمر این سازه‌ها می‌شوند.

از آن جایی که ردیابی و تعمیر آسیب‌های ایجاد شده در بخش‌های داخلی سازه‌های کامپوزیتی امری دشوار است، باید از موادی استفاده شود که قابلیت ترمیم خودکار عیوب داخلی را داشته باشند.

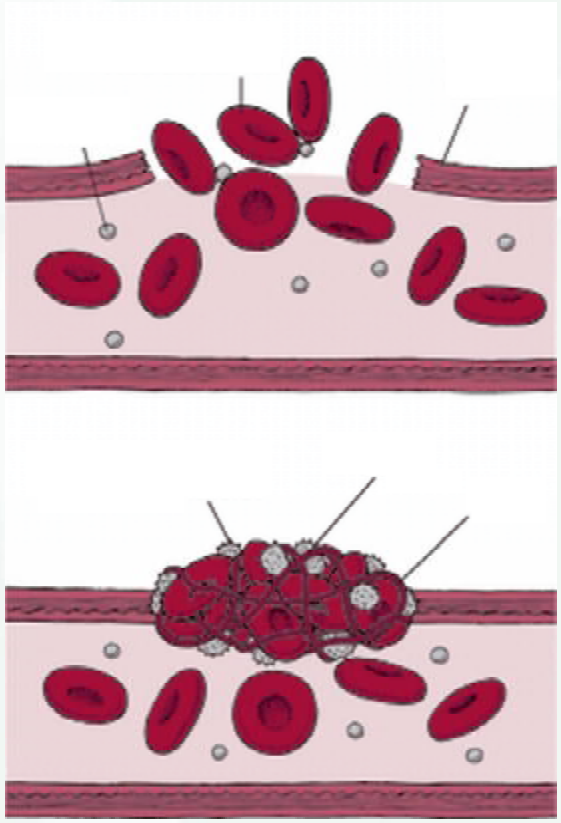
مواد خودترمیم شونده

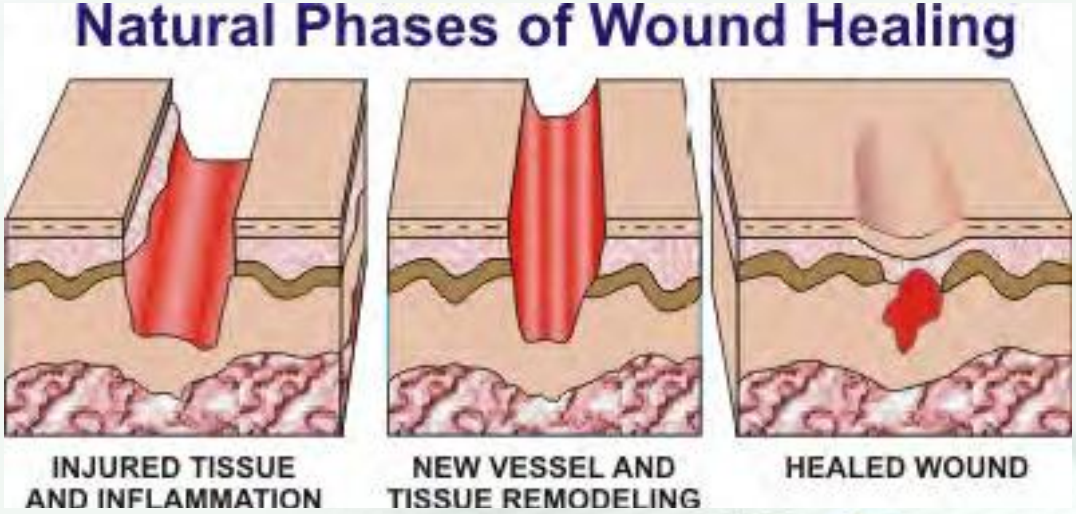
مواد خود ترمیم (Self-Healing Materials) در پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده قادر هستند تا در پاسخ به بروز آسیب به ماده (ریزترک‌ها، جدایش الیاف از زمینه، بیرون‌زدگی الیاف از زمینه، ترک بین لایه‌ای در زمینه، تورقی‌شدن، تغییرشکل و...) از خود واکنش نشان داده و عملیات ترمیم را در هر زمانی انجام دهند.

فرآیند خودترمیمی امکان تعمیر آسیب در مواد کامپوزیتی را در شرایط سرویس فراهم می‌کند و همچنین نسبت به روش‌های مرسوم تعمیر از هزینه کمتر، سرعت بیشتر و بازده بیشتری برخوردار است.

مواد خودترمیم شونده

در طبیعت، مواد مرکب زیستی از طریق مکانیزم‌های احیاء کننده پیچیده و ترمیم خودکار نسبت به آسیب‌های وارده عکس‌العمل نشان می‌دهند.

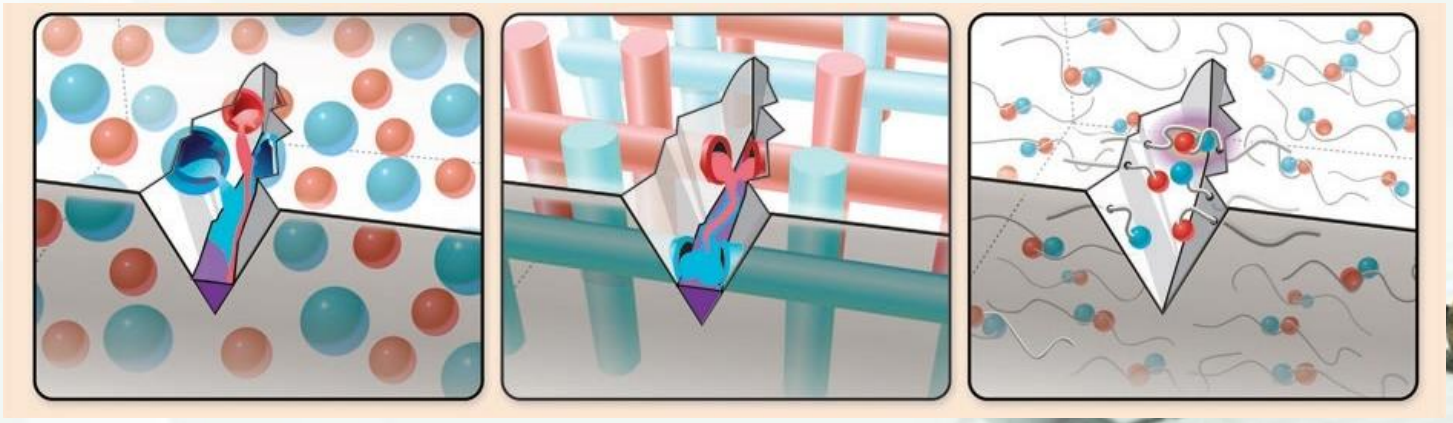




فرآیندهای خودترمیمی

فرآیند خودترمیمی در پلیمرها و کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با الیاف نیز با الگوبرداری از مکانیزم‌های زیستی به چند طریق قابل دستیابی است:

- فرآیندهای خودترمیمی ذاتی با تغییر ساختار مولکولی پلیمرها (شکل الف)
- الیاف توخالی، شبکه‌های آوندی نافذ (شکل ب)
- استفاده از کپسول‌های پر شده با مواد خودترمیم‌شونده (شکل ج)



الف ب ج

Company Logo

تاریخچه مواد خودترمیم شونده

پیشنهاد تولید مواد خودترمیم‌شونده: دهه 60 میلادی - شوروی سابق

اولین بررسی‌ها به‌منظور خودترمیم نمودن مواد مورد استفاده در فضاپیماهای اکتشافی مانند آپولو و شاتل: سال 1970 - امریکا

مفهوم پلیمرهای خودترمیم‌شونده با هدف ترمیم ریزترک‌های غیرقابل مشاهده در سازه‌های پلیمری و کامپوزیتی و افزایش عمرکاری و ایمنی این سازه‌ها برای اولین بار در دهه 80 میلادی مطرح شد.

ساخت اولین کامپوزیت پلیمری خودترمیم‌شونده توسط درای و سوتوز در سال 1993

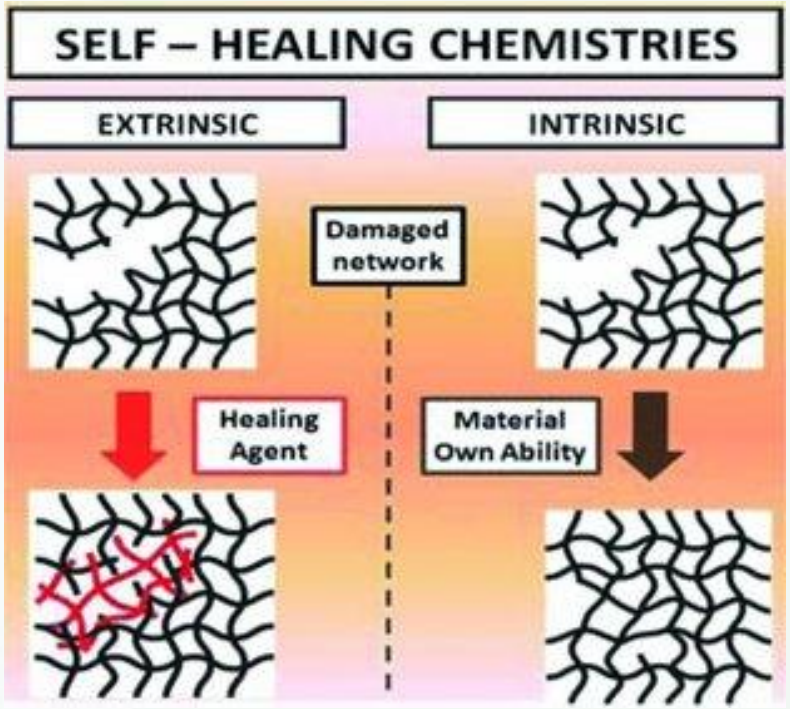
با استفاده از الیاف توخالی حاوی مواد خودترمیم‌شونده – دانشگاه ایلینویا

شرایط ایجاد خودترمیمی

- ماده باید درمعرض تخریب تدریجی باشد به عنوان مثال با اعمال بار دینامیکی که منجر به تشکیل میکروترک‌ها می‌شود.
- در صورت استفاده از الیاف به عنوان عامل ترمیم باید الیاف شامل مایع خودترمیم باشد.
- الیاف به منظور آزادسازی عامل ترمیم‌کننده به محرک نیاز دارند.
- پوشش یا الیاف در واکنش با محرک باید حذف شود.
- مایع باید موجب ترمیم کامپوزیت تخریب شده شود.

مکانیزم های خودترمیمی

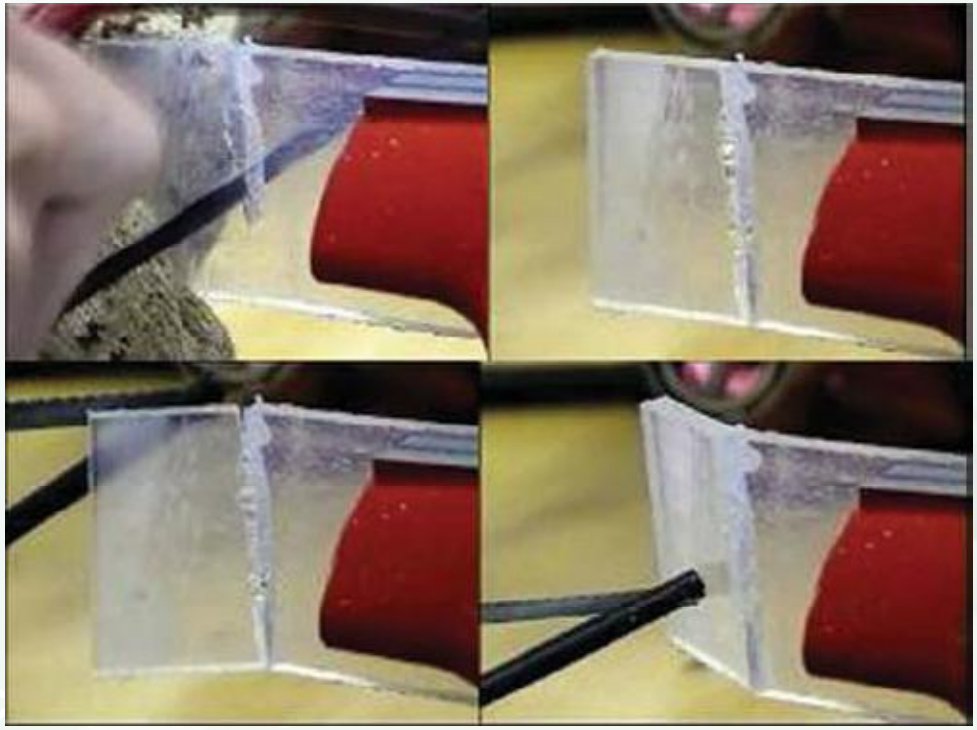
- مکانیزم‌های خودترمیمی در حالت کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند:
- خودترمیمی ذاتی یا خودکار Intrinsic
- خودترمیمی غیرذاتی (نیازمند دخالت عامل خارجی) Extrinsic



خودترمیمی ذاتی در پلیمرها

بطور کلی سیستم‌های خودترمیم‌شونده ذاتی یا برگشت‌پذیر، پلیمرهایی هستند که در برابر محرک، به حالت غیرشبکه‌ای، الیگومری و منومری خود تبدیل شده و قابلیت بازگشت مجدد به ساختار پلیمری اولیه خود را دارند.

مطابق با مکانیزم‌های مولکولی غالب در پلیمرها، فرآیند ترمیم ذاتی به دو حالت کلی تقسیم می‌شود:

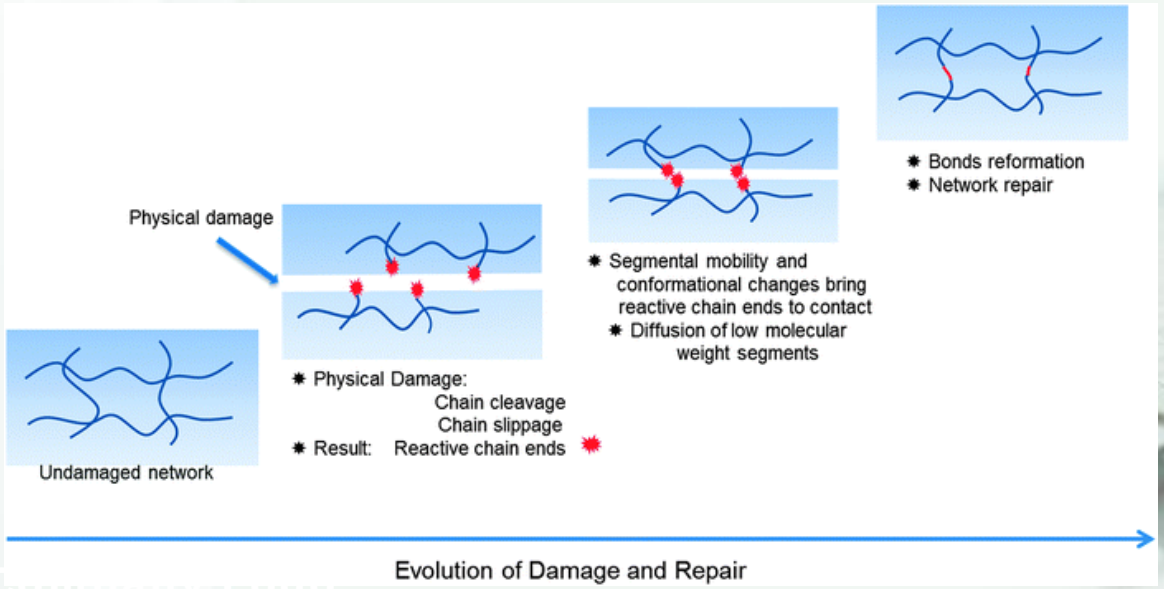


- بر مبنای واکنش‌های فیزیکی
- بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های فیزیکی

فرآیند ترمیم طی پنج مرحله زیر صورت می پذیرد:

- بازآرایی سطح که متاثر از اصول اولیه نفوذ و توپولوژی سطح است.
- نزدیک شدن به سطح که مربوط به اصول ترمیم است.
- ترشوندگی
- نفوذ که عامل اصلی کنترل بازیابی خواص مکانیکی است.
- ناپدید شدن ترک‌ها



خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

درحقیقت ترک‌ها و افت استحکام ممکن است به علت تغییرات ساختاری اتم‌ها یا مولکول‌های پلیمر (مانند برش زنجیره مولکولی) باشد، بنابراین واکنش عکس‌العمل، یعنی برقراری پیوند بین مولکول‌های شکسته شده اولین مرحله در ترمیم ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی به شمار می‌آید. انواع فرآیندهای خودترمیمی شیمیایی عبارتند از:

- مواد ترمیم‌پذیر براساس واکنش‌های برگشت‌پذیر
- ترمیم از طریق توزیع یک پلیمر گرمانرم در زمینه اصلی
- زوج‌شدن یونومرها (در این مواد، ترمیم در اثر برهم‌کنش‌های یونی انجام می‌شود)
- ترمیم با استفاده از مواد ابرمولکولی (این مواد در اثر اعمال نیروی مکانیکی، خودبه‌خود ترمیم می‌شوند)
- ترمیم از طریق نفوذ مولکولی

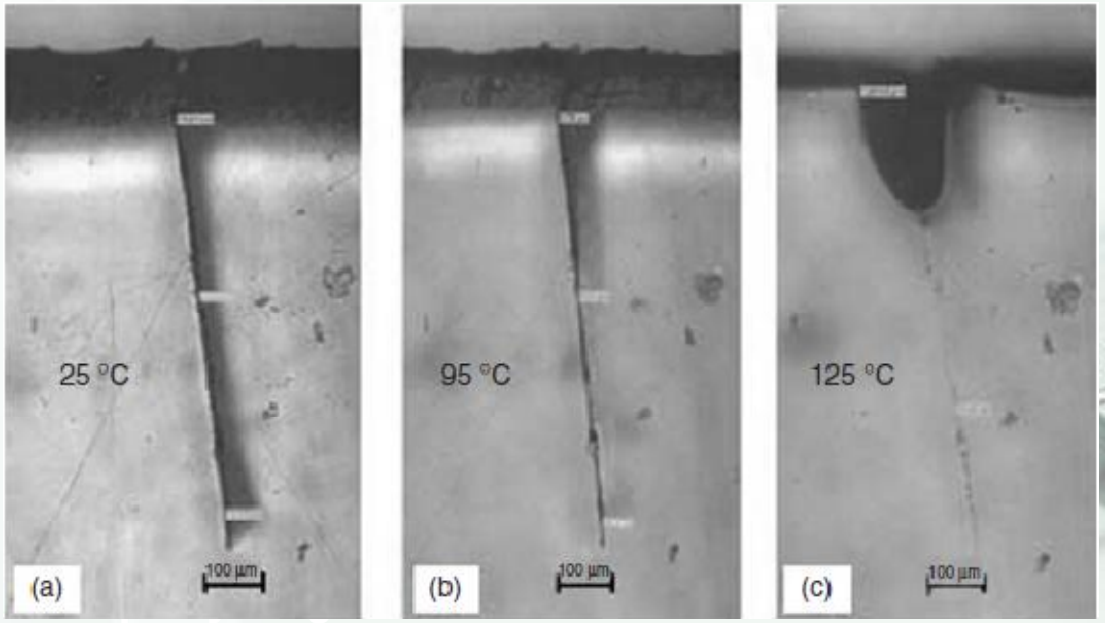
Company Logo

خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

ü براساس واکنش‌های برگشت‌پذیر

- مواد خودترمیم‌شونده گرمایی

خوترمیمی گرمایی عمدتاً شامل واکنش‌های دیلز-آلدر Diels-Alder, DA و برگشت آن Retro Diels-Alder, rDA می‌شود.

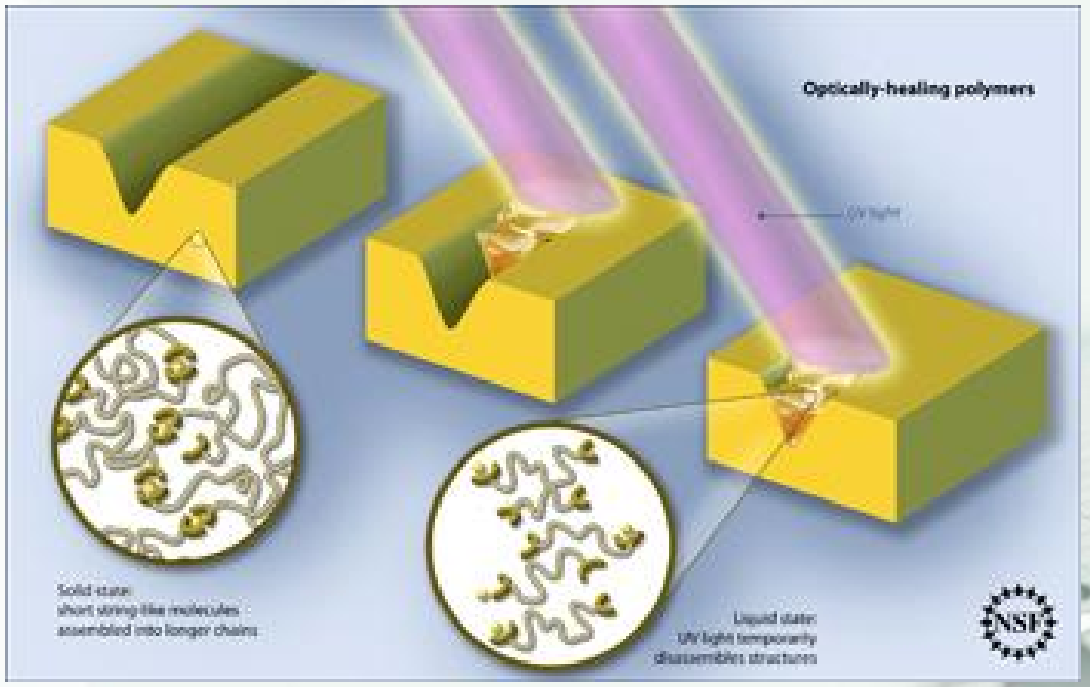


خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

ü بر اساس واکنش‌های برگشت‌پذیر

- مواد خودترمیم‌شونده نوری

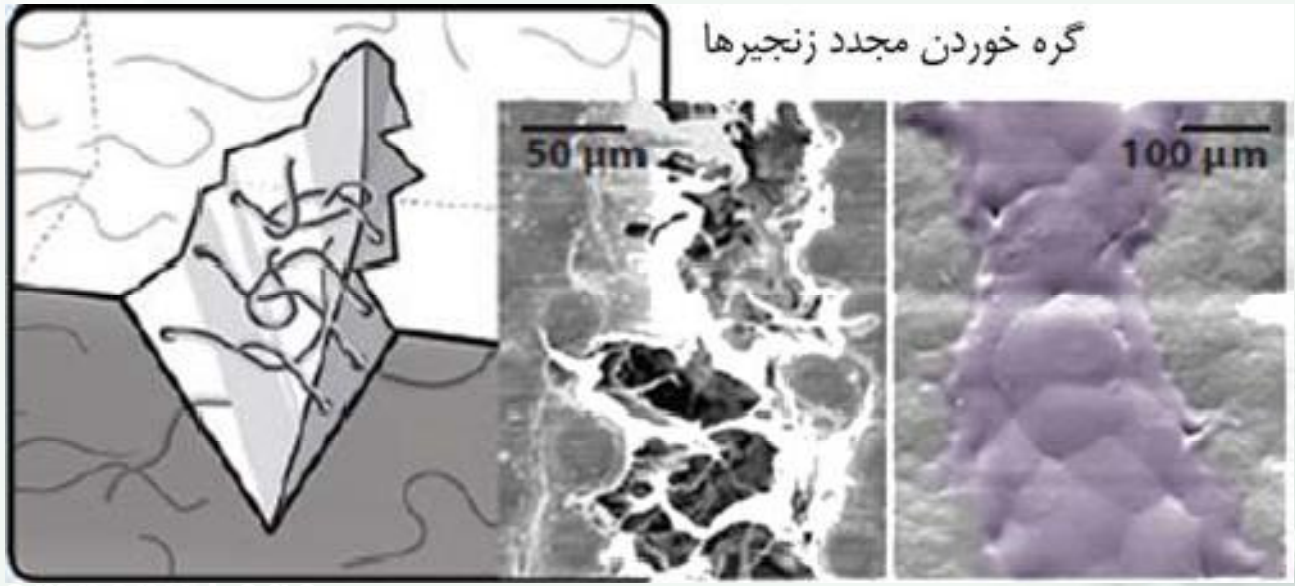
ایجاد پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر از طریق واکنش‌های افزایشی حلقوی، با کمک گرما یا نور قابل انجام است.



خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

خودترمیمی ذاتی ترمیم از طریق توزیع یک پلیمر گرمانرم در زمینه اصلی

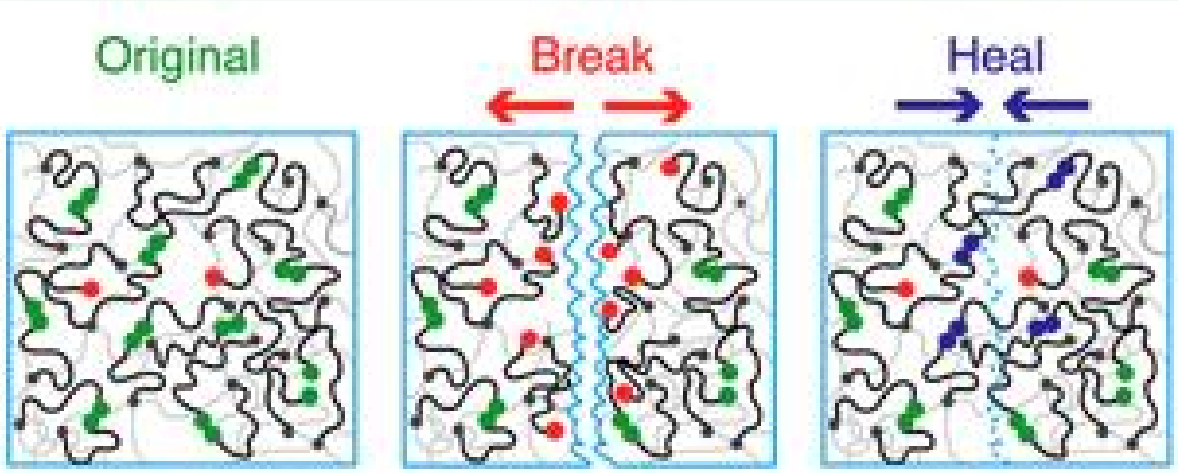
در پلیمرهای گرماسخت، می‌توان از طریق قراردادن یک افزودنی گرمانرم در زمینه به خاصیت خودترمیمی دست یافت. نمونه‌ای از این سیستم افزودن پلیمر گرمانرم پلی‌کاپرولاکتون (PCL) به یک کامپوزیت زمینه اپوکسی است که در اثر گرمادهی ذوب شده و درون زمینه اپوکسی توزیع می‌شود.



خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

ü خودترمیمی ذاتی ترمیم از طریق نفوذ مولکولی

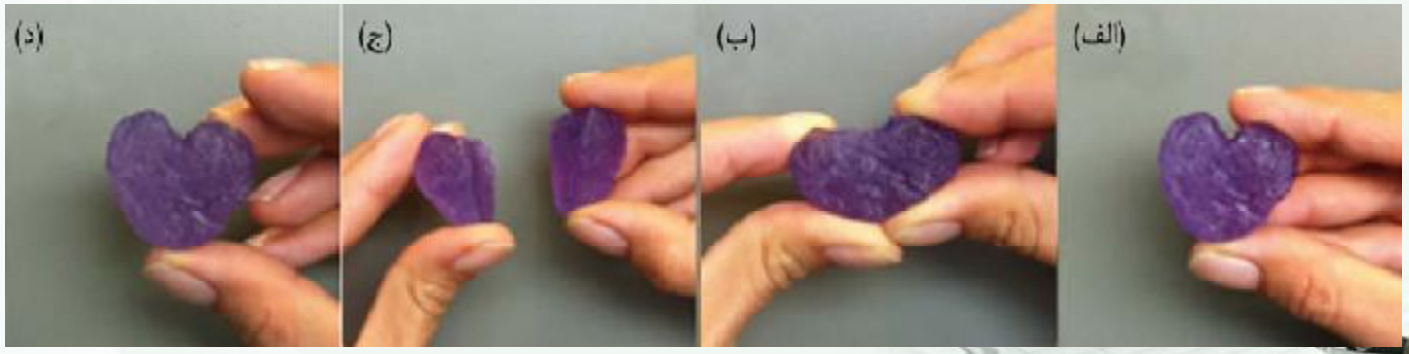
چنین سازوکاری در کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرن-ایزوپرن-استایرن و استایرن بررسی شده است. فرآیند ترمیم در این پلیمرها وابسته به زمان و دماست و پس از بسته شدن حفره‌های ایجاد شده، برهم‌کنش‌های سطحی و گره‌خوردگی‌های مولکولی بین سطوح آسیب دیده رخ می‌دهد.



خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

ü خودترمیمی ذاتی ترمیم با استفاده از مواد ابرمولکولی

سیستم‌های غیرکووالانسی یا ابرمولکول‌ها پلیمرهایی هستند که پلیمر شدن یا شبکه‌ای شدن در آنها از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی منومرها یا شاخه‌های جانبی انجام می‌پذیرد. در میان این دسته از مواد، پلیمرهایی که حاوی پیوند هیدروژنی هستند در کانون توجه محققان قرار گرفته‌اند. برگشت‌پذیری پیوند هیدروژنی قادر است تا خاصیت ترمیم‌پذیری را در مواد پلیمری ایجاد کند.



مراحل ترمیم هیدروژل یوریوپیریمدینون

خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

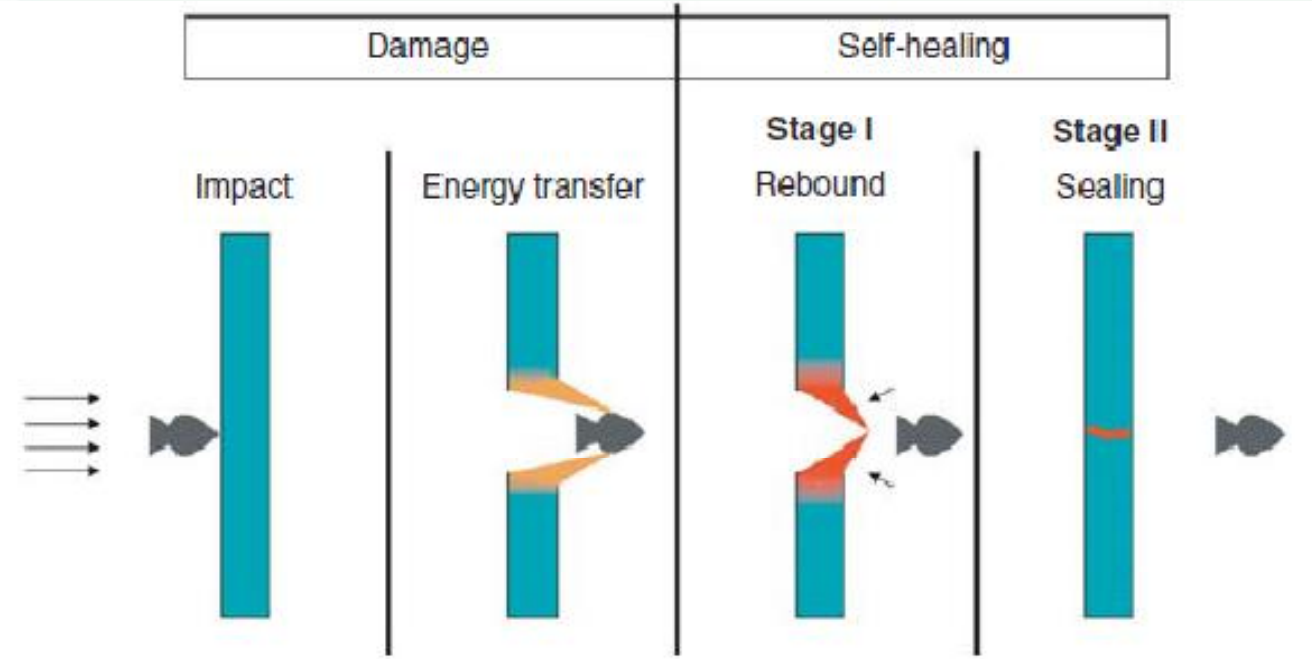
ü خودترمیمی ذاتی ترمیم با استفاده از زوج‌شدن یونومرها

ü در یونومرها دمای بحرانی وجود دارد که در دماهای بیش از آن ساختار منظم خوشه‌ای از بین می‌رود. با کاهش دما مجدداً و به تدریج شبکه عرضی ایجاد شده و باعث ترمیم پلیمر می‌شود. به دلیل برگشت‌پذیری تشکیل بخش یونی، ترمیم موضعی قادر به تکرار خواهد بود.

ü نمونه‌ای از این یونومرهای ترمیم‌شونده، کوپلیمرهای اتیلن-متاکریلیک اسید است که دارای بخش‌های یونومری هستند. گرمای ایجاد شده به وسیله عامل تخریب به عنوان یک محرک ترمیم عمل می‌کند، بنابراین در این مواد به اعمال گرمای خارجی نیازی نیست.

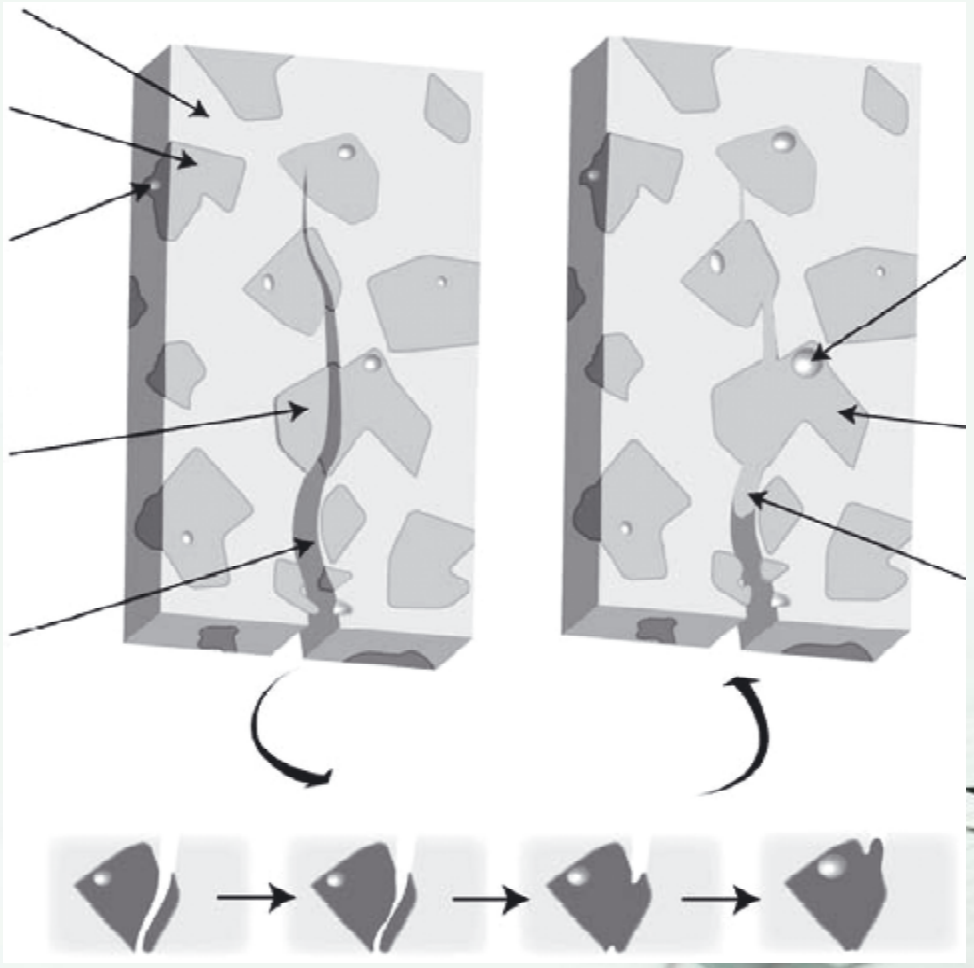
خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

- خودترمیمی ذاتی ترمیم با استفاده از زوج‌شدن یونومرها



خودترمیمی ذاتی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی

- خودترمیمی ذاتی ترمیم با استفاده از زوج‌شدن یونومرها



ترمیم ترک در کامپوزیت زمینه اپوکسی حاوی کوپلیمرهای اتیلن - متاکریلیک اسید

Company Logo

خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

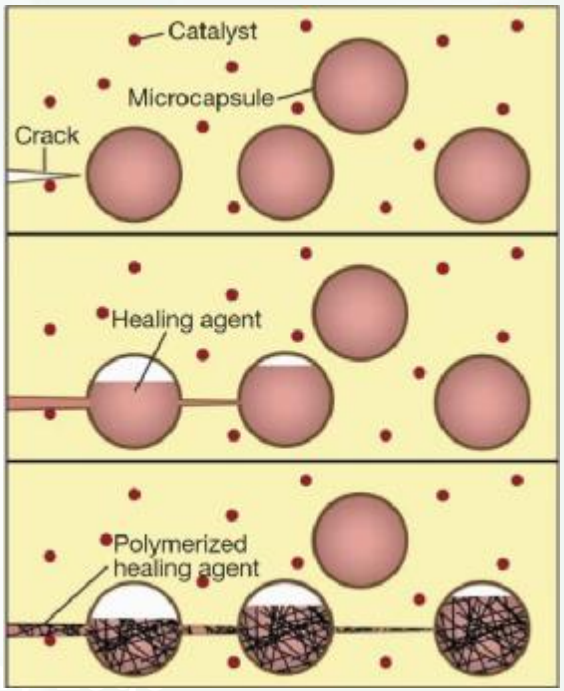
در این سیستم‌ها زمینه پلیمری به تنهایی قابلیت ترمیم ندارد، بلکه خودترمیمی در آن بواسطه عامل ترمیم ایجاد می‌شود. بطور کلی خودترمیمی غیرذاتی به سه صورت کلی زیر محقق می‌شود:

- کپسول‌دار کردن
- استفاده از الیاف توخالی
- استفاده از شبکه‌های توخالی

خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

ü خودترمیمی با کپسول

کپسول در مواد کامپوزیتی و پلیمرها به شکل ذراتی کروی (هسته- پوسته) است که با عامل خودترمیمی پر شده و در ابعاد میکرو ساخته می‌شود. با ایجاد ترک جداره کپسول‌ها شکسته شده و عامل ترمیم که در دمای ترمیم به شکل مایع است توسط نیروی موئینگی به داخل ترک جاری می‌شود. سپس مایع آزاد شده در مجاورت کاتالیزوری که از قبل در محیط پراکنده شده است، پلیمره شده و شکاف را ترمیم می‌کند.



خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

خودترمیمی با کپسول

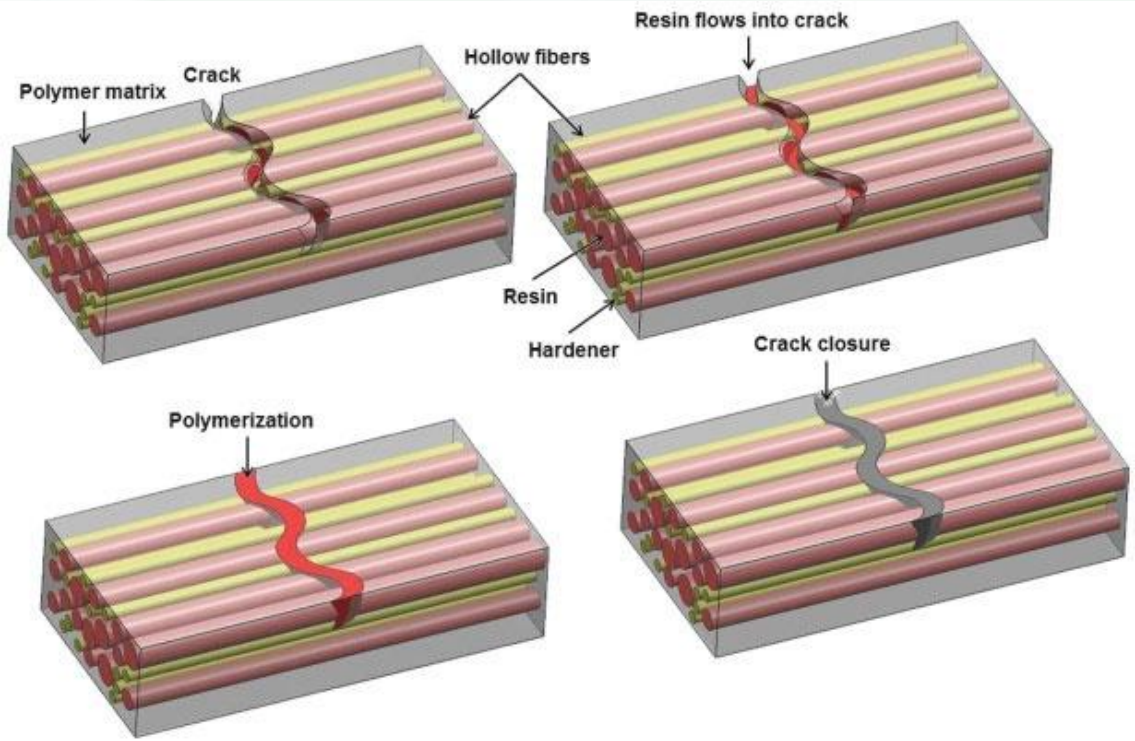
برای کپسوله کردن عامل ترمیم، فنون مختلفی وجود دارد که از جمله آن ها می‌توان به روش درجا (امولسیون، تعلیق)، توده‌ای، بین سطحی، پخش قابل ذوب و اکسترودژن اشاره کرد. کپسول‌های مورد استفاده معمولاً از جنس اوره-فرمالدهید، ملامین-فرمالدهید، ملامین-اوره-فرمالدهید و یا پلی‌اورتان‌ها و آکریلات‌ها هستند.

مهم‌ترین عیب در روش خودترمیمی بر مبنای میکرو/نانوکپسول‌ها، عدم اطمینان از ترمیم کامل است. این مساله به دلیل مقدار کم عامل ترمیم آزاد شده در محیط در مقایسه با حجم مناطق آسیب دیده است. از آنجایی که وجود میکروکپسول‌ها سبب ایجاد نقص در زمینه پلیمری می‌شود، بنابراین با افزایش غلظت کپسول‌ها مقدار مناطق آسیب‌دیده ناشی از عوامل مخرب افزایش می‌یابد.

خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

خودترمیمی بر پایه الیاف توخالی

الیاف شیشه توخالی که با عامل ترمیم مناسب از طریق فرآیند موئینگی پر می‌شوند، در اثر ایجاد ترک در زمینه شکسته شده و عامل ترمیم را وارد محیط ترک می‌کنند. در نتیجه فرآیند پلیمره شدن و عمل ترمیم ترک‌ها انجام می‌گیرد.



خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

ü خودترمیمی بر پایه الیاف توخالی

مزایای استفاده از خودترمیمی براساس استفاده از الیاف توخالی عبارتند از:

- ü دسترسی به درصد حجمی بیشتری از عامل ترمیم کننده
- ü روش‌های فعال‌سازی متنوع
- ü بازرسی چشمی منطقه آسیب دیده
- ü اختلاط آسان عامل ترمیم در الیاف توخالی

خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

ü خودترمیمی بر پایه الیاف توخالی

معایب استفاده از خودترمیمی براساس استفاده از الیاف توخالی عبارتند از:

- ü الیاف باید به منظور آزاد سازی عامل ترمیم کننده شکسته شود.
- ü باید رزین با ویسکوزیته کم به منظور تسهیل نفوذ الیاف استفاده شود.
- ü استفاده از الیاف شیشه توخالی در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف کربن مسائلی را در مورد ضریب انبساط حرارتی ایجاد خواهد نمود.

خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

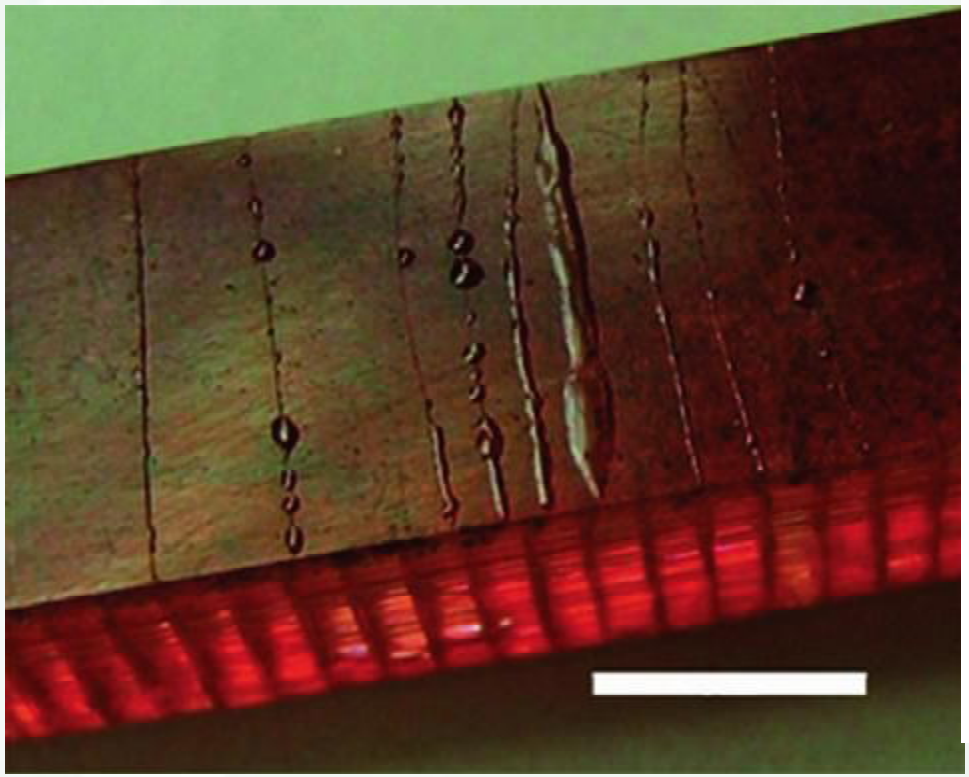
خودترمیمی بر پایه شبکه‌های آوندی

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 ترک در زمینه پلیمری، عامل ترمیم از شبکه‌های مجرادار آزاد شده و فرآیند ترمیم انجام می‌شود.

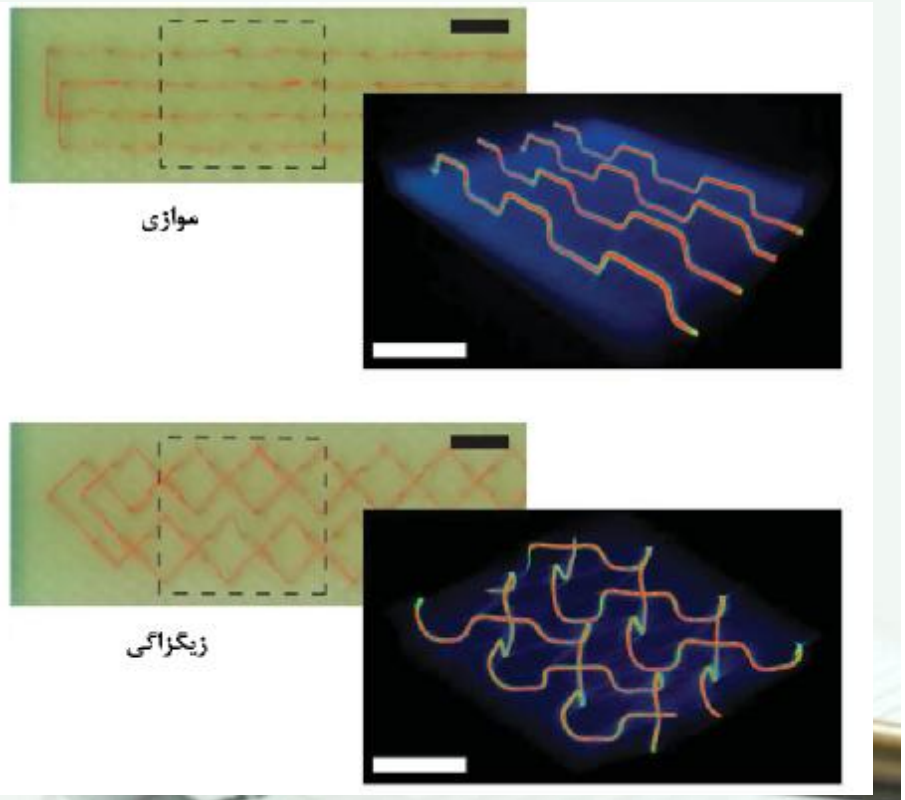
مطالعات انجام شده نشانگر آن است که سیستم‌های شبکه‌ای و آوندی از سیستم‌های کپسولی حجیم‌تر بوده و در مواردی کاربرد دارند که وسعت ناحیه تخریب زیاد باشد. اما در انتخاب آنها باید به ضخامت زمینه توجه شود، زیرا در مواردی مانند روکش‌ها این مواد می‌توانند روی شکل ظاهری و خواص روکش اثر منفی داشته باشند. بنابراین استفاده از سیستم‌های شبکه‌ای و آوندی در پوشش‌های خودترمیم توصیه نمی‌شود.

خودترمیمی غیرذاتی در پلیمرها

- خودترمیمی بر پایه شبکه‌های آوندی



نمونه کامپوزیت ترمیم شده با شبکه آوندی



الگوهای موازی و زیگزاگی شبکه‌های آوندی

ارزیابی بازده فرآیند ترمیم

هدف از ترمیم، بازیابی عملکرد یا خاصیت از دست رفته در پلیمر تخریب‌شده است. پرکردن کامل فضای آسیب دیده و ایجاد پیوند بین سطوح آسیب دیده می‌تواند خواص از دست رفته را به سیستم بازگرداند.

بطور کلی می‌توان گفت که بازده ترمیم در زمینه‌های پلیمری گرماسخت بیش از پلیمرهای گرمانرم است.

با توجه به انواع آسیب‌های ممکن در پلیمرها و کامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت‌شده با الیاف (لایه‌لایه شدن، ترک خوردگی سطحی، پاره شدن الیاف، ترک ناشی از نیروهای متقاطع، حفره، خراش، ساییدگی، ریزترک‌ها و ...) بازدهی ترمیم با توجه به رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\text{بازده ترمیم} = \frac{\text{مقدار خاصیت ترمیم‌شده}}{\text{مقدار خاصیت اولیه}} \times 100$$

ارزیابی بازده فرآیند ترمیم

نتایج حاصل از مقایسه‌ای که بین قابلیت و بازده ترمیم سیستم‌های مختلف خودترمیم‌شونده انجام شده، نشان دهنده آن است که سیستم‌های ذاتی کمترین حجم ترمیم را به خود اختصاص می‌دهند، چرا که ترمیم در مقیاس مولکولی انجام می‌شود.

سیستم‌های آوندی قابلیت پوشش حجم تخریب شده بزرگتری را دارند و سیستم‌های کپسولی به لحاظ سطح پوشش ناحیه تخریب شده بین سیستم‌های ذاتی و آوندی قرار می گیرند.

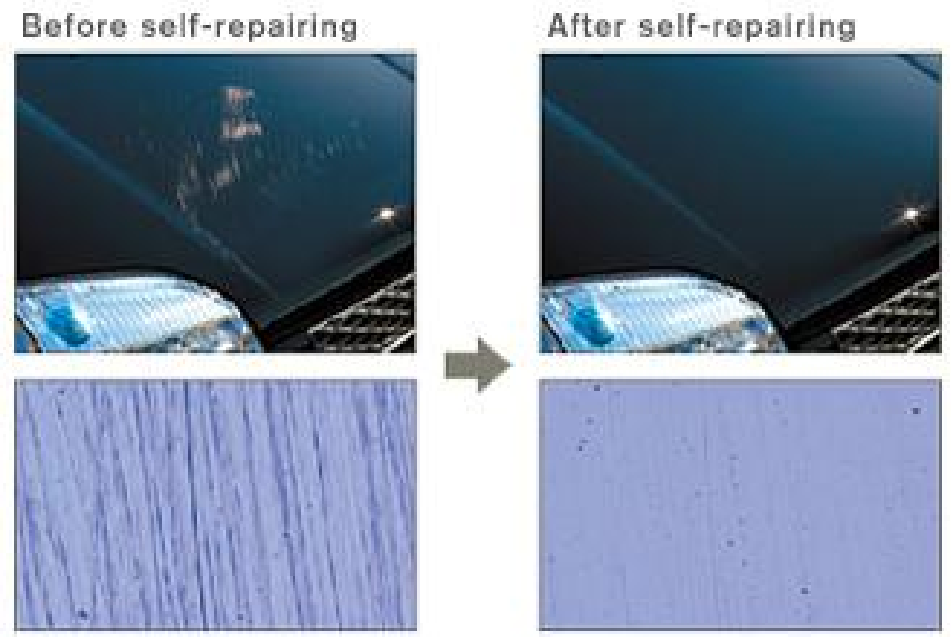
در تمام سیستم‌ها نسبت سرعت ترمیم به تخریب کم است.

سیستم ترمیم‌کننده بهینه سیستمی است که در آن سرعت ترمیم متناسب با سرعت تخریب بوده و حجم قابل قبولی از نواحی تخریب شده در دفعات متعدد قابلیت ترمیم داشته باشند. صرف نظر از نوع سیستم خودترمیم‌شونده، کاربرد هوشمندانه این مواد در صنایع مختلف می‌تواند نتایج رضایت‌بخشی در کاهش هزینه‌ها، انرژی و افزایش ایمنی داشته باشد.

کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

گوشی خودترمیم LG G-Flex

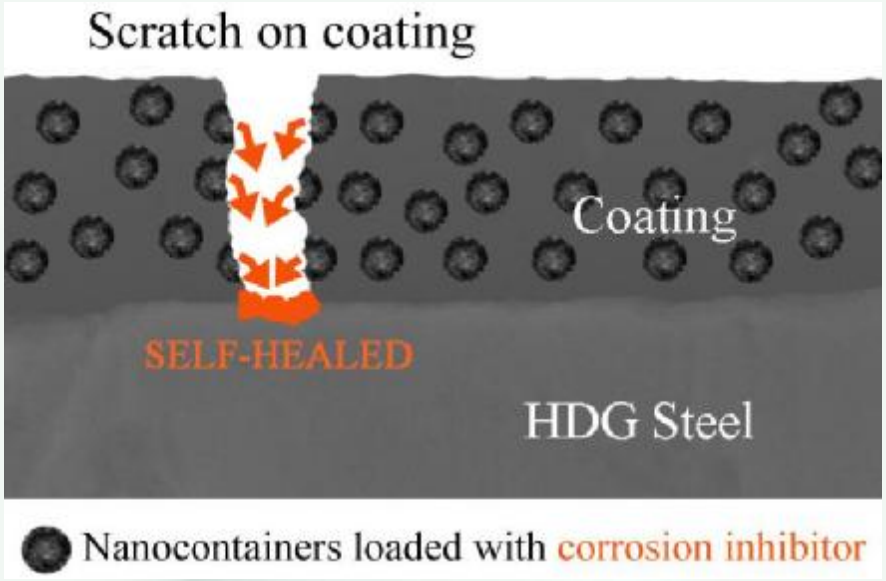
پوشش‌های ضدخراش



بدنه خودترمیم خودروی نیسان

کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

پوشش‌های خودترمیم و ضدخراش مقاوم به خوردگی



کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

صنایع پزشکی

یکی دیگر از کاربردهای مواد خودترمیم‌شونده در بخش پزشکی است. کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده زیست‌سازگار قادر به افزایش عمر کاری استخوان مصنوعی، دندان مصنوعی و غیره هستند.

کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

صنایع نفت و گاز یکی از صنایعی است که به شدت با پدیده خوردگی مواجه است. استفاده از روکش‌های خودترمیم‌شونده محافظ در برابر خوردگی در تجهیزات حفاری سکوهای نفت، خطوط انتقال نفت و گاز و پالایشگاه‌ها در حال توسعه و پیشرفت است.

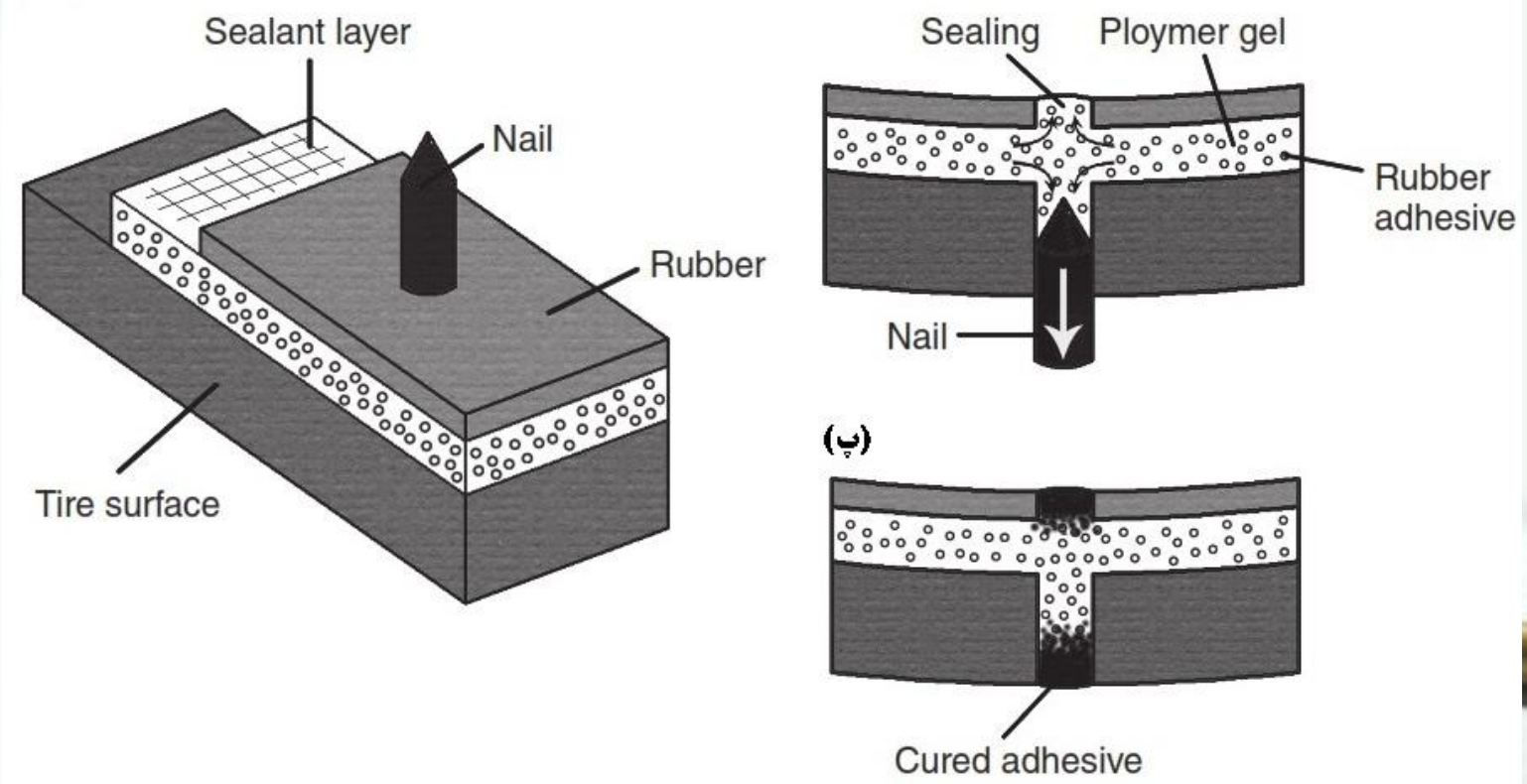
کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

صنایع نظامی

- زره‌پوش‌ها، شیشه‌های ضد گلوله، بدنه کشتی‌های نظامی
- فیلم یونومری خودترمیم‌شونده ضد گلوله با نام "سورلین"، توسط محققین پایگاه هوانوردی پاتوکسِنت ریور به منظور مقابله با گلوله و ترکش پدافند هوایی در بدنه هواپیماها و هلی‌کوپترهای نظامی مورد استفاده قرار گرفته است.

کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

تایرهای خودترمیم‌شونده



کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

صنایع هوافضا

- کامپوزیت‌های زمینه پلیمری خودترمیم‌شونده در بسیاری از بخش‌های سازه‌های پیشرفته هوافضایی کاربرد دارند. ترمیم مدارهای الکتریکی مورد استفاده در فضاپیماهایی که از جو خارج می‌شوند یا هواپیماهای جنگی بسیار مشکل است، بنابراین مدارهای الکتریکی خودترمیم‌شونده یکی از کاربردهای مواد خودترمیم‌شونده پلیمری در صنایع هوافضا به شمار می‌آیند.

- از کامپوزیت‌های هوشمند خودترمیم‌شونده نیز می‌توان در بدنه، بال، مخازن سوخت و سایر قسمت‌های سازه‌های هوایی که در معرض ضربه و آسیب قرار دارند استفاده نمود.

کاربرد پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

صنایع هوافضا