



مروری بر رفتار ترمیمی و مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری خودترمیم‌شونده به روش‌های ترمیم غیرذاتی

رضا اسلامی فارسانی^{1*}، حسین ابراهیم‌نژاد خالجیری²

1- دانشیار، مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران
 2- دانشجوی دکترا، مهندسی و علم مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران
 * تهران، کدپستی 19919-43344، eslami@kntu.ac.ir

چکیده	اطلاعات مقاله
یکی از بزرگ‌ترین مشکلات قطعات کامپوزیتی در حین کار، ایجاد و رشد میکروترک در آن‌ها می‌باشد. رشد این میکروترک‌ها و به هم پیوستن آن‌ها می‌تواند باعث شکست فاجعه‌بار سازه کامپوزیتی شود. برای حل این مشکل، محققان به خصوص در طی سال‌های گذشته تلاش بسیاری کرده‌اند تا با ساخت مواد خودترمیم‌شونده، ترک‌های ایجاد شده را ترمیم کنند و مانع شکست کل قطعه شوند. ماده خودترمیم‌شونده، ماده‌ای است که باعث ترمیم میکروترک به صورت خودبه‌خودی و بدون هیچ گونه دخالت خارجی می‌شود. براساس روش‌های خودترمیمی، این مواد هوشمند به دو دسته‌ی بزرگ ذاتی و غیرذاتی تقسیم‌بندی می‌شوند. در سیستم ترمیم‌شوندگی ذاتی، ترمیم به صورت واکنش‌های فیزیکی، شیمیایی و ابرمولکولی انجام می‌شود. در مقابل در سیستم غیرذاتی، عامل ترمیمی در داخل محفظه‌ای نظیر الیاف توخالی، شبکه میکروآوندی و میکروکپسول ذخیره می‌شود. تحقیق حاضر سعی دارد تا پیشرفت‌های اخیر در زمینه انواع سیستم‌های ترمیم غیرذاتی را با تاکید بر بکارگیری آن‌ها در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری به خصوص در طی سال‌های 2009 تاکنون مورد بررسی قرار دهد. در این راستا و در این کار مروری، ضرورت ترمیم کامپوزیت، مفهوم خودترمیم‌شوندگی، انواع روش‌های ترمیم غیرذاتی، ارزیابی عملکرد ترمیم در آزمون‌های مکانیکی مختلف، و همچنین گزارش‌های آماری و سیر تکاملی مرتبط با خودترمیم‌شوندگی ارائه شده‌اند.	دریافت: 98/03/08 پذیرش: 98/10/18 کلیدواژگان: مواد خود ترمیم شونده کامپوزیت زمینه پلیمری بازیابی خواص مکانیکی ترمیم غیرذاتی

A review on healing and mechanical behaviors of self-healable polymer matrix composites by extrinsic healing methods

Reza Eslami-Farsani*, Hossein Ebrahimnezhad-Khaljiri

Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.
 * 19919-43344, Tehran, Iran, eslami@kntu.ac.ir

Keywords

Self-healable materials
 Polymer matrix composite
 Mechanical properties recovery
 Extrinsic healing

Abstract

One of the major problems of composite parts during their services is the creating and growing microcracks into them. The growth of microcracks and incorporation of them together, can lead to the catastrophic failure of composite structure. To solve this problem, the researchers especially during the last years ago have made many efforts to fabricate self-healable materials to heal the microcracks and prevent the failure of whole part. The self-healable matter is the substance which is caused to heal the microcracks automatically and without any external intervention. According to self-healing methods, these smart materials are divided into two major group of intrinsic and extrinsic. In intrinsic healing system, the healing was carried out by physical, chemical and super molecular interactions. In contrast in extrinsic healing system, the healing agent is stored into the container such as hollow fibers, micro vascular and microcapsule. The present work tries to investigate the most recent breakthroughs in the various extrinsic healing systems with emphasis on using them into the polymeric matrix composites, especially in period time of 2009 up to now. In this regard and in the review work, the necessity composite healing, self-healing concept, different extrinsic self-healing system, and healing performance evaluation in the different mechanical exams, as well as the related statistical reports and development to the self-healing are exhibited.

1-مقدمه

نسبت استحکام به وزن پایین جایگاه، بسیار ویژه‌ای در صنایع مختلف مانند صنایع هوایی، دریایی، حمل‌نقل و معدنی در طی دهه گذشته پیدا کرده‌اند.

امروزه کامپوزیت‌های پایه پلیمری به دلیل خواص منحصر بفرد از جمله

Please cite this article using:

Eslami-Farsani, R. Ebrahimnezhad-Khaljiri H., "A review on healing and mechanical behaviors of self-healable polymer matrix composites by extrinsic healing methods", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No. 4, pp. 549-570, 2020.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

این کامپوزیت‌ها از یک زمینه پلیمری^۱ و یک یا چند تقویت‌کننده^۲ پلیمری، سرامیکی و یا فلزی تشکیل می‌شوند. از جمله پرکاربردترین کامپوزیت‌های پایه پلیمری، کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف^۳ [1]، چند لایه الیاف- فلز^۴ [2]، پنل‌های ساندویچی^۵ [3]، سازه‌های هیبریدی^۶ [4] و چند مقیاسی^۷ [5] هستند که جایگاه بسیار ویژه‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده و توسعه یافته‌اند. شایان ذکر است که پلیمرهای ترد و سازه‌های کامپوزیتی ساخته شده از آن‌ها وقتی تحت بارگذاری‌های ترمومکانیکی مداوم قرار می‌گیرند، مستعد به ایجاد میکروتکرک در ساختار خود هستند. این میکروتکرک‌ها در ادامه به یکدیگر می‌پیوندند و باعث ورقه‌ای شدن در سازه‌های کامپوزیتی می‌شوند. مطالعات گسترده‌ای برای پیش‌بینی آسیب و نیز روش‌های رفع آن‌ها صورت گرفته است. عموماً تعیین این میکروتکرک‌ها در بدو پیدایش ناممکن است و تشخیص آن‌ها تنها پس از پیشرفت ترک در سازه ممکن خواهد بود که در این مرحله نیز ترمیم آسیب تقریباً ناممکن خواهد بود [6].

مواد خودترمیم‌شونده^۸ اولین بار در دهه‌ی 1970 برای ارزیابی و اطلاع از رفتار الاستومرهای پرکننده‌ای که در موشک‌های ماموریت‌های فضایی قرار داشتند، مورد توجه قرار گرفتند. در آن زمان دیده شد که رشد ترک در این الاستومرها، با حذف بار و گذشت زمان می‌تواند ترمیم شود [7]. مطالعات بیشتر در اواخر دهه‌ی 1980 و اوایل دهه‌ی 1990، قابلیت خودترمیم‌شوندگی پلیمرهای گرم‌انرم را آشکار کرد. در آن زمان مشاهده شد که در پلیمرهایی مانند پلی‌متیل‌متاکریلات (PMMA)^۹، با افزایش دما تا بالای دمای شیشه‌ای شدن، ترک ایجاد شده به طور کامل ترمیم می‌شود [8]. کامپوزیت‌های خودترمیم‌دارای پتانسیل بالا برای حل مشکلات محدودکننده مثل میکروتکرک‌ها و ترک‌های مخفی در مواد پلیمری هستند [9]. زمانی که عامل ترمیم درون ماده پایه باشد، نیاز به بازرسی یا هرگونه دخالت خارجی به حداقل می‌رسد. در شکل 1 می‌توان انواع آسیب‌های وارده در مواد پلیمری و کامپوزیت‌های پلیمری را مشاهده نمود [10]. از این رو، افزایش طول عمر و اطمینان از عملکرد قطعات در صنایع پزشکی، ماموریت‌های فضایی، ناوگان حمل و نقل عمومی و تاسیسات عمرانی بسیار حائز اهمیت است. به عنوان مثال ایجاد مواد کامپوزیتی که بتوانند در مقابل آسیب‌های مکانیکی یا خوردگی مقاومت نشان دهند و در صورت آسیب، آن را ترمیم نمایند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [11].

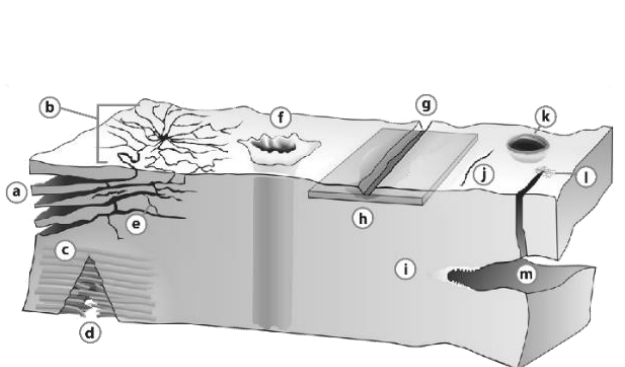


Fig. 1 Different damages in polymer materials and polymer matrix composites, a) delamination, b) impact/indentation surface cracking, c) fiber debonding, d) fiber rupture and pullout, e) transvers and shear cracking, f) puncture, g) deep cut in coating, h) corrosion in protected metal, i) crazing, j) scratch, k) ablation, l) microcracking, m) opening crack [10]

شکل 1 انواع آسیب‌ها در مواد پلیمری و کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، (a) لایه‌لایه شدن، (b) ترک سطحی ناشی از ضربه/تورفتگی، (c) جدایش الیاف، (d) شکست و بیرون کشیدگی الیاف، (e) ترک برشی و عبوری، (f) سوراخ شدن، (g) برش عمیق در پوشش، (h) خوردگی در فلز محافظت شده، (i) شکاف، (j) خراش، (k) سایش، (l) میکروتکرک، (m) ترک باز [10]

2- تعریف خاصیت خودترمیم‌شوندگی

واژه‌ی خودترمیم‌شوندگی در علم مواد به معنی بازبایی خودبه‌خود خواص اولیه ماده پس از آسیب توسط عامل خارجی است. این اصطلاح به صورت نظری، سیستم هوشمندی است که بتواند در معرض حمله عامل تخریبی، عوامل ترمیم‌کننده آزاد کند، به صورتی که انسجام فیزیکی و استحکام مکانیکی خود را پس از آسیب بازابد. به این مواد هوشمند، در اصطلاح، خود

¹ Polymeric matrix
² Reinforcement
³ Fibers reinforced composites
⁴ Fiber- metal laminate
⁵ Sandwich Panel
⁶ Hybrid structures
⁷ Multiscale structures
⁸ Self-healing materials
⁹ Poly (methyl-methacrylate)
¹⁰ Nissan
¹¹ Scratch guard coat

شکل 4، قابلیت کلی روش‌های ترمیم (که براساس محاسبه بازده ترمیم به حجم آسیب و نسبت نرخ ترمیم به نرخ آسیب بدست آمده است)، را نشان می‌دهد. هدف نهایی هر روش ترمیم دستیابی به بازده ترمیم 100 درصدی است. با این وجود و با توجه به شکل 4a، محدوده حجم آسیب برای هر نوع روش ترمیم متفاوت می‌باشد.

براساس شکل 4، نتایج حاصل از مقایسه بین قابلیت و بازده ترمیم سیستم‌های مختلف خودترمیم‌شونده 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 تخریب‌شده بین سیستم‌های ذاتی و میکروآوندی قرار می‌گیرند. همچنین 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 [10].

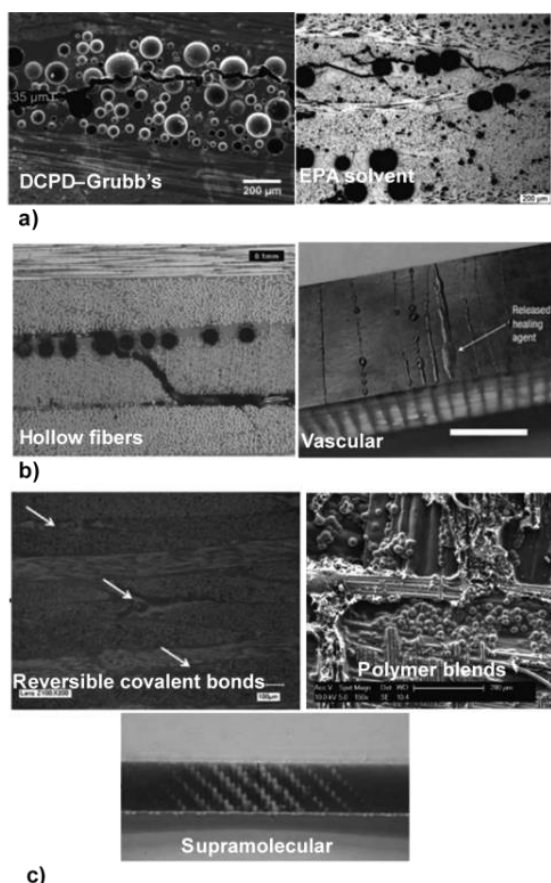


Fig. 2 Classes of self-healing systems within polymer composite structures, a) capsule based system, b) vascular system, c) intrinsic system [15]

شکل 2 دسته‌بندی سیستم‌های خودترمیمی در سازه‌های کامپوزیت پلیمری، (a) سیستم پایه کپسولی، (b) سیستم شبکه‌ای، (c) سیستم ذاتی [15]

تعمیری¹، خودترمیمی²، ترمیم خود به خودی³ و یا تعمیر خود به خودی⁴ اطلاق می‌شود [14].

روند ترمیم به نرخ هر سه مرحله راه‌اندازی، جایجایی و ترمیم وابسته می‌باشد. بنابراین تاثیر ترمیم توسط تعادل میان نرخ ترمیم در مقابل نرخ آسیب بدست می‌آید و برابر با مجموع زمان سه مرحله ذکر شده است. نرخ آسیب برای یک ماده توسط فاکتورهای خارجی نظیر فرکانس بار، نرخ کرنش و دامنه و بزرگی تنش تعیین می‌شود [10]. به هر حال، نرخ ترمیم می‌تواند برای مدهای آسیب خاصی تنظیم شود.

دسته‌بندی خودترمیم‌شوندگی در مواد پلیمری و کامپوزیت‌های زمینه پلیمری بر اساس ساز و کار ترمیم، شامل دو نوع خودترمیم‌شوندگی ذاتی⁵ و خودترمیم‌شوندگی غیرذاتی⁶ است. اصطلاح خودترمیم‌شوندگی ذاتی بر مبنای عملکرد خاص آن‌ها در قابلیت ترمیم ترک خود به خودی به وسیله محرک خاص و بدون دخالت عامل خارجی می‌باشد. روش خودترمیمی ذاتی بر طبق مکانیزم‌های مولکولی غالب که در فرآیند ترمیم دخالت دارند، به دو حالت روش‌های مبتنی بر واکنش‌های فیزیکی مانند توزیع یک ماده گرم‌نرم در زمینه و مواد ابرمولکولی با قابلیت ترمیم در اثر اعمال نیروی مکانیکی و روش‌های مبتنی بر واکنش‌های شیمیایی مانند واکنش‌های برگشت‌پذیر، ترمیم از طریق نفوذ مولکولی و ترمیم در اثر واکنش‌های یونی تقسیم‌بندی می‌شوند [9]. در روش‌های خودترمیم‌شوندگی غیرذاتی، ترمیم به صورت خود به خود انجام نمی‌شود. بلکه در این روش، عامل ترمیم به گونه‌ای در یک مخزن ذخیره می‌شود که پس از آسیب سطح، امکان خروج آن وجود داشته باشد و بتواند در مجاورت کاتالیزور آسیب وارده را ترمیم نماید. به طور کلی معمول‌ترین روش‌های غیرذاتی در کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده را می‌توان در قالب روش‌های کپسوله‌دار کردن⁷ عامل ترمیمی، استفاده از الیاف توخالی⁸ و ایجاد شبکه‌های میکروآوندی⁹ طبقه‌بندی کرد [10]. تحقیقات جدید نشان می‌دهد که سیستم‌های خودترمیم‌شوندگی پلیمرها و کامپوزیت‌های زمینه پلیمری را می‌توان براساس شکل ترمیم نیز طبقه‌بندی کرد که شامل خودترمیم‌شوندگی ذاتی، خودترمیم‌شوندگی با میکروکپسول و خودترمیم-شوندگی با استفاده از میکروآوند می‌باشند. شکل 2، این سیستم طبقه‌بندی را نشان می‌دهد [15].

3- ارزیابی عملکرد ترمیم

هدف خودترمیمی، بازیابی خواص موردنظر از دست رفته و یا تنزل یافته بر اثر آسیب در ماده است. پر شدن کامل آسیب وارده و شکل‌گیری دوباره اتصالات اطراف آسیب می‌تواند خواص شکست جسم را بازگرداند و علاوه بر خواص شکست، دیگر خواص ماده نیز بعد از ترمیم می‌تواند بهبود یابند. حجم آسیب‌های وارده به شرایط بارگذاری، هندسه و خواص جسم آسیب ندیده وابسته است. برای ارزیابی عملکرد ترمیم، محققان ضریبی به نام ضریب تاثیر ترمیم یا بازده ترمیم¹⁰ (η) معرفی کرده‌اند که نرخ ترمیم خاصیت مورد نظر (f) را نشان می‌دهد [16]. شکل 3 و جدول 1، به ترتیب، بازده ترمیم و پارامترهای مورد محاسبه برای رفتارهای مکانیکی متفاوت را نشان می‌دهند.

- ¹ Self-repairing
- ² Self-healing
- ³ Autonomic-healing
- ⁴ Autonomic-repairing
- ⁵ Intrinsic self-healing
- ⁶ Extrinsic self-healing
- ⁷ Capsulation
- ⁸ Hollow fibers
- ⁹ Microvascular network
- ¹⁰ Healing efficiency

4- گزارش‌های آماری مرتبط با خودترمیم‌شوندگی

با جستجو در میان منابع اطلاعاتی، حوزه‌های مختلفی در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده شناسایی شدند. این کامپوزیت‌ها شامل انواع زمینه پلیمری (از جمله پوشش‌های و سازه‌ها) و زمینه‌های فلزی و سرامیکی هستند. این اطلاعات به صورت تعداد مقالات مرتبط با کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده، رتبه‌بندی کشورها، محققان فعال، دسته‌بندی علوم مختلف در زمینه کامپوزیت‌های مذکور و نوع سندهای چاپ شده (برای بازه زمانی 2009-April 2019) می‌باشند که به ترتیب در شکل‌های 5 تا 9 آورده شده‌اند [17].

با توجه به شکل 5، می‌توان فهمید که تعداد سندهای چاپ شده روند رو به رشدی دارد و با توجه به آن می‌توان پیش‌بینی کرد که در پایان سال 2019 این روند رو به رشد با سرعت بیش‌تری ادامه داشته باشد. شکل 6، کشورهای پیشرو در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده را نشان می‌دهد که به ترتیب، جایگاه اول تا سوم به کشورهای چین، آمریکا و انگلستان اختصاص یافته است. همچنین محققان ایرانی با چاپ 44 مقاله در مجلات ISI، ایران را در رتبه 14 دنیا در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده قرار داده‌اند. شکل 7، محققان فعال در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده را معرفی می‌کند. با توجه به این شکل، ژانگ¹، رانگ² و باند³، فعال‌ترین محققان در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده هستند. شکل 8، دسته‌بندی علوم مرتبط با کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده و سهم آن‌ها را نشان می‌دهد که رشته‌های مواد، مهندسی (بطور کلی) و پلیمر، بالاترین سهم را دارا هستند. در شکل 9 می‌توان نوع اسناد چاپ شده در مورد کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده را مشاهده کرد.

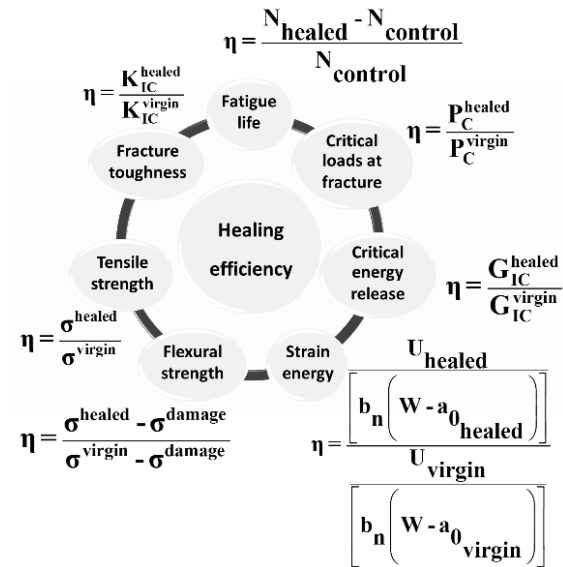


Fig. 3 The various modes of calculating healing efficiency [16]

شکل 3 روش‌های متفاوت محاسبه بازده ترمیم [16]

جدول 1 معرفی پارامترهای محاسبه بازده ترمیم برای انواع خواص مکانیکی [16]
Table 1 Introduction of calculating healing efficiency parameters for various mechanical properties [16]

نماد	پارامتر
K_{IC}^{healed}	چقرمگی شکست نمونه ترمیم شده
K_{IC}^{virgin}	چقرمگی شکست نمونه بدون آسیب
P_C^{healed}	بار بحرانی شکست نمونه ترمیم شده
P_C^{virgin}	بار بحرانی شکست نمونه بدون آسیب
G_{IC}^{healed}	سرعت رهاسازی انرژی بحرانی نمونه ترمیم شده
G_{IC}^{virgin}	سرعت رهاسازی انرژی بحرانی نمونه بدون آسیب
U_{healed}	انرژی کرنشی نمونه ترمیم شده
U_{virgin}	انرژی کرنشی نمونه بدون آسیب
W	فاصله از خط بارگذاری تا انتهای نمونه
b_n	عرض سطح ترک ایجاد شده
$a_{0healed}$	طول پیش ترک اولیه نمونه ترمیم شده
$a_{0virgin}$	طول پیش ترک اولیه نمونه ترمیم شده
σ_{healed}	استحکام نمونه ترمیم شده
σ_{virgin}	استحکام نمونه بدون آسیب
σ_{damage}	استحکام نمونه آسیب دیده
N_{healed}	تعداد سیکل تا شکست نمونه ترمیم شده
$N_{control}$	تعداد سیکل تا شکست نمونه بدون ترمیم

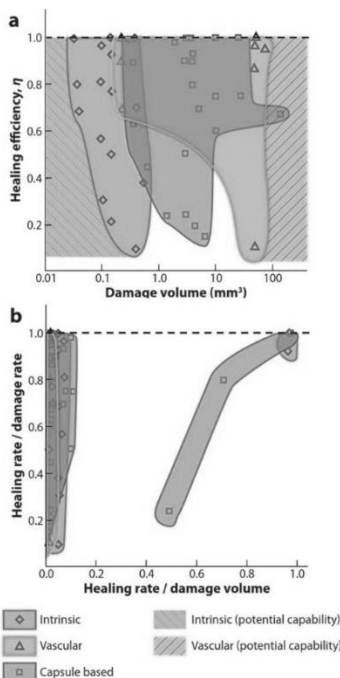


Fig. 4 Performance maps for self-healing materials, a) the healing efficiency vs. damage volume, b) the healing rate vs. damage rate [10]

شکل 4 نقشه کارایی مواد خودترمیم، (a) بازده ترمیم نسبت به حجم ناحیه‌ی آسیب، (b) نرخ ترمیم نسبت به نرخ آسیب [10]

¹ Zhang
² Rong
³ Bond

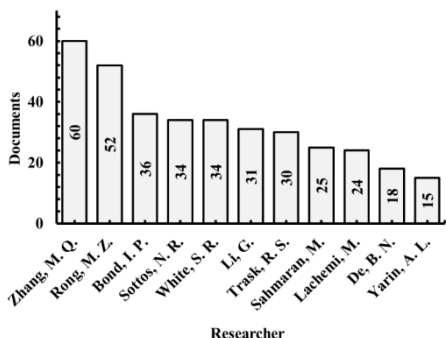


Fig. 7 The number of international published documents about self healing composites by different researchers

شکل 7 تعداد اسناد چاپ شده بین‌المللی توسط محققان مختلف در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده

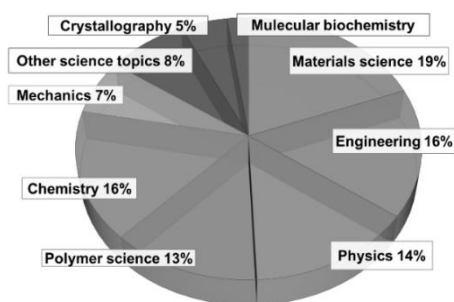


Fig. 8 The classification of sciences related to self healing composites
شکل 8 دسته‌بندی علوم مرتبط با کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده

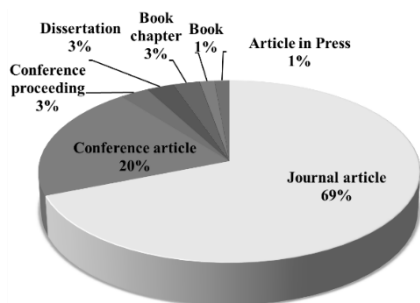


Fig. 9 The published documents type in the subject of self healing composites
شکل 9 نوع اسناد چاپ شده در موضوع کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده

اما این آمار بیانگر دقیق مقالات این محققان نیست، چرا که آمار مقالات چاپ شده در مجلات علمی- پژوهشی داخلی و کنفرانس‌ها را پوشش نمی‌دهد. بنابراین نیاز است تا روند پژوهشی در مورد کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده در داخل کشور بطور جامع‌تر مورد بررسی قرار گیرد. بر این اساس، در شکل ۱۲، تعداد مجموع اسناد چاپ شده توسط محققان ایرانی در داخل و خارج کشور آورده شده است. به صورت کلی با توجه به شکل‌های ۱۰ تا ۱۲، می‌توان بیان کرد که روند تحقیقاتی در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده در کشور رو به رشد است. با توجه به شکل ۱۲ مشخص می‌شود که ۴ پژوهشگر اول از دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی و ۲ پژوهشگر دیگر از دانشگاه صنعتی اصفهان می‌باشند. این بدان معنی است که در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده این دو دانشگاه صنعتی در کشور پیشرو هستند.

شکل ۷، محققان فعال در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده را معرفی می‌کند. با توجه به این شکل، ژانگ^۱، رانگ^۲ و باند^۳، فعال ترین محققان در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده هستند. شکل ۸، دسته‌بندی علوم مرتبط با کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده و سهم آن‌ها را نشان می‌دهد که رشته‌های مواد، مهندسی (بطور کلی) و پلیمر، بالاترین سهم را دارا هستند. در شکل ۹ می‌توان نوع اسناد چاپ شده در مورد کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده را مشاهده کرد. مطابق انتظار، بیشترین سند چاپ شده به صورت مقاله است.

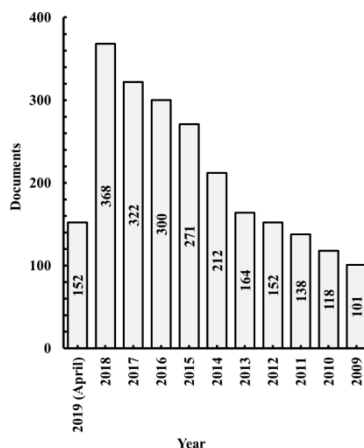


Fig. 5 The number of international published documents about self healing composites

شکل ۵ تعداد اسناد چاپ شده بین‌المللی در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده

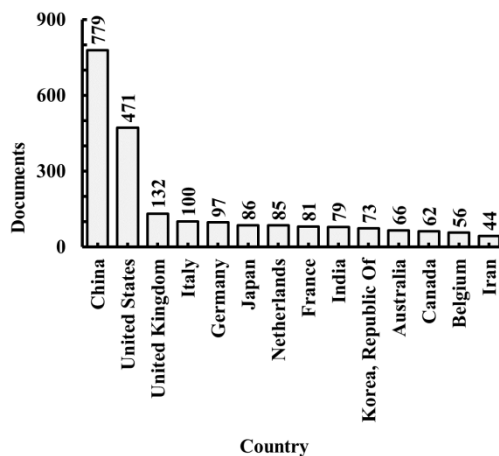


Fig. 6 The number of international published documents about self healing composites by different country (2009-April 2019)

شکل ۶ تعداد اسناد چاپ شده بین‌المللی توسط کشورهای مختلف در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده (2009-April 2019)

همانگونه که بیان شد محققان ایرانی توانسته‌اند ۴۴ مقاله در زمینه کامپوزیت‌های خود ترمیم شونده در نشریه‌های ISI چاپ نمایند. شکل‌های ۱۰ و ۱۱، به ترتیب تعداد اسناد چاپ شده در فاصله زمانی 2009- April 2019 توسط محققان فعال ایرانی و همچنین تعداد اسناد به تفکیک این محققان را نشان می‌دهند.

¹ Zhang
² Rong
³ Bond

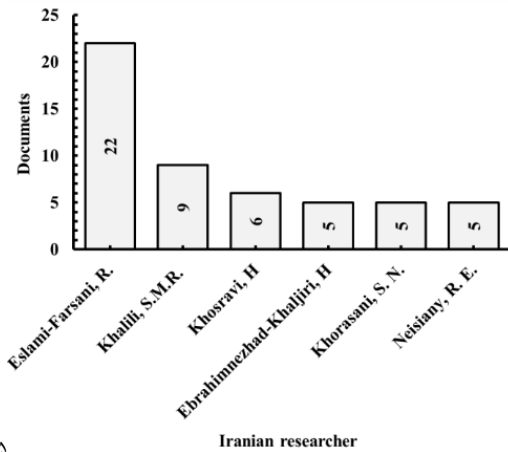


Fig. 12 The number of domestic and international published documents about self healing composites by Iranian researchers, based on the researcher's name

شکل 12 تعداد اسناد چاپ شده داخلی و بین‌المللی توسط محققان ایرانی به تفکیک نام محقق در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم شونده

5- انواع روش‌های ترمیم سازه کامپوزیتی مبتنی بر روش‌های غیرذاتی

علی‌رغم نوپا بودن ایده کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده غیرذاتی، روش‌های مختلفی برای ایجاد این کامپوزیت‌ها معرفی شده‌اند. روش‌های ترمیم مورد استفاده در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری به روش غیرذاتی، بسیار شبیه روش‌های مورد استفاده در ترمیم پلیمرها می‌باشد. در تمامی این روش‌ها، عامل ترمیمی به گونه‌ای در یک مخزن ذخیره می‌شود که پس از آسیب به صورت میکروترک، امکان خروج آن وجود داشته باشد تا بتواند به صورت مستقیم و یا با کمک کاتالیزور، عمل ترمیم کامپوزیت را انجام دهد. به طور کلی، روش‌های ترمیم غیرذاتی در کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده را می‌توان در قالب روش‌های کپسوله‌دار کردن عامل ترمیمی، استفاده از الیاف توخالی و ایجاد شبکه‌های میکروآوندی طبقه‌بندی کرد (شکل 13).

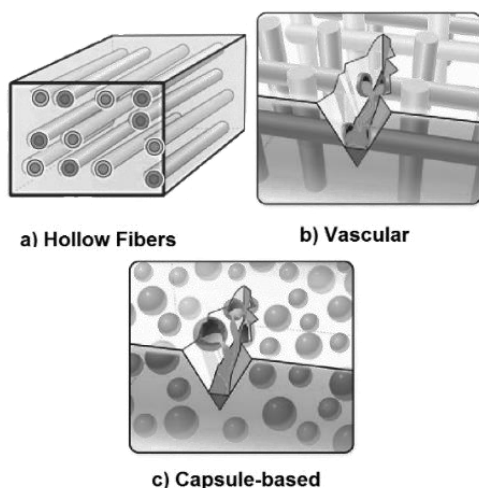


Fig. 13 Different extrinsic healing systems, a) hollow fibers, b) vascular, c) microcapsule [10]

شکل 13 انواع سیستم‌های ترمیم غیرذاتی، (a) الیاف توخالی، (b) میکروآوند، (c) میکروکپسول [10]

شایان ذکر است، آمار بیان شده مربوط به کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده می‌باشد که در آن پوشش‌های خودترمیم‌شونده یا دیگر مواد خودترمیم‌شونده در نظر گرفته نشده است. بررسی دقیق‌تر در زمینه مواد خودترمیم‌شونده نشان می‌دهد که در داخل کشور، محققان دانشگاه صنعتی اصفهان فعالیت بسیار زیادی در حوزه پوشش‌های خودترمیم‌شونده بخصوص پوشش‌های اپوکسی انجام داده‌اند که بیش‌تر نتایج به صورت مقاله در نشریه‌های ISI به چاپ رسیده‌اند [18]. محققان پژوهشگاه پلیمر و دانشگاه سمنان نیز در زمینه ساخت میکروکپسول با پوسته‌های مختلف به عنوان محفظه نگهدارنده عامل ترمیم تحقیقاتی انجام داده‌اند [20,19]. لازم به ذکر است که در دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی تحقیقاتی در زمینه کامپوزیت‌های زمینه فلزی خودترمیم‌شونده انجام شده است [22,21]. همچنین در موضوعاتی مانند پلیمرهای خودترمیم‌شونده ذاتی [23]، استفاده از سیم آلیاژ حافظه‌دار به منظور بازبایی خواص مکانیکی [24] و کپسوله کردن عامل پخت [25] نیز تحقیقاتی توسط محققان داخلی در مجلات ISI به چاپ رسیده است.

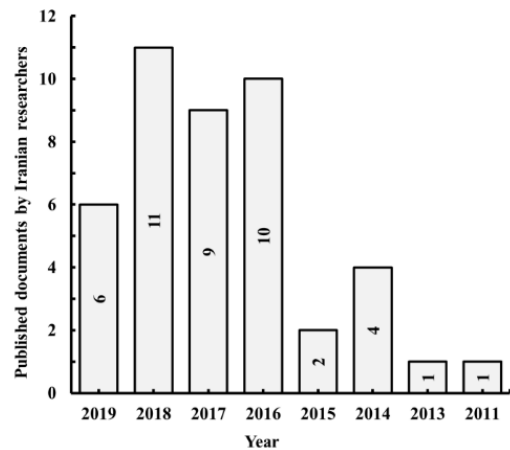


Fig. 10 The number of international published documents about self healing composites by Iranian researcher in different years

شکل 10 تعداد اسناد چاپ شده بین‌المللی در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم شونده توسط محققان ایرانی در سال‌های مختلف

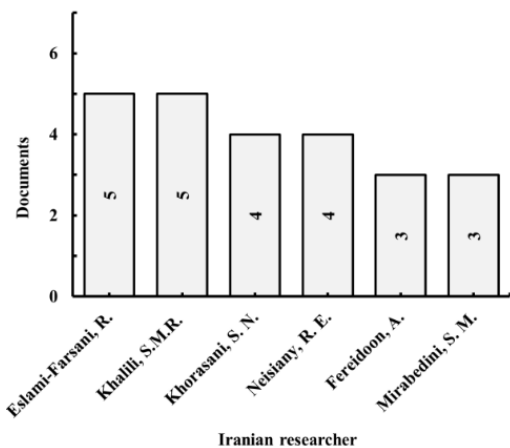


Fig. 11 The number of international published documents about self healing composites by Iranian researchers, based on the researcher's name

شکل 11 تعداد اسناد چاپ شده بین‌المللی توسط محققان ایرانی به تفکیک نام محقق در زمینه کامپوزیت‌های خودترمیم شونده

توخالی، ریزساختار و پاسخ مکانیکی لایه‌های خودترمیم را تحت تاثیر قرار می‌دهد. موتوکو و همکاران بیان کردند که افزایش فاصله بین الیاف توخالی و استفاده از الیاف با قطر کوچک‌تر می‌تواند تا حدی از ایجاد حفره بین الیاف در طول فرآیند تولید جلوگیری کند. آن‌ها نشان دادند که به دلیل بزرگ‌تر بودن قطر الیاف شیشه (تا قطر 1.15 mm) که برای نگهداری عامل ترمیم استفاده می‌شوند، در مقایسه با قطر الیاف تقویت‌کننده (12 μm)، امکان ایجاد تمرکز تنش نامطلوب در ساختار کامپوزیت وجود دارد.

در سال 2001، بلی¹¹ و همکاران [31]، نوعی کامپوزیت پلیمری خودترمیم را با استفاده از الیاف شیشه توخالی با قطری کمتر از تحقیق موتوکو (با قطر خارجی 15 μm و قطر داخلی 5 μm) توسعه دادند. ایده جالب این کار تحقیقاتی نوع الیاف شیشه مورد استفاده بود که قابلیت دوگانه داشت. در واقع الیاف شیشه تقویت‌کننده در ساختار این کامپوزیت توخالی بود که به صورت هم‌زمان امکان استفاده به عنوان مخزن ذخیره عامل خودترمیم (سیانواکریلات¹² یا اپوکسی) و رنگ آشکارساز اشعه X را داشت. هر چند حضور عامل خودترمیم در الیاف توخالی تاثیر منفی بر رفتار مکانیکی کامپوزیت نداشت، ولی بیان شده است که پر کردن و آزاد شدن عامل خودترمیم از الیاف شیشه به دلیل کوچک بودن ابعاد آن‌ها حتی با استفاده از نوعی روش خاص پخش مویرگی نیز مساله‌ساز است. استفاده از سیانواکریلات تک‌جزئی¹³ به عنوان عامل ترمیم موفقیت‌آمیز نبود، چرا که نرخ پخت رزین ترمیم‌کننده از نرخ پخش آن سریع‌تر بود که بسته شدن انتهای الیاف شیشه را در هنگام پر کردن آن‌ها به دنبال داشت. استفاده از اپوکسی دوجزئی¹⁴ به عنوان عامل ترمیم به مدد کاهش لزجت¹⁵ رزین موفقیت‌آمیزتر بود. کاهش لزجت با گرم کردن رزین و قطعه کامپوزیتی تا دمای 60 °C و افزودن 40% استون به رزین امکان‌پذیر شد. محققان، به دلیل مشکلات مشاهده شده، استفاده از الیاف شیشه بزرگ‌تر از قطر خارجی 40-60 μm و قطر داخلی تا اندازه 50 μm را برای کاهش مشکلات تولید پیشنهاد کردند.

در فاصله سال‌های 2005-2009، تحقیقات در زمینه تولید کامپوزیت‌های خودترمیم مبتنی بر الیاف توخالی ادامه یافت [32-34]. محققان پیشنهاد کردند که می‌توان از الیاف توخالی حاوی عامل خودترمیم پایه اپوکسی و رنگ آشکارساز ماوراء بنفش به صورت هم‌زمان برای تقویت ساختار کامپوزیت، خودترمیمی و شناسایی موقعیت آسیب وارد شده به قطعه استفاده کرد. ایده ارائه شده در این تحقیقات، امکان‌سنجی استفاده از سیستم‌های خودترمیم برای کاربردهای خاص مهندسی (مثل کاربردهای هوافضایی) با تغییر شیمی عامل خودترمیم و تعداد و محل قرارگیری الیاف توخالی در میان لایه‌های کامپوزیتی بوده است. در تحقیقی دیگر، پنگ¹⁶ و باند¹⁷ [35]، از الیاف شیشه توخالی با قطر خارجی 60 μm و 50% فضای خالی¹⁸ جهت نگهداری ماده خودترمیم استفاده کردند (شکل 14). الیاف شیشه توخالی تک‌جهته در یک ورق اپوکسی/الیاف شیشه نوع E جاگذاری شده بود. از رزین اپوکسی و سخت‌کننده¹⁹ نیز به عنوان عوامل ترمیم استفاده شد. الیاف توخالی پر شده با این دو ماده، با زاویه‌های صفر و 90 درجه در کامپوزیت قرار داده شدند. از آزمون خمش 4 نقطه‌ای به منظور بررسی رفتار

در روش کپسوله کردن، عامل ترمیم در داخل یک پوشش سرامیکی مانند سیلیکا و یا پلیمری مانند اوره-فرمالدئید¹ قرار می‌گیرد. در روش الیاف توخالی، عامل ترمیم به درون الیاف توخالی از جنس پلیمر (مانند پلی‌پروپیلن²)، سرامیک (مانند الیاف شیشه) و یا فلز (مانند الیاف فولاد) تزریق می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در روش شبکه میکروآوندی، هر دو روش فوق می‌تواند برای پر کردن عامل ترمیم استفاده شود. به عنوان مثال، با استفاده از چاپگر سه‌بعدی ابتدا شبکه میکروآوندی از الیاف توخالی ساخته و سپس توسط عامل ترمیم پر می‌شود. در حالی که در روش ساخت به وسیله الکتروپرسی³، عامل ترمیم به همراه یک پلیمر دیگر به صورت مایع از یک سرنگ با قطر میکرونی به صورت پیوسته خارج شده و در اثر تبخیر حلال، پلیمر به صورت یک پوشش پلیمری بر روی سطح عامل ترمیم قرار می‌گیرد. در نهایت نیز شبکه میکروآوندی به صورت میکروالیاف⁴ حاوی عامل ترمیم حاصل می‌شود [26,10]. به منظور بررسی دقیق‌تر و بیان ویژگی‌ها و تفاوت‌های هر یک از روش‌های مذکور، در ادامه، سیر تکاملی تحقیقات انجام شده در خصوص انواع روش‌های خودترمیم غیرذاتی بررسی شده است.

5-1- سیر تکاملی روش ترمیم الیاف توخالی

در روش‌های خودترمیمی مبتنی بر الیاف توخالی، ابتدا عامل ترمیم (مانند رزین زمینه کامپوزیت پلیمری) در الیاف توخالی (نظیر الیاف شیشه) پر شده، سپس با شکستن این الیاف تحت بارهای مکانیکی، عامل ترمیم آزاد شده که باعث پر شدن ترک‌های ایجاد شده در قطعه و سپس پخت درجه⁵ می‌شود. اولین بار در سال 1991، درای⁶ [27]، به بررسی تعمیر آسیب‌های وارد شده به قطعات ساختمانی با استفاده از عامل ترمیم شیمیایی ذخیره شده در الیاف توخالی پرداخت. در ابتدا وی از این روش تنها در مواد سیمانی و به منظور تغییر نفوذپذیری⁷ زمینه سیمانی، تعمیر ترک‌ها، جلوگیری از فرسایش و به عنوان حسگر استفاده کرد. اما در ادامه، استفاده از این روش در مواد پلیمری نیز توسعه یافت [28,29].

در سال ۱۹۹۹، موتوکو⁸ و همکاران [30]، به بررسی پاسخ ورق‌های کامپوزیتی خودترمیم تحت ضربه سرعت پایین پرداختند. نمونه‌های کامپوزیتی مورد مطالعه شامل الیاف توخالی (به عنوان مخزن خودترمیم) و الیاف شیشه تقویت‌کننده نوع S-2 در دو نوع زمینه مختلف اپوکسی و وینیل‌استر⁹ بودند. در این تحقیق، تاثیر عوامل مختلفی هم‌چون جنس الیاف توخالی (الیاف شیشه، آلومینیوم و مس)، تعداد و توزیع مکانی این الیاف و نوع عامل ترمیم (وینیل‌استر C50-411 یا اپوکسی EPON-862) بررسی شد. آن‌ها ورق‌های تک‌جهته¹⁰ حاوی 1، 2 یا 3 عدد الیاف توخالی را با استفاده از نوعی روش قالب‌ریزی تحت خلاء ساختند. از میان انواع الیاف توخالی بررسی شده، الیاف شیشه به دو دلیل عملکرد بهتری نسبت به الیاف آلومینیومی و مسی از خود نشان دادند. جاگذاری الیاف توخالی از جنس شیشه در زمینه پلیمری تاثیر منفی بر استحکام مکانیکی ورق ندارد. همچنین الیاف شیشه در سطوح انرژی پایین‌تر از سایر مواد و با ایجاد ترک‌های خیلی ریز در ورق می‌شکند. نتایج به دست آمده نشان داد که تعداد و توزیع مکانی الیاف

¹ Urea-Formaldehyde

² Polypropylene

³ Electrospinning

⁴ Micro-fibers

⁵ In Situ cure

⁶ Dry

⁷ Permeability

⁸ Motuku

⁹ Vinyl Ester

¹⁰ Unidirectional Laminates

¹¹ Bleay

¹² Cyanoacrylate

¹³ One-Part

¹⁴ Two-Part

¹⁵ Viscosity

¹⁶ Pang

¹⁷ Band

¹⁸ Hollow Fraction

¹⁹ Hardener

بدون عامل ترمیم، با استفاده از روش μCT حجم نواحی آسیب‌دیده را تعیین و نقشه سه‌بعدی این نواحی را تهیه کردند. نتایج نشان داد که حجم ناحیه آسیب‌دیده از 50 mm^3 (در ضربه 3 J) تا 150 mm^3 (در ضربه 5 J) متغیر بوده و آسیب وارد شده به شکل درخت کاج⁷ بوده است. همچنین گفته شد که الیاف توخالی ترمیم (جاگذاری شده در سطوح سوم و سیزدهم)، تاثیر خنثی بر نحوه گسترش ترک داشته است. به نحوی که الیاف جاگذاری شده در لایه سوم سبب کاهش میزان آسیب در لایه‌های بعدی شده، اما الیاف جاگذاری شده در لایه سیزدهم تاثیر چندانی بر رشد آسیب در نمونه نداشته است.

در سال 2014، کلینگ و زیگانی⁸ [39]، به مطالعه خودترمیمی در کامپوزیت‌های زمینه اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه توخالی پرداختند. الیاف شیشه از نوع H با قطر خارجی $10\text{-}12 \mu\text{m}$ و قطر داخلی $5\text{-}6 \mu\text{m}$ با عامل ترمیم رزین پلی‌استر (با نام تجاری Polimal 1058) پر شدند. علاوه بر عامل ترمیم، نوعی رنگ آشکارساز ماوراء بنفش نیز در الیاف توخالی ذخیره شد. کارایی سیستم خودترمیم با استفاده از آزمون ضربه مورد ارزیابی قرار گرفت و بعد از اعمال ضربه و برای انجام فرآیند ترمیم، نمونه‌ها تحت شرایط دمایی 60°C (12 ساعت) و 23°C (120 ساعت) قرار گرفتند. کارایی خودترمیمی از طریق بررسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی⁹ (SEM) تایید شد. همچنین نتایج آزمون خمش پس از ترمیم، بهبود 20 درصدی خواص نسبت به نمونه بدون آسیب را نشان داد.

افتخاری¹⁰ و همکاران [40]، رفتار ترمیمی کامپوزیت زمینه اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه توخالی را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، رزین اپوکسی برای عامل ترمیم و الیاف شیشه توخالی به عنوان محفظه نگهدارنده عامل ترمیم استفاده شدند (شکل 15). تخریب توسط دستگاه پرس بر روی وسط نمونه که بر روی دو تکیه‌گاه قرار داشت، انجام شد. در این کار پژوهشی تاثیر درصد الیاف شیشه توخالی و زمان ترمیم و همچنین اثر آن‌ها بر خواص مکانیکی بررسی شدند. نتایج نشان داد که بهینه‌ترین درصد الیاف شیشه توخالی، 3 درصد حجمی و زمان بهینه برای عمل ترمیم، 7 روز است. همچنین بازده ترمیم کامپوزیت در شرایط بهینه مذکور، در آزمایش‌های کشش، خمش و ضربه به ترتیب حدود 77، 54 و 92 درصد به دست آمد.

رحیم‌پور¹¹ و همکاران [41]، چقرمگی شکست در کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه خودترمیم شونده با استفاده از الیاف شیشه توخالی را بررسی کردند. نوع عامل ترمیم، رزین اپوکسی زمینه به همراه سخت‌کننده پلی‌آمینی¹² بود. آزمون چقرمگی شکست با روش خمش سه نقطه، بر نمونه‌ها با رویکرد خودترمیمی در دمای محیط و در دمای 160°C انجام شد. با استخراج فاکتور چقرمگی شکست از نمودارهای نیرو-جابجایی، درصد اثربخشی ترمیم مورد محاسبه قرار گرفت که در دمای محیط، 89.5 درصد و در دمای 160°C ، 91.8 درصد گزارش شد.

قنبری¹³ و همکاران [42]، رفتار ترمیم کامپوزیت زمینه اپوکسی حاوی الیاف شیشه توخالی خرد شده را بررسی کردند. این محققان الیاف شیشه خرد شده با طول 10 mm و قطر $400 \mu\text{m}$ را به صورت تصادفی در داخل زمینه اپوکسی توزیع کردند. نوع عامل ترمیم همان رزین و سخت‌کننده

ترمیم استفاده شد. نتایج گزارش شده، بازیابی 93 درصدی استحکام خمشی را نشان داد.

در همین راستا، مطالعات تراسک¹ به همراه باند نشان داد که با استفاده از فرآیند اتوکلاو²، امکان قرار دادن الیاف شیشه توخالی پر شده از عامل ترمیم رزین و سخت‌کننده زمینه در 4 لایه در سازه کامپوزیتی تقویت‌شده با 16 لایه پارچه شیشه نوع E به راحتی امکان‌پذیر است. نتایج اولیه نشان داد که حضور الیاف توخالی شیشه باعث کاهش 16 درصدی استحکام خمشی نسبت به نمونه بدون الیاف شیشه توخالی شده است. در این کار پژوهشی بازده ترمیم برای بازیابی استحکام خمشی 87 درصد گزارش شد [33].

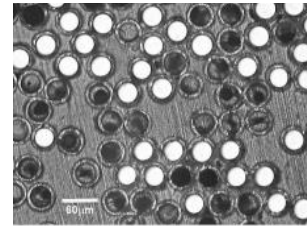


Fig. 14 Optical micrographs of filled hollow glass fibers by epoxy and hardener with $60 \mu\text{m}$ external diameter with a hollowness of 50% [35]
 شکل 14 تصویر نوری الیاف شیشه توخالی پر شده با اپوکسی و سخت‌کننده با قطر خارجی $60 \mu\text{m}$ و کسر تهینگی 50% [35]

در سال 2008، تومیزوکا³ [36]، به امکان‌سنجی استفاده از ورق‌های کامپوزیتی زمینه اپوکسی حاوی الیاف شیشه خرد شده حاوی عامل ترمیم اپوکسی در ساخت قطعات هواپیما پرداخت. انواع مختلفی از الیاف شیشه با جاگذاری‌های مختلف و نیز انواع مختلف عامل ترمیم دوجزئی در این تحقیق بررسی شد. ورق‌های کامپوزیتی تحت فرآیند اتوکلاو در دمای 121°C (زمان 1 ساعت) و نیز دمای 171°C (زمان 2 ساعت) در شرایط خلاء قرار گرفتند که فرآیندی معمول در ساخت اجزای کامپوزیتی هواپیما محسوب می‌شود. بازدهی خودترمیمی با استفاده از آزمون ضربه و نیز آزمون استحکام خمشی بررسی شد. نتایج، بیانگر بازدهی 85% سیستم ترمیم در بازیابی استحکام خمشی و انجام فرآیند ترمیم در کمتر از یک دقیقه بود.

در سال 2010، کوسوراکیس و موریتز⁴ [37]، به ارزیابی آزمایشگاهی تاثیر الیاف شیشه توخالی بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف کربن پرداختند. در این تحقیق، هدف، طراحی و بهبود خواص الیاف توخالی در کامپوزیت به منظور استفاده در کاربردهای خودترمیمی بود. لذا الیاف توخالی با عامل ترمیم پر نشد، بلکه تاثیر قطر الیاف و نیز جهت قرارگیری الیاف بر خواص مکانیکی کامپوزیت بررسی شد. نتایج تحقیق آن‌ها نشان داد که خواص کششی و فشاری کامپوزیت در حالتی که جهت بارگذاری موازی الیاف است، چندان تغییر نمی‌کند. اما در حالت بارگذاری در جهت عمود بر الیاف با قطر بزرگ (بیشتر از $200 \mu\text{m}$)، استحکام قطعات تا حدی کاهش می‌یابد.

در سال 2012، مک‌کومب⁵ و همکاران [38]، بعد از اعمال ضربه به یک ورق کامپوزیتی 16 لایه الیاف کربن پیش‌آغشته دارای الیاف توخالی شیشه

⁶ Micro-X-Ray Computer Tomography

⁷ Pine Tree

⁸ Kling & Czigany

⁹ Scanning Electron Microscope

¹⁰ Eftekhari

¹¹ Rahimpour

¹² Triethylenetetramine (TETA)

¹³ Ghanbari

¹ Trask

² Autoclave Process

³ Tomizuka

⁴ Kousourakis & Mouritz

⁵ McCombe

کششی نمونه‌های FML حاوی عامل ترمیم را بررسی کردند. در این حالت، بیش‌ترین بازده ترمیم برای نمونه 8 درصد حجمی الیاف شیشه توخالی حاوی عامل ترمیم پس از گذشت 3 روز از ایجاد آسیب اولیه گزارش شد که 58.3 درصد بود.

خلیلی⁵ و همکاران [48]، رفتار خمشی FML تحت سیکل‌های گرمایشی را بررسی کردند. از آلومینیوم به عنوان فلز و از الیاف شیشه به عنوان تقویت کننده و از رزین اپوکسی به عنوان زمینه و همچنین عامل ترمیم کامپوزیت استفاده شد. سیکل گرمایشی در محدوده دمایی °C 25-70 و تعداد سیکل‌های اعمال شده، 1، 3 و 5 سیکل بود. نتایج تحقیق بیانگر آن بود که بازده ترمیم 74 درصدی با گذشت 7 روز در حالت بدون سیکل به دست آمد، در حالی که با اعمال 5 سیکل گرمایشی، این بازده با گذشت تنها 1 روز حاصل شد.

میرزاپور⁶ و همکارش [49]، رفتار دینامیکی پنل ساندویچی حاوی عامل ترمیم اپوکسی درون الیاف شیشه توخالی را بررسی کردند. پوسته پنل ساندویچی بررسی شده، کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن و هسته آن فوم پلی‌وینیل کلرید⁷ (PVC) بود. نوع رفتار دینامیکی، ضربه چارپی بود. همچنین در این تحقیق سیستم تخریب براساس آزمون خمش سه نقطه‌ای انجام شد. در این کار تحقیقاتی، بهترین نتیجه برای نمونه حاوی 6 جفت الیاف شیشه توخالی و مدت زمان 7 روز پس از تخریب با بازده 91.5 درصد گزارش شد. در تحقیقی دیگر، فعلی⁸ و همکاران [50]، رفتار ترمیم در پنل ساندویچی اپوکسی-الیاف شیشه/PVC حاوی الیاف شیشه توخالی پر شده با عامل ترمیم اپوکسی و سخت کننده آن را بررسی کردند. نتایج این کار تحقیقاتی، بازده‌های ترمیم بیش از 100 درصد را نشان داد.

آقامیرزاده⁹ و همکاران [51]، تاثیر هم‌زمان الیاف شیشه توخالی خرد شده (پر شده با عامل ترمیم اپوکسی و سخت کننده آن) و سیم الیاف حافظه-دار را در کامپوزیت زمینه اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه تحت آزمون ضربه چارپی مورد بررسی قرار دادند. الیاف شیشه توخالی حاوی عامل ترمیم به صورت تصادفی و با درصد وزنی 8 درصد در لایه‌های 1، 2، 5 و 6 توزیع شدند. سپس سیم الیاف حافظه‌دار در داخل سازه قرار داده شد و تاثیر پیش-کرنش‌های 0، 2 و 4 درصد، بررسی و با نمونه بدون سیم الیاف حافظه‌دار مورد مقایسه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بازیابی خواص ضربه در نمونه بدون سیم الیاف حافظه‌دار و سیم با 0، 2 و 4 درصد پیش کرنش، به ترتیب، 35، 49، 55 و 34 درصد بود. در این تحقیق بدین گونه تحلیل شد که حضور سیم الیاف حافظه‌دار باعث بسته تر شدن دهانه ترک و بهبود عملکرد ترمیم می‌شود. در تحقیقی دیگر، قنبری و همکاران [52]، کامپوزیت خودترمیم‌شونده-ای مشابه آقامیرزاده و همکاران [51] ساختند و رفتار ترمیم آن را تحت بارگذاری خمشی بررسی کردند. تنها تفاوت این کامپوزیت، قرار دادن تسمه الیاف حافظه‌دار به جای سیم الیاف حافظه‌دار به منظور افزایش چسبندگی و بهبود خواص مکانیکی آن بود. همچنین میزان 4 درصد پیش کرنش برای افزایش تاثیر بهبود خواص خمشی توسط تسمه الیاف حافظه‌دار در سازه خودترمیم‌شونده اعمال شد. نتایج به دست آمده نشان داد که نمونه بدون تسمه الیاف حافظه‌دار، 43 درصد استحکام خمشی را پس از گذشت 7 روز از زمان ترمیم بازیابی کرده است. افزودن 3 تسمه الیاف حافظه‌دار باعث شد که

زمینه بود. به منظور بررسی رفتار ترمیم از آزمون خمش استفاده شد. نتایج نشان داد که بازده ترمیم برای نمونه حاوی 8 درصد عامل ترمیم ذخیره شده در الیاف شیشه توخالی خرد شده پس از گذشت 7 روز، 65.8 درصد است.

اسلامی فارسانی¹ و همکاران [43] رفتار خمشی سازه‌های کامپوزیتی خودترمیم‌شونده الیاف کربن-اپوکسی را بررسی کردند. نوع سیستم ترمیم، الیاف شیشه توخالی پر شده با رزین اپوکسی و سخت کننده انیدریدی² (با کسرهای حجمی 2، 4 و 6 درصد) بود. همچنین تاثیر زمان‌های ترمیم 0.5 و 8 روز در این کار پژوهشی مورد بررسی قرار گرفت. ایجاد آسیب اولیه در سازه نیز توسط آزمون خمش با نرخ بارگذاری 2 mm/min و میزان جابجایی 5 mm انجام شد. در این تحقیق، حداکثر بازده ترمیم در بارگذاری عرضی برای نمونه حاوی 4 درصد حجمی الیاف توخالی حاوی عامل ترمیم پس از گذشت 8 روز و به میزان 84 درصد به دست آمد.

ساری³ و همکاران [44] در تحقیقی مشابه، رفتار کششی کامپوزیت زمینه اپوکسی تقویت شده با الیاف کربن حاوی سیستم ترمیم الیاف شیشه توخالی را بررسی کردند. کسر حجمی الیاف توخالی شیشه در این تحقیق، 0.75، 1.65 و 2.5 درصد حجمی در نظر گرفته شد. در این تحقیق، علاوه بر عامل ترمیم رزین اپوکسی و سخت کننده انیدریدی، از کاتالیزور به منظور افزایش سرعت ترمیم رزین اپوکسی استفاده شد. بیش‌ترین بازیابی خواص در بارگذاری کششی، برای نمونه 1.65 درصد حجمی پس از گذشت 8 روز گزارش شد که مقدار آن 89 درصد بود.

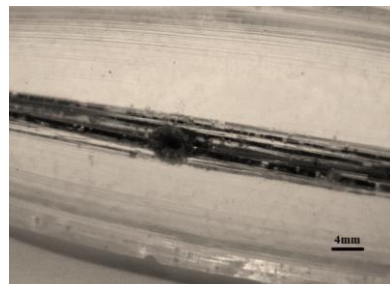


Fig. 15 Destructing the hollow glass fibers and diffusing the healing agent into damage area in the hollow glass fibers- epoxy composite [40]
شکل 15 تخریب الیاف شیشه توخالی و نفوذ عامل ترمیم در ناحیه تخریب در کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه توخالی [40]

عباس‌نیا⁴ و همکاران [46,45]، رفتار ترمیمی در FML حاوی عامل ترمیم رزین اپوکسی و سخت کننده آن با درصد‌های حجمی متفاوت (5، 8 و 11 درصد) را که در الیاف شیشه توخالی قرار داده بودند، بررسی کردند. در این تحقیق همچنین از آلومینیوم 2024 به عنوان پوسته و کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه به عنوان هسته سازه استفاده شد. الیاف شیشه توخالی حاوی عامل ترمیم به صورت خرد شده در قسمت هسته سازه قرار داده شد و تاثیر آن بر بازده ترمیم استحکام خمشی پس از گذشت زمان‌های مختلف (3 و 5 روز) و بعد از آسیب اولیه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار بازیابی استحکام خمشی به میزان 89 درصد برای نمونه حاوی 8 درصد حجمی عامل ترمیمی با گذشت مدت زمان 5 روز پس از ایجاد آسیب است. اسلامی و همکاران [47]، در تحقیقی مشابه با مواد مذکور، رفتار

⁵ Khalili
⁶ Mirzapour
⁷ Poly vinyl chloride (PVC)
⁸ Feli
⁹ Aghamirzadeh

¹ Eslami-Farsani
² Anhydride
³ Sari
⁴ Abbasnia

بررسی قرار گرفت که به صورت تعداد سیکل‌های ترمیمی معرفی شده است. نمونه‌های آماده شده تحت آزمون کشش دو سر شکاف^۲ قرار گرفتند و با پیشروی ترک و شکست میکروکانال‌ها عامل ترمیمی به درون محل آسیب جریان پیدا کردند که این امر با استفاده از رنگ‌های فلوروسنت به خوبی در شکل 18 نشان داده شده است. در پژوهش صورت گرفته، ارزیابی رفتار ترمیمی برحسب چقرمگی شکست نمونه پس از ترمیم در نظر گرفته شد، به گونه‌ای که در اولین سیکل ترمیم، متوسط بازده ترمیم، 86% و حداکثر مقدار آن نیز 120% بود. در این پژوهش، ویسکوزیته و ترکندگی سطحی از پارامترهای مهمی بودند که بر روی بسته شدن تدریجی میکروکانال‌ها بررسی شدند که نتیجه آن در عدم پوشش کامل سطح توسط عامل ترمیمی گزارش شد.

در پژوهشی که توسط امسولا^۵ [56] روی کامپوزیت زمینه پلی‌استر تقویت شده با الیاف شیشه انجام پذیرفت، رفتار خودترمیمی این کامپوزیت تحت بارگذاری خمش سه نقطه‌ای بررسی شد. در این پژوهش، شبکه میکروآوندی با قطر 400 میکرون بر مبنای جلوگیری از کاهش حجم موثر کامپوزیت و افزایش تاثیر تقویت‌کنندگی الیاف طراحی شد. به منظور ایجاد آسیب و ارزیابی بازده ترمیم، آسیب اولیه‌ای به صورت شیار بر روی نمونه‌ها ایجاد شد و نمونه‌ها تحت آزمون خمش سه نقطه قرار گرفتند. با رسیدن به کاهش 30% در منحنی بار-جابجایی، آزمون متوقف شد و نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شدند تا ترمیم توسط عامل پلی‌استر و کاتالیزور آن به عنوان عامل ترمیم انجام شود. نتایج حاصل از ترمیم، بیانگر بازبایی 84% در مقاومت خمشی بود.

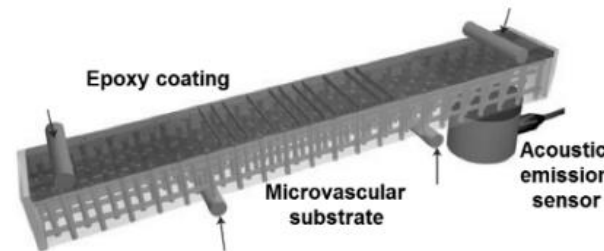


Fig. 16 schematic of designed 3D microvascular healing system by Toohey et al. [53]

شکل 16 تصویری شماتیک از سیستم شبکه میکروآوندی سه‌بعدی طراحی شده توسط توهی و همکارانش [53]

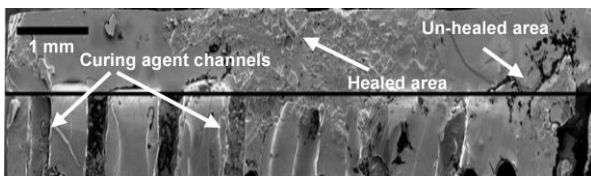


Fig. 17 SEM micrograph from internal surface of healed and unhealed areas [54]

شکل 17 تصویر SEM از سطح درونی ترک به همراه مناطق ترمیم‌شده و ترمیم نیافته [54]

بازبایی استحکام خمشی تا 78 درصد افزایش یابد. این بهبود بازده ترمیم، ناشی از تاثیر تسمه الیاز حافظه‌دار در بستن نوک ترک و جلوگیری از روند رشد آن تحلیل شده است. همچنین بیان شد که بستن نوک ترک توسط تسمه الیاز حافظه‌دار باعث شده تا نیاز به ماده ترمیم‌شونده برای ترمیم ترک کاهش یابد.

5-2- سیر تکاملی روش ترمیم شبکه میکروآوندی

توهی^۱ [53] و همکارانش در سال 2007 اولین سیستم میکروآوندی را طراحی کردند. در این سیستم از دی‌سایکلوپنتادین^۲ به عنوان عامل ترمیمی و از گرابز^۳ به عنوان کاتالیزور استفاده کردند. سیستم از اعمال یک پوشش 700 میکرونی کاتالیزوری بر روی زیرلایه میکروآوندی تشکیل شده بود که کانال‌های 200 میکرونی آن با عامل ترمیمی پر و آب‌بندی شدند. شکل 16، سیستم طراحی شده توسط این محققان شامل اپوکسی- شبکه میکروآوندی (60% ژله پتروشیمی^۴ - 40% موم میکروکریستالی^۵) را نشان می‌دهد. آن‌ها دریافتند که با افزایش مقدار کاتالیزور مصرفی، امکان دستیابی به تعداد سیکل ترمیمی بیشتر وجود دارد، به گونه‌ای که برای نمونه حاوی 10% کاتالیزور به 7 سیکل ترمیم دست یافتند. ولی این افزایش در مقدار کاتالیزور تاثیر چندانی بر روی بازده ترمیمی یک نمونه طی سیکل‌های متعدد ندارد. از طرفی آن‌ها دریافتند که با افزایش درصد کاتالیزور، کسر بیش‌تری از محل آسیب توسط عامل ترمیمی پوشانده شده و بعد از تکرار سیکل‌های ترمیم، لبه‌های ترک به طور کامل پوشانده می‌شوند. از طرفی هر چه ذرات کاتالیزور درشت‌تر باشند، پوشاندگی سطحی محل آسیب بیش‌تر خواهد بود. حداکثر کارایی ترمیمی این سیستم در حدود 70% گزارش شده است.

در ادامه پژوهش قبلی، توهی و همکاران [54]، آزمون‌های خودترمیمی مبتنی بر شبکه میکروآوندی را انجام دادند. اساس طراحی شبکه میکروآوندی مورد استفاده در این پژوهش افزایش احتمال دسترسی عامل ترمیمی به محل آسیب در مقایسه با پژوهش قبلی بود، به گونه‌ای که عامل ترمیمی درون شبکه میکروآوندی و عامل کاتالیزور به طور مستقیم درون زمینه کامپوزیت توزیع شدند. در پژوهش مذکور، میزان بازدهی ترمیم توسط دو عامل ترمیم متفاوت بررسی شد که اولی رزین اپوکسی Epon 813 و سخت‌کننده Ancamide 503 و دومی رزین اپوکسی Epon 8132 به همراه سخت‌کننده Epicure 3046 بودند. شکل 17، نحوه ترمیم ترک توسط این روش را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که برخی نواحی ترک هنوز ترمیم نشده‌اند. با بررسی دقیق پژوهش انجام شده، مشخص شد که تاثیر عواملی هم‌چون تامین و حضور پیوسته هر دو جز ترمیمی، آمیزش نامناسب اجزای ترکیبی در محل ترک ناشی از تجمع مواد ترمیمی بر روی کانال‌ها، کشش سطحی نامناسب مواد ترمیمی و توزیع غیراستوکیومتری اجزای ترمیم بر روی میزان بازده ترمیم و به تبع آن میزان پوشاندگی محل آسیب به خوبی مطالعه نشده است.

در پژوهشی که توسط همیلتون^۶ [55] و همکارانش انجام شد، نمونه ترمیمی رزین اپوکسی حاوی کانال‌هایی با قطر 200 میکرونی مورد آزمایش قرار گرفتند. این کانال‌ها به طور جداگانه با رزین اپوکسی و عامل پخت تغذیه شدند. در این کار پژوهشی، قابلیت ترمیم چندباره سیستم طراحی شده مورد

³ Toohey

⁴ Dicyclopentadiene

³ Grubbs

⁴ Petroleum jelly (Vaseline)

⁵ Microcrystalline wax

⁸ Hamilton

⁹ Double Cleavage Drilled Compression (DCDC)

¹ Omosola

است. از طرفی با افزایش قطر کانال، نیروی لازم برای خارج شدن ماده ترمیمی و نفوذ آن به محل آسیب تامین شد.

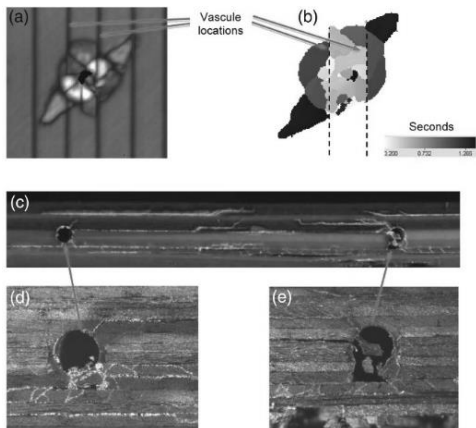


Fig. 19 Impact damage characterization, a) ultrasonic scan image of the vascular network and damage profile, b) ultrasonic scan image of the damage site, c) optical microscopy under UV illumination illustrating the infusion paths through the damage site, d and e) optical microscopy at higher magnification illustrating the impact damage-vascular interaction [59]

شکل 19 مشخصه‌یابی آسیب ضربه، a) تصویر تراسونیک شبکه آوندی و پروفیل آسیب، b) تصویر تراسونیک ناحیه آسیب، c) تصویر نوری تحت نور ماوراء بنفش نشان‌دهنده مسیرهای نفوذ در ناحیه آسیب، d و e) تصویر نوری با بزرگنمایی بیشتر نشان‌دهنده اندرکنش آسیب-آوند [59]

افزایش قطر کانال تاثیر به‌سزایی در ترمیم هرچه بیشتر مناطق آسیب دیده داشت، به گونه‌ای که با ترمیم نواحی حاوی تورق ناشی از ضربه، نوع شکست ماده را از حالات فروپاشی⁵ و بشکته‌ای شدن⁶ در آزمون فشار پس از ضربه به نوعی به جاروب نهایی⁷ انتقال داد. در بررسی موقعیت شبکه در کامپوزیت مشخص شد، نمونه‌هایی که شبکه میکروآوندی آن‌ها در مرکز قرار گرفته‌اند، رفتار ترمیمی بهتری را از خود نشان دادند. زیرا با قرارگیری در مرکز، احتمال رسیدن آسیب به محل شبکه بیشتر شده و بازده ترمیمی افزایش می‌یابد. میانگین بازده ترمیمی بدست آمده در این تحقیق بیش از 96% گزارش شد که بیانگر سیالیت موثر عامل ترمیمی به منظور رسیدن و نفوذ به محل آسیب و اتصال مناسب آسیب و شبکه میکروآوندی است [58]. در تحقیق دیگری از همین گروه تحقیقاتی [60]، رهاسازی مستقل عامل ترمیمی بوسیله سه روش مختلف صورت پذیرفت. از کامپوزیت تقویت‌شده با الیاف کربن و عامل ترمیمی RT151 (اپوکسی با ویسکوزیته بسیار کم) استفاده شد و شبکه آوندی نیز بوسیله بیرون کشیدن سیم فلزی با قطر 500 میکرون ایجاد شد. به منظور ایجاد آسیب و بررسی رفتار ترمیم در این پژوهش از آزمون فشار پس از ضربه استفاده شد. هدف این تحقیق بررسی هم‌زمان روند ترمیم و ایجاد آسیب در نمونه بود. بدین منظور از دو روش مجزا استفاده شد. در روش اول، عامل ترمیم داخل آوندها تزریق شد و فشار ورودی و خروجی آوند توسط دستگاه اندازه‌گیری شد. کاهش فشار خروجی نشان‌دهنده شکسته شدن آوند و تزریق عامل ترمیم به محل ترک بود. با استفاده از کاهش فشار و عامل ترمیم حاوی رنگ اپوکسی، محل و اندازه آسیب در سازه مشخص شد. در روش دوم، عامل ترمیم به صورت پیوسته در

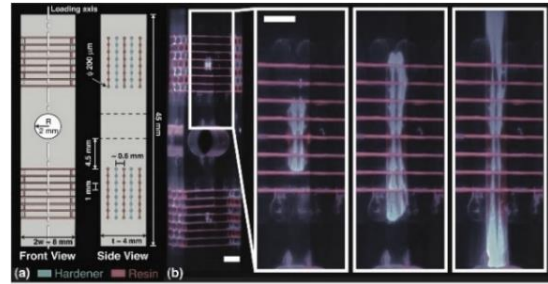


Fig. 18 Microvascular system, a) sample geometry, b) released healing agent containing fluorescent dye [55]

شکل 18 سیستم میکروآوندی، a) هندسه نمونه، b) عامل ترمیم آزاد شده حاوی رنگ فلورسنت [55]

یکی از اهداف این پژوهش، بررسی تاثیر کاهش ویسکوزیته عامل ترمیمی بود که این امر موجب افزایش نفوذ عامل ترمیمی به محل آسیب و در مقابل کاهش در استحکام پیوندها شد. از طرفی شکستن الیاف شیشه حین بارگذاری یک امر اجتناب‌ناپذیر بود که موجب کاهش در بازده ترمیم (به دلیل عدم اتصال کامل بعد از فرآیند ترمیم) شد.

در تحقیقی که بوسیله کپ¹ [57] انجام شد، مطالعه بر روی تاثیر مقدار حلال و کاتالیزور در دماهای مختلف صورت گرفت. در این پژوهش از رزین اپوکسی و حلال اتیل‌فنیل‌استات² به همراه الیاف شیشه به عنوان مواد تشکیل‌دهنده کامپوزیت استفاده شد. کاتالیزورهای فلزی مختلفی نیز برای بررسی مورد آزمایش قرار گرفتند. شبکه میکروآوندی مورد استفاده در این پژوهش دارای قطر 500 میکرون بود که در جهت الیاف درون کامپوزیت ایجاد شدند. آزمون صورت گرفته در این تحقیق، آزمون کشش دو سر شکاف بود که برای تمام نمونه‌ها اعمال شد. نتایج حاصل از این پژوهش بیانگر آن بود که با فرض ثابت بودن مقدار کاتالیزور و با افزایش مقدار حلال، دمای شروع پخت کاهش یافته است. ولی افزایش بیش از حد آن، این اثر را کم رنگ‌تر کرده است، زیرا موجب افزایش تحرک و کاهش تماس نواحی فعال شده‌اند. از طرفی، زمانی که مقدار حلال ثابت بود، با افزایش مقدار کاتالیزور تا یک حد معین، دمای شروع پخت کامپوزیت، کاهش یافته و با افزایش آن تا مقادیر بیشتر، این دما افزایش یافت. همچنین بازده ترمیم نیز با افزایش مقدار کاتالیزور با بهبود همراه بود.

در تحقیقی که بوسیله نوریس³، تراسک و همکاران [59،58] صورت گرفت، رفتار خودترمیمی کامپوزیت اپوکسی- شبکه آوندی الیاف شیشه توخالی حاوی عامل ترمیم (رزین اپوکسی به همراه حلال اتیل‌فنیل‌استات) تحت آزمون فشار پس از ضربه⁴ (CAI) بررسی شد. شکل 19 محل قرارگیری شبکه آوندی، نحوه ایجاد آسیب توسط ضربه و نفوذ عامل ترمیم به محل آسیب را نشان می‌دهد. اهداف مورد نظر در این آزمایش بررسی تاثیر قطر شبکه و مکان قرارگیری آن در کامپوزیت بود، به گونه‌ای که از دو قطر 250 و 500 میکرون برای شبکه میکروآوندی بین الیاف و به صورت آشیانه‌ای در جهت قرارگیری الیاف استفاده شد. از طرفی موقعیت قرارگیری شبکه در دو حالت متقارن و نامتقارن بود. نتایج حاصل از این پژوهش بیانگر آن بود که با افزایش قطر شبکه میکروآوندی، به دلیل افزایش سطح تماس شبکه با الیاف و افزایش احتمال رسیدن آسیب به کانال‌ها، میزان بازده ترمیمی افزایش یافته

¹ Coope
² Ethyl phenylacetate
³ Norris
⁴ Compression After Impact

نانو [68]، و ساخت شبکه میکروآوندی با استفاده از روش الکتروریسی [70,69] می‌باشند. همچنین انتخاب نوع ماده ترمیم در شبکه میکروآوندی (نظیر اپوکسی، سخت‌کننده تتا و پلی‌پروپیلن گلاکول دی‌گلیسیدیل‌اتر⁵) به صورت کامل توسط کوپلیمر⁶ [71] بررسی شده است. کارهای خلاقانه معرفی شده هنوز جای کار بسیاری به منظور استفاده در شبکه میکروآوندی و توسعه آن در سازه کامپوزیتی دارند. لذا در سال‌های آتی با توسعه این ایده‌ها و نوآوری‌ها، پیشرفت بسیاری در زمینه شبکه میکروآوندی حاصل خواهد شد.



Fig. 20 Specimens of self-healable glass fibers- epoxy composite containing 3D microvascular network [64]

شکل 20 نمونه‌های کامپوزیت خودترمیم‌شونده اپوکسی-الیاف شیشه حاوی شبکه سه‌بعدی میکروآوندی [64]

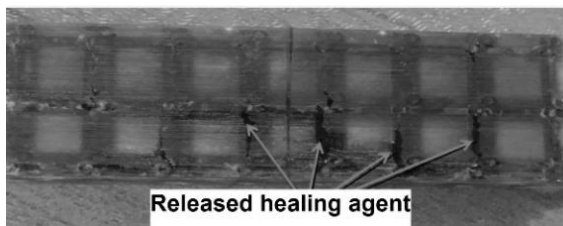


Fig. 21 Filling the cracks with the releasing the healing agent from 3D microvascular network into the glass fibers- epoxy composite [64]

شکل 21 پر شدن ترک با آزاد شدن عامل ترمیم از شبکه میکروآوندی سه‌بعدی در کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه [64]

5-3- سیر تکاملی روش ترمیم ریزکپسول

در روش ترمیم به وسیله کپسول‌ها، عوامل مایع واکنش‌گر مانند مونومرها، رنگدانه‌ها، کاتالیزورها و سخت‌کننده‌ها به روش‌های پلیمره شدن درجا⁷، پلیمره شدن بین‌سطحی⁸ و تبخیر حلالی⁹ در داخل پوششی پلیمری قرار داده می‌شوند. سپس این میکروکپسول‌ها در پلیمر یا کامپوزیت زمینه پلیمری به منظور ایجاد خاصیت خودترمیم در آن‌ها توزیع می‌شوند. در زمان بروز ترک، این کپسول‌ها گسیخته شده و عوامل واکنش‌پذیر (ترمیم) به وسیله نیروهای موثرین به درون ترک‌ها نفوذ می‌کنند و در حضور کاتالیزورهای از پیش پراکنده شده، واکنش پلیمره شدن به منظور ترمیم صورت می‌گیرد. گسترش ترک‌ها نیروی محرکه اصلی برای این فرآیند است. به منظور ایجاد خاصیت خودترمیم‌شوندگی، میکروکپسول‌های سنتز شده باید از شرایط برخوردار باشند:

داخل میکروآوندها در جریان بودند و میزان آسیب و روند ترمیم توسط روش اسکن التراسونیک¹ شناسایی شدند.

بعد از ایجاد آسیب و به منظور ارزیابی بازده ترمیم، نمونه‌ها به مدت 24 ساعت در دمای محیط قرار داده شدند. نتایج نشان داد که در روش اول، میانگین بازده ترمیم، 94% و در روش دوم، 100% بود. دلیل بالاتر بودن نتیجه روش دوم، در تاثیرگذاری گردش مدام عامل ترمیم بر روی شکل‌گیری آسیب و نفوذ بهتر عامل ترمیم گزارش شده است. در روش اول، برخلاف روش دوم، تمام نواحی موجود در تورق‌های ایجاد شده، ترمیم نشده‌اند. از طرفی با توجه به بررسی‌های عددی صورت گرفته، ترمیم 30% از مناطق آسیب برای رسیدن به بازده 90% کافی بوده است.

محمدی² و همکاران [62,61]، تاثیر زمان ترمیم بر رفتار ترمیم کامپوزیت اپوکسی-الیاف شیشه تحت بارگذاری‌های کششی و خمشی با استفاده از روش ترمیم میکروکانال را بررسی کردند. سیستم ترمیم شبکه میکروآوندی شامل ایجاد 280 کانال برای تزریق عامل ترمیم (اپوکسی و سخت‌کننده) از طریق تعبیه الیاف پلیمری در هنگام ساخت در سازه کامپوزیت و سپس بیرون کشیدن آن بود. آسیب اولیه نیز در نمونه‌ها توسط سیستمی مشابه آزمون خمش ایجاد شد و پس از قرارگیری نمونه‌ها در بازه‌های زمانی مختلف (4، 7 و 11 روز) به منظور ترمیم، خواص خمشی و کششی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار بازیابی استحکام خمشی و کششی، به ترتیب، به میزان 59.07 درصد و 68.05 درصد برای نمونه حاوی 4 درصد حجمی ماده ترمیمی با گذشت 7 روز پس از ایجاد آسیب اولیه حاصل شد.

در تحقیقی مشابه، باب‌الحوایجی³ و همکاران [63]، رفتار مکانیکی کامپوزیت الیاف شیشه-اپوکسی حاوی میکروکانال‌های پر شده با عامل ترمیمی اپوکسی و سخت‌کننده انیدریدی را تحت بارگذاری عرضی بررسی کردند. بازه‌های زمانی در نظر گرفته شده، 4، 8 و 11 روز بود. در این کار پژوهشی، بازیابی 46 درصدی خواص خمشی برای نمونه حاوی 3.2 درصد حجمی عامل ترمیم پس از گذشت 8 روز مشاهده شد.

اسلامی و همکاران [64]، با استفاده از فناوری چاپگر سه‌بعدی، شبکه میکروآوندی سه‌بعدی از پلی لاکتیک اسید⁴ (PLA) ساختند. سپس عامل ترمیم (همان رزین اپوکسی و سخت‌کننده پلی‌آمینو زمینه کامپوزیت)، به داخل شبکه تزریق شد و پس از ساخت سازه کامپوزیتی خودترمیم، رفتار ترمیمی آن تحت آزمون‌های کشش و خزش مورد بررسی قرار گرفت. شکل-های 20 و 21، به ترتیب، سازه کامپوزیتی تقویت شده با الیاف شیشه حاوی شبکه میکروآوندی سه‌بعدی و نحوه پر شدن ترک با آزاد شدن عامل ترمیم در سازه پس از تخریب اولیه را نشان می‌دهند. نتایج بدست آمده، دستیابی به بازده ترمیم 83% برای آزمون کشش و 89% برای آزمون خزش را نشان داد. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که شبکه میکروآوندی به دلیل دستیابی به ترمیم چندگانه بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. ایده-های نوآورانه و کارهای تحقیقاتی جدید بسیاری در زمینه شبکه میکروآوندی ارائه شده که باعث رشد، بهینه‌سازی و ساخت انواع جدید شبکه شده است که مهم‌ترین آن‌ها شامل غشاءهای خودترمیم شونده میکروآوندی [65]، شبکه میکروآوندی ساخته شده با الیاف توخالی پلی‌استر [66]، ساخت شبکه سه‌بعدی با استفاده از پلی وینیل الکل [67]، شبکه میکروآوندی در مقیاس

⁵ poly(propylene glycol) diglycidyl ether (PPGDE)

⁶ Cuvellier

⁷ In situ polymerization

⁸ Interfacial polymerization

⁹ Solvent evaporation

¹ Ultrasonic C-scanning

² Mohammadi

³ Babolhavaeji

⁴ Polylactic acid (PLA)

سایکلوپنتادین با قطر میانگین 50-460 μm و ضخامت دیواره 240 nm بودند. این محققان بیان کردند که سیستم ترمیم دی‌سایکلوپنتادین- گرابز در دمای محیط امکان بازیابی خواص اولیه تا 45 درصد را دارد. با اعمال حرارت در محدوده‌ی دمایی 80°C ، میزان بازیابی خواص مکانیکی بیش از 80 درصد گزارش شد. همچنین بیان شد افزودن 5 درصد وزنی کاتالیزور گرابز منجر به ایجاد ساختار آگلومره شده و در نتیجه باعث کاهش خواص شده است.

در سال 2002، سیرام⁵ [75]، امکان استفاده از کاتالیزورهای فعال‌شونده با نور (نظیر دی‌کلرو پی‌سایمن روتونیوم (II) دی‌مر⁶ و تری‌سایکلو هگزیل فسفین⁷) را به جای کاتالیزورهای مرسوم گزارش کرد. سیستم‌های خودترمیم فعال‌شونده با نور به دلیل سرعت واکنش بالا، سادگی و دوست‌دار محیط زیست بودن دارای جذابیت‌های ذاتی هستند.

در سال 2003، براون و همکاران [76]، به صورت سیستماتیک به بررسی پارامترهای مختلف تولید میکروکپسول‌ها نظیر سرعت هم‌زدن، دما و pH بر قطر، ضخامت دیواره، مورفولوژی سطح و محتویات آن‌ها پرداختند. نتایج نشان داد که میکروکپسول‌هایی با قطر میانگین 10-1000 μm با تغییر سرعت هم‌زدن در محدوده 200-2000 rpm قابل تولید است و قطر متوسط آن‌ها با افزایش سرعت هم‌زدن کاهش می‌یابد. شکل 22، میکروکپسول‌های اوره- فرمالدئید سنتز شده با سرعت هم‌زدن 550 rpm را نشان می‌دهد که اندازه آن‌ها به صورت میانگین 200 μm می‌باشد. بررسی‌های انجام شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مشخص کرد که ضخامت دیواره کپسول‌ها تقریباً مستقل از پارامترهای تولید بوده و بین 160-220 nm متغیر است (شکل 23).

در سال 2004، اسکپور⁸ و همکاران [77]، تغییراتی در سیستم‌های سنتی خودترمیمی مبتنی بر میکروکپسول‌ها ارائه کردند. در این روش جدید، مولکول‌های کاتالیزور به سطح خارجی میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم چسبناکه شدند. ادعا شد که در این روش به دلیل نزدیکی کاتالیزورها به عامل ترمیم، بازده خودترمیمی افزایش یافته است. براون و همکاران در سال 2005 [78]، روش دیگری پیشنهاد کردند که نیاز به کاتالیزور را با ایجاد پیوند بین عامل ترمیم و سطح آسیب‌دیده کاهش می‌داد. داده‌های آزمایشگاهی محدودی از هر دو روش گزارش شد و کارایی سیستم ترمیم نیز منتشر نشده است.

در سال 2004، لی⁹ و همکاران [79]، تلاش‌هایی برای افزایش کارایی سیستم‌های خودترمیم با تعویض دی‌سایکلوپنتادین با 5-اتیلن-2-نوربورن¹⁰ انجام دادند. تلاش‌هایی نیز توسط همین گروه تحقیقاتی برای تعویض دی‌سایکلوپنتادین با مخلوطی از دی‌سایکلوپنتادین و 5-اتیلن-2-نوربورن انجام شد [80]. کپسوله‌کردن 5-اتیلن-2-نوربورن نیز با پلیمریزاسیون درجای اوره- فرمالدئید حاصل شد. بیان شده است که این سیستم جدید، برخی از محدودیت‌های سیستم دی‌سایکلوپنتادین نظیر نقطه ذوب پایین و نیاز به مقادیر زیاد کاتالیزور را از بین برده است. در تحقیقات دیگری نیز اثبات شد که دی‌سایکلوپنتادین قادر به تشکیل ساختار شبکه‌ای با استحکام و چقرمگی بالا است [82,81]، درحالی‌که پلیمرهای 5-اتیلن-2-نوربورن به دلیل ساختار زنجیره‌ای خطی خواص مکانیکی ضعیف‌تری دارند. با این وجود، سیستم 5-اتیلن-2-نوربورن مزایایی نظیر نیاز به مقادیر کمتر کاتالیزور، نداشتن نقطه

1- از استحکام کافی برخوردار باشند تا در طول مراحل تولید زمینه پلیمری دچار آسیب نشوند.
2- در زمان ایجاد ترک در قطعه به راحتی بشکنند.
3- قادر به آزاد کردن عامل ترمیم یا کاتالیزور به داخل ترک باشند.
4- کمترین تاثیر مخرب را بر خواص رزین پلیمری خالص یا کامپوزیت تقویت شده داشته باشند [10].

تلاش‌های اولیه در زمینه سیستم خودترمیم مبتنی بر میکروکپسول‌ها، توسط وایت¹ و همکاران [9] در سال 2001 در کامپوزیت اپوکسی- میکروکپسول/ کاتالیزور گرابز گزارش شد. آن‌ها بیان کردند که این سیستم دارای مزایایی همچون طول عمر بالای پوسته کپسول، لزجت پایین مونومر، تکمیل پلیمریزاسیون در شرایط محیطی تنها در چند دقیقه و تشکیل ماده پلیمری سفت در ترک‌ها هستند.

براون و همکاران [72] در سال 2002 نشان دادند که میکروکپسول‌هایی با ضخامت پوسته 160-220 nm برای استفاده در سیستم‌های خودترمیم مناسب هستند، چرا که در عین داشتن استحکام کافی برای سالم ماندن در طول فرآیند تولید پلیمر، در زمان ایجاد میکروتُرک‌ها در کامپوزیت اپوکسی- میکروکپسول (حاوی عامل ترمیم دی‌سایکلوپنتادین و کاتالیزور گرابز) به راحتی شکسته شده و عامل ترمیم را آزاد می‌کنند. مشاهده شد که در طول مراحل تولید میکروکپسول‌ها، نانوذرات اوره- فرمالدئید بر روی سطح میکروکپسول ته‌نشین شده و یک سطح زبر ایجاد کرده است. از آنجایی که افزایش زبری سطح میکروکپسول‌ها می‌تواند باعث افزایش چسبندگی مکانیکی آن‌ها به زمینه پلیمری شود، لذا می‌توان با افزایش سطح تماس آب و هسته دی‌سایکلوپنتادین از ته‌نشینی نانوذرات اوره- فرمالدئید بر روی سطح میکروکپسول‌ها جلوگیری کرد. آنالیز عنصری بر روی میکروکپسول‌ها بلافاصله بعد از تولید و خشک شدن نشان داد که میکروکپسول‌ها حاوی 83-92 درصد وزنی دی‌سایکلوپنتادین و 12-6 درصد وزنی اوره- فرمالدئید بودند. مشخص شد که بعد از گذشت سی روز در شرایط محیطی، مقدار دی-سایکلوپنتادین در میکروکپسول‌ها تا 2.3% وزنی کاهش یافت. دلیل آن احتمالاً نشت دی‌سایکلوپنتادین از دیواره میکروکپسول‌ها بوده است.

شایان ذکر است که کاتالیزور گرابز، پودری ریز و بنفش رنگ با میل به آگلومراسیون² می‌باشد. توزیع مناسب کاتالیزور در زمینه پلیمری به عامل‌هایی مثل میزان اختلاط، نوع رزین زمینه، نوع عامل ترمیم، اندازه ذرات کاتالیزور و مقدار کاتالیزور بستگی دارد. از دیدگاه عملی، به یک مطالعه سیستماتیک دیگر برای فهم سرعت و دامنه کاهش محتویات میکروکپسول‌ها در شرایط عملیاتی نمونه خودترمیم نیاز است. این مطالعه پیشنهادی می‌تواند شامل بررسی پارامترهایی مثل ضخامت دیواره یا جنس دیواره میکروکپسول باشد [72].

در سال 2002، کسلر³ [73]، برای اولین بار به ارزیابی پایداری گرمایی کامپوزیت اپوکسی- میکروکپسول دی‌سایکلوپنتادین/گرابز پرداخت. نتایج به دست آمده با استفاده از روش گرماسنجی تفاضلی⁴ (DSC) نشان داد که تجزیه گرمایی کاتالیزور گرابز در دماهای بالای 120°C رخ می‌دهد. در ادامه این تحقیقات، کسلر و همکاران [74]، میکروکپسول حاوی به ترتیب 20 و 5 درصد وزنی عامل ترمیم دی‌سایکلوپنتادین و کاتالیزور گرابز را به کامپوزیت اپوکسی- الیاف کربن اضافه کردند. میکروکپسول‌های پر شده از دی-

⁵ Sriram

⁶ Dichloro(p-cymene)ruthenium(II) dimer

⁷ Tricyclohexylphosphine

⁸ Skipor

⁹ Lee

¹⁰ 5-Ethylidene-2-norbornene (ENB)

¹ White

² Agglomeration

³ Kessler

⁴ Differential Scanning Calorimetry

موجود (برای نمونه دی‌اتیلن‌تری‌آمین⁴) در زمینه اپوکسی بیشتر است [87,86]. بنابراین کلید دست‌یابی به بازدهی بهینه در این نوع سیستم‌ها، تعادل تأثیرات متقابل کریستال‌های کوچک و بزرگ می‌باشد. در سال 2006، چو⁵ و همکاران [88]، به مطالعه و توسعه یک سیستم خودترمیم کاملاً متفاوت پرداختند. در این سیستم از دی‌ان‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات⁶ به عنوان کاتالیزور و از مخلوط پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان⁷ و پلی‌دی‌اتوکسی‌سیلوکسان⁸ به عنوان عامل ترمیم استفاده شد. تحقیقات پیشین نشان داد که چگالش چندگانه⁹ پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و پلی‌دی‌اتوکسی-سیلوکسان در دمای اتاق و در حضور کاتالیزور آلی قلع¹⁰ به سرعت انجام می‌شود [90,89]. این محققان همچنین بیان کردند که سیستم مذکور از مزایای مهمی نسبت به سیستم دی‌سایکلوپنتادین-گراز به شرح زیر برخوردار است:

- 1- فرآیند ترمیم در هوای خشک یا مرطوب پایدار است.
 - 2- فرآیند ترمیم حتی در دماهای بالا (بیشتر از 120 °C) نیز پایدار است که استفاده از این سیستم در پلیمرهای ترموست دما بالا را ممکن می‌سازد.
 - 3- مواد مورد نیاز این سیستم در دسترس و نسبتاً ارزان است.
 - 4- ایده جداسازی فازی¹¹ عامل ترمیم، فرآیند ترمیم را ساده‌تر می‌سازد، چرا که عامل ترمیم به راحتی می‌تواند با زمینه پلیمری مخلوط شود.
- در این سیستم جدید، به جای عامل ترمیم پایه سیلیکون، کاتالیزورهای دی‌ان‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات و کلروبنزن¹² کپسوله شده و سپس عامل ترمیم و میکروکپسول‌های حاوی کاتالیزور در زمینه وینیل‌استر توزیع شدند. شایان ذکر است که در این تحقیق، پوسته میکروکپسول‌های سنتز شده از جنس پلی‌بورتان¹³ بود که توسط فرآیند پلیمریزاسیون بین سطحی تولید شدند. قطر میانگین این میکروکپسول‌ها 50-450 μm بود که با تغییر نرخ اختلاط در طول فرآیند پلیمریزاسیون کنترل شدند. از مزایای این روش، توزیع یکنواخت کاتالیزورهای کپسوله شده و عامل ترمیم پایه سیلیکونی (به دلیل انحلال کم) در زمینه پلی‌استر بود. برخلاف پتانسیل و مزایای این سیستم جدید، بازدهی خودترمیمی آن در حدود 46% گزارش شد که پایین‌تر از مقادیر 75-90% گزارش شده برای سیستم‌های خودترمیم دی‌سایکلوپنتادین-گراز است [92,91].

رول و همکاران در سال 2007 [93]، تأثیر اندازه میکروکپسول‌ها را بر کارایی خود ترمیمی بررسی کردند. در این پژوهش در شرایط یکسان، سه نمونه با اندازه‌های متفاوت کپسول آزمایش شدند. براساس نتایج بدست آمده، در یک کسر حجمی ثابت، هر چه اندازه کپسول‌ها بیشتر باشد، انرژی جذب شده برای شکست بالاتر است. دلیل این موضوع، وجود عامل ترمیم بیشتر در کپسول گزارش شد و این که با آزاد شدن بیشتر این عامل، ترمیم بهتر صورت گرفت.

در سال 2010، کاروسو¹⁴ و همکاران [94]، پوشش دیواره دو لایه‌ای میکروکپسول‌ها را برای مواد خود ترمیم مطالعه کردند. در این تحقیق، میکروکپسول‌های با دو لایه پوشش پلی‌اوره/ پلی‌اوره- فرمالدئید ساخته شد

ذوب و تولید رزین با دمای انتقال شیشه‌ای¹ (T_g) بالاتر را دارد [83,79]. بنابراین استفاده از مخلوطی از دی‌سایکلوپنتادین با 5-اتیلن-2-نوربورن با هدف دست‌یابی به یک سیستم خودترمیم فعال‌تر با خواص مکانیکی قابل قبول پیشنهاد شده است.

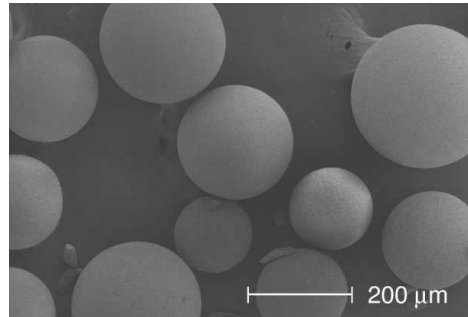


Fig. 22 Synthesized urea- formaldehyde microcapsules with agitation rate of 550 rpm [76]

شکل 22 میکروکپسول‌های اوره- فرمالدئید سنتز شده با سرعت هم‌زدن 550 rpm [76]

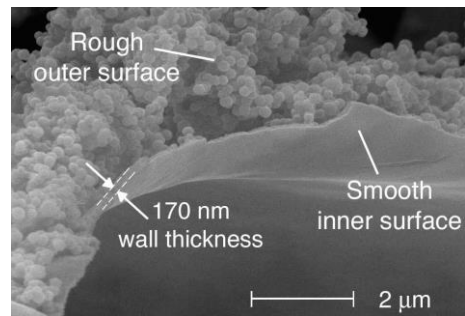


Fig. 23 Microcapsule surface morphology, the rough outer surface is composed of urea- formaldehyde nanoparticles (~150 nm) attached to the microcapsule shell [76]

شکل 23 مورفولوژی سطح میکروکپسول، سطح زیر خارجی تشکیل شده از نانوذرات اوره- فرمالدئید (~150 nm) چسبیده به پوسته میکروکپسول [76]

در سال 2005، رول² و همکاران [84]، برای حل مشکل غیرفعال شدن کاتالیزورها، پیشنهاد کپسوله کردن کاتالیزور گراز را دادند. این کار با استفاده از نوعی فرآیند کپسوله کردن که در داروسازی کاربرد دارد، عملی شد. قطر میانگین کپسول‌های کاتالیزور، 50-150 μm متغیر بود. تحلیل‌های انجام شده تایید کرد که کاتالیزورهای کپسوله شده در مقابل غیرفعال شدن توسط عامل پخت دی‌اتیلن‌تری‌آمین به خوبی محافظت می‌شوند. به علاوه این محققان ادعا کردند که کاتالیزور کپسوله شده به صورت یکنواخت‌تر در زمینه کامپوزیت اپوکسی- میکروکپسول پخش می‌شود.

در سال 2006، جونز³ و همکاران [85] نشان دادند که ساختار کاتالیزور گراز، نحوه انحلال، پایداری حرارتی و میزان مقاومت آن در مقابل غیرفعال شدن توسط عامل آمین موجود در زمینه اپوکسی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. آن‌ها نشان دادند که کریستال‌های کوچک‌تر کاتالیزور، سریع‌تر در مونومر دی‌سایکلوپنتادین حل می‌شوند. با وجود این مزیت، کریستال‌های کوچک‌تر بازدهی ترمیمی بالاتری نسبت به کریستال‌های بزرگ‌تر ندارند. چرا که امکان غیرفعال شدن کاتالیزورهای کوچک‌تر در تماس با عامل آمین

⁴ Diethylenetriamine

⁵ Cho

⁶ Di-n-butyltin dilaurate (DBLT)

⁷ Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)

⁸ Poly(diethoxysiloxane) (PDES)

⁹ Polycondensation

¹⁰ Organotin catalyst

¹¹ Phase separation

¹² Chlorobenzene

¹³ Polyurethane

¹⁴ Caruso

¹ Glass transition temperature

² Rule

³ Jones

اوره- فرمالدئید، 20-25 nm و ضخامت دیواره سیلیکا، 20-40 nm گزارش شد.

در سال 2011، جین⁴ و همکاران [96]، خودترمیمی با کپسوله کردن دو عامل ترمیم اپوکسی و آمین در زمینه ترموست را بررسی کردند. در ابتدا مونومر اپوکسی رقیق توسط اوره- فرمالدئید کپسوله شد. به منظور ساخت میکروکپسول حاوی آمین نیز ابتدا میکروکپسول توخالی سنتز شد و سپس پلی‌آمین آلیفاتیک اصلاح شده⁵ توسط خلاء در داخل میکروکپسول قرار داده شد. هر دو نوع کپسول در زمینه اپوکسی با سخت‌کننده دی‌اتلین‌تری‌آمین قرار گرفتند. پس از آماده‌سازی نمونه، میزان بازیابی به کمک آزمون شکست مد I (TDCB)⁶ اندازه‌گیری شد. نسبت وزنی بهینه اندازه‌گیری شده برای اپوکسی به آمین، 6 به 4 گزارش شد که در این حالت، بازده آن 91% با 7 درصد وزنی کپسول آمین و 10.5 درصد وزنی کپسول اپوکسی بدست آمد. پایداری حرارتی پس از سخت‌شدن نمونه‌ها در دمای 121 °C و ارزیابی بهبود عملکرد مورد بررسی قرار گرفت. پخت در این دما به مدت 1 ساعت، باعث کاهش کارایی ترمیم از 85% به 46% و به مدت 8 ساعت، کاهش ترمیم تا 36% را به همراه داشت که دلیل آن نفوذ آمین در دمای بالا گزارش شد.

در سال 2011، جین و همکاران [97]، شکست و خستگی را در کامپوزیت اپوکسی- میکروکپسول حاوی مواد ترمیم کننده دی‌سیکلوپنتادین بررسی کردند. در این تحقیق از کپسول‌های حاوی مونومرهای دی-سیکلوپنتادین به عنوان مواد ترمیم و ذرات گرابز به عنوان کاتالیزور استفاده شد. پس از انجام آزمون‌های شکست استاتیک و شکست دینامیک و مقایسه با اپوکسی بدون کپسول، نتایج بدست آمده حاکی از بهبود این خواص بود. از نمونه دوطرفه مخروطی- عرضی (WTDCB)⁷ که در آن طول ترک مستقل از چقرمگی شکست مد I است، برای بررسی شکست استاتیک استفاده شد. جهت بررسی بهتر، عوامل ترمیم را به صورت مستقیم به ناحیه تخریب وارد کردند. نتایج بدست آمده، بازیابی 56% در حالت شکست استاتیک را نشان داد. همچنین با توجه به پایین بودن فرکانس نیروی خستگی، برطرف شدن کامل ترک خستگی مشاهده شد. تصاویر SEM نیز پلیمره شدن دی-سیکلوپنتادین در سطح شکست را نشان دادند.

در سال 2012، ژاوو⁸ و همکاران [98]، نانو کپسول حاوی مواد خودترمیم را تهیه نمودند. از آنجایی که اکثر تولیدات کپسول در مقیاس‌های بالاتر از میکرون است، در این تحقیق، هدف تولید نانو کپسول برای مواد خودترمیم نازک و یا پوشش‌های میکروالکترونیک بود. نانو کپسول‌ها با استفاده از اختلاط با سرعت‌های بالا و یا اختلاط التراسونیک و سپس تبخیر رسوبی تهیه شدند و اندازه‌ی آن‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)⁹ بررسی شد.

در سال 2012، لی و همکاران [99]، رفتار میکرومکانیکی اپوکسی حاوی میکروکپسول‌های خودترمیم را به وسیله نانوایندنتور¹⁰ مورد بررسی قرار دادند. این روش به صورت گسترده در اندازه‌گیری خواص مکانیکی در مقیاس میکرو استفاده می‌شود. در این تحقیق، میکروکپسول‌های حاوی اپوکسی (رزین) و مرکپتان¹¹ به عنوان عامل سخت‌کننده و با پوشش پلی‌ملامین- فرمالدئید تهیه شدند. بررسی خواص میکرومکانیکی نشان داد که دیواره پلی-ملامین- فرمالدئید رفتار ویسکوالاستیک- پلاستیک از خود نشان می‌دهد.

و سپس مورد بررسی قرار گرفت. شکل 24، مورفولوژی میکروکپسول‌های دو لایه توسط آنالیز SEM و میکروسکوپ نیروی اتمی¹ (AFM) را نشان می‌دهد. تشکیل دو لایه دیواره کپسول با پلیمریزاسیون بین سطحی پلی‌اوره و پلیمریزاسیون در جای اوره- فرمالدئید صورت گرفت که باعث ایجاد دو لایه مجزا در دیواره کپسول شد. در مقایسه با پوشش اوره- فرمالدئید معمول، ضخامت دیواره از 200 به 675 نانومتر به صورت تابعی از مقدار پلی‌اوره اضافه شده به مایع تغییر کرد.

در این کار پژوهشی، پایداری حرارتی میکروکپسول‌های دو لایه با مقادیر مختلف پلی‌اوره و کپسول تک لایه اوره- فرمالدئید بررسی شد. آنالیز توزین حرارتی² (TGA) نشان داد که کپسول‌های دو لایه در شرایطی که ماده داخل آن‌ها با کپسول‌های تک لایه یکسان باشد، پایداری بیشتری نسبت به کپسول تک لایه دارد. خواص مکانیکی کپسول‌های دو لایه و تک لایه با استفاده از آزمون فشار در این پژوهش مطالعه شد. نتایج نشان داد که دو لایه شدن پوشش کپسول باعث بهبود خواص مکانیکی شده است. همچنین با افزایش مقدار پلی‌اوره در مواد درون هسته، ضخامت لایه داخلی زیاد شد که در نتیجه، افزایش ضخامت دیواره کپسول‌ها را به همراه داشت.

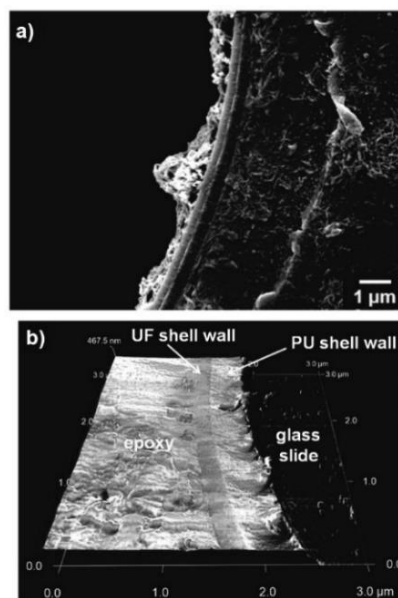


Fig. 24 Double wall microcapsule image, a) SEM, b) AFM [94]

شکل 24 تصویر میکروکپسول دو دیواره‌ای، (a) SEM، (b) AFM [94]

در سال 2011، جکسون³ و همکاران [95]، سیلیکا را برای پوشش میکروکپسول‌های نگهداری مواد خودترمیم بکار بردند. دیواره سیلیکاتی برای پوشش دهی مونومرهای دی‌سیکلو پنتادین به صورت کپسول و ذرات کاتالیزور گرابز، مورد استفاده قرار گرفت و از اختلاط این مواد با زمینه پلیمری جلوگیری کرد. پوشش سیلیکا توسط میعان سیلیکا با استفاده از کاتالیزور فلورید سنتز شد و این روش بهبود پراکندگی در اپوکسی را به همراه داشت. بازیابی خواص مکانیکی در این حالت بطور متوسط، 108 درصد بود. در این تحقیق از کپسول‌هایی با قطر 1.5 μm استفاده شده و ضخامت دیواره پلی-

⁴ Jin

⁵ Modified aliphatic polyamine

⁶ Tapered-double-cantileverbeam (TDCB)

⁷ Width-Tapered-Double-Cantilever-Beam (WTDCB)

⁸ Zhao

⁹ Transmission Electron Microscope (TEM)

¹⁰ Nanoindentation

¹¹ Mercaptan

¹ Atomic Force Microscope

² Thermo-Gravimetric Analysis

³ Jackson

مدول الاستیک و سختی میکروکپسول‌ها به صورت کمی محاسبه شد. مدول برای اندازه کپسول $100 \mu\text{m}$ ، حدود 2.5 GPa گزارش شد. با افزایش اندازه میکروکپسول، مدول و سختی افزایش یافتند. در مجموع، اندازه و ترکیب میکروکپسول‌ها تاثیر زیادی بر خواص میکرومکانیکی کامپوزیت مذکور داشتند.

در سال 2012، نستراوا¹ و همکاران [100]، پارامترهای مرتبط با سنتز میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم از قبیل هندسه همزن، سرعت اختلاط، دما و غلظت پایدارکننده‌ها را مورد بحث و بررسی قرار دادند. در این تحقیق، عامل ترمیم، روغن لینسید² بود که برای ترمیم پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که افزایش سرعت اختلاط، انتخاب صحیح دما، هندسه مناسب همزن و غلظت بالای پایدارکننده‌ها باعث کاهش اندازه میکروکپسول شدند. این کاهش اندازه همراه با تشکیل نانوذرات پلیمری به عنوان محصول جانبی بود. جدا کردن نانوذرات با استفاده از روش فیلتراسیون خلاء باعث تولید محصولی چگال شد که برای پراکندگی در پوشش مناسب نیست. نشان داده شد که جدایی بسیار خوبی از میکروکپسول‌ها، براساس قطر آن‌ها، با استفاده از فلوروپلیمر³ کم انرژی بدست می‌آید. همچنین گزارش شد که کمترین دمایی که در آن واکنش قابل انجام است، کوچک‌ترین کپسول را می‌دهد، اما در این دما سرعت انجام واکنش کم بود. علاوه بر این، پروانه همزن با 4 تیغه، کمترین اندازه کپسول را تشکیل داد. تخمین مقدار درصد حجمی بحرانی میکروکپسول‌ها نیز اندازه-گیری شد که حدود 30% بدست آمد. همچنین کارایی پوشش‌ها در معرض اسپری نمک و آزمایش ضربه بررسی شد. نتایج ضربه، تفاوت چندانی در خواص مکانیکی نشان نداد، اما نتایج آزمون اسپری نمک به مدت سه هفته، افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش لایه‌ای شدن را با افزایش کسر حجمی میکروکپسول‌ها (بین 30-50 درصد) نشان داد.

در سال 2013، لی و همکاران [104]، تاثیر پارامترهای مختلف را بر میکروکپسول‌های مورد استفاده در مواد خودترمیم بررسی کردند. در این تحقیق، پلی‌اترآمین⁴ به عنوان ماده درون هسته کپسول و پلی‌متیل-متاکریلات به عنوان ماده پوشش مورد استفاده قرار گرفت. مورفولوژی و ضخامت دیواره کپسول، مقدار عامل پخت مناسب، عمر و توزیع اندازه میکروکپسول‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. با کنترل عوامل فرایند هم‌چون دمای انجام واکنش، نسبت وزنی هسته-دیواره، سرعت اختلاط و غلظت عامل امولسیون‌کننده می‌توان شرایط بهینه را برای ترمیم به وجود آورد. در این تحقیق، میکروکپسول‌های پلی‌متیل‌متاکریلات حاوی پلی‌اتیل‌آمین در امولسیون روغن-آب تولید شد و تاثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در نتیجه این تحقیق، دمای مناسب واکنش تبخیر حلال و تشکیل میکروکپسول، 40°C گزارش شد. در این دما، سطح خارجی کپسول‌ها صاف بود، در حالی که در دماهای بالاتر، سطحی متخلخل و در دماهای پایین‌تر، سطحی ناصاف و زبر بدست آمد. ضخامت دیواره کپسول بیشتر از همه به نسبت وزنی هسته-دیواره وابسته بود و نسبت مناسب بین 2-4 گزارش شد. در نسبت‌های بالاتر و پایین‌تر، متلاشی شدن کپسول و یا چروک شدن آن دیده شد. اندازه و توزیع اندازه میکروکپسول‌ها با سرعت اختلاط و غلظت عامل امولسیون‌کننده کنترل شده و پایداری مناسبی برای این میکروکپسول‌ها گزارش شد. استحکام ضربه اپوکسی حاوی 5 درصد وزنی میکروکپسول در مقایسه با اپوکسی خالص 20% افزایش یافت. بیشترین بازده خود ترمیمی در اپوکسی حاوی 15 درصد وزنی میکروکپسول و به میزان 93.5% گزارش شد.

در سال 2013، لی و همکاران [105]، تاثیر میکروکپسول‌های حاوی رزین و عامل پخت را بر کارایی خودترمیمی کامپوزیت اپوکسی-

مدول الاستیک و سختی میکروکپسول‌ها به صورت کمی محاسبه شد. مدول برای اندازه کپسول $100 \mu\text{m}$ ، حدود 2.5 GPa گزارش شد. با افزایش اندازه میکروکپسول، مدول و سختی افزایش یافتند. در مجموع، اندازه و ترکیب میکروکپسول‌ها تاثیر زیادی بر خواص میکرومکانیکی کامپوزیت مذکور داشتند.

در سال 2012، نستراوا¹ و همکاران [100]، پارامترهای مرتبط با سنتز میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیم از قبیل هندسه همزن، سرعت اختلاط، دما و غلظت پایدارکننده‌ها را مورد بحث و بررسی قرار دادند. در این تحقیق، عامل ترمیم، روغن لینسید² بود که برای ترمیم پوشش‌های کامپوزیتی اپوکسی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که افزایش سرعت اختلاط، انتخاب صحیح دما، هندسه مناسب همزن و غلظت بالای پایدارکننده‌ها باعث کاهش اندازه میکروکپسول شدند. این کاهش اندازه همراه با تشکیل نانوذرات پلیمری به عنوان محصول جانبی بود. جدا کردن نانوذرات با استفاده از روش فیلتراسیون خلاء باعث تولید محصولی چگال شد که برای پراکندگی در پوشش مناسب نیست. نشان داده شد که جدایی بسیار خوبی از میکروکپسول‌ها، براساس قطر آن‌ها، با استفاده از فلوروپلیمر³ کم انرژی بدست می‌آید. همچنین گزارش شد که کمترین دمایی که در آن واکنش قابل انجام است، کوچک‌ترین کپسول را می‌دهد، اما در این دما سرعت انجام واکنش کم بود. علاوه بر این، پروانه همزن با 4 تیغه، کمترین اندازه کپسول را تشکیل داد. تخمین مقدار درصد حجمی بحرانی میکروکپسول‌ها نیز اندازه-گیری شد که حدود 30% بدست آمد. همچنین کارایی پوشش‌ها در معرض اسپری نمک و آزمایش ضربه بررسی شد. نتایج ضربه، تفاوت چندانی در خواص مکانیکی نشان نداد، اما نتایج آزمون اسپری نمک به مدت سه هفته، افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش لایه‌ای شدن را با افزایش کسر حجمی میکروکپسول‌ها (بین 30-50 درصد) نشان داد.

در سال 2012، حانمی بورا⁴ و همکاران [101]، استحکام چسبندگی کپسول‌ها در مقیاس‌های نانو و میکرو را به زمینه اپوکسی بررسی کردند. کپسول اوره-فرمالدئید (حاوی روغن لینسید) در اندازه‌های میکرو و نانو ساخته شد. میکرو و نانو کپسول در پوشش اپوکسی قرار داده شد و پوشش کامپوزیتی در صفحه فولاد کربنی مورد استفاده قرار گرفت. سپس عملکرد خود ترمیمی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. مقاومت به خوردگی، استحکام و چسبندگی پوشش‌های حاوی نانو کپسول با پوشش‌های حاوی میکرو کپسول مقایسه شدند. نتایج بدست آمده حاکی از کاهش استحکام چسبندگی پوشش در حالت میکروکپسول نسبت به نانو کپسول بود. همچنین با افزایش درصد وزنی میکروکپسول، استحکام چسبندگی کاهش بیشتری یافت. عامل موثر دیگر، نرخ اختلاط بود که هر چه این نرخ بیشتر باشد، کاهش کمتری در استحکام چسبندگی پوشش دیده می‌شود. استفاده از اختلاط التراسونیک بجای اختلاط مکانیکی باعث دستیابی به اندازه‌های کوچک‌تر کپسول و نانو شدن آن‌ها شد و استفاده از نانو کپسول‌ها در پوشش، بهبود خواص چسبندگی و مقاومت به خوردگی را به همراه داشت.

در سال 2013، ژو⁵ و همکارانش [102]، میکروکپسول‌های چند لایه را تولید و خواص آن‌ها را بررسی کردند. از میکروکپسول برای ساخت مکان واکنش پلیمره شدن رادیکالی انتقال اتمی⁶ استفاده شد. تشکیل این

¹ Nesterova

² Linseed oil

³ Fluoropolymer

⁴ Hatami Boura

⁵ Zhu

⁶ Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

⁷ Glycidylmethacrylate (GMA)

⁸ Poly (methyl-methacrylate)

⁹ Zhong

¹⁰ Polyetheramine

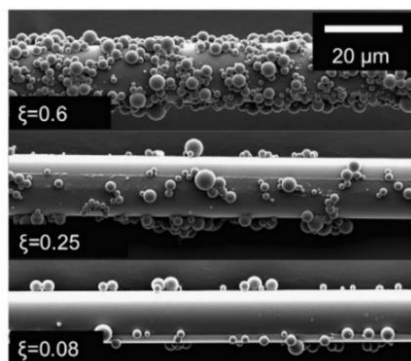


Fig. 25 SEM micrographs of the covered glass fibers with different ratio of microcapsule [106]

شکل 25 تصاویر SEM الیاف شیشه پوشش داده شده با نسبت‌های متفاوت میکروکپسول [106]

اسلامی فارسانی و همکاران [110]، در سال 2019، رفتار ترمیم در سازه ساندویچی تشکیل شده از پوسته اپوکسی-الیاف شیشه و هسته فومی PVC را تحت بارگذاری کششی بررسی کردند. در این تحقیق، عامل ترمیم، رزین اپوکسی زمینه بود که توسط روش پلیمره شدن درجا به وسیله پوشش پلیمری اوره-فرمالدئید کپسوله شد. همچنین از کاتالیزور به عنوان عامل دوم ترمیم استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که ایجاد آسیب باعث کاهش 21 درصدی در استحکام کششی سازه شده است. پس از ترمیم، استحکام کششی سازه نسبت به نمونه بدون تخریب افزایش یافته بود، به گونه‌ای که بازده ترمیم در این کار پژوهشی 105 درصد گزارش شد.

ابراهیم‌نژاد خالجیری⁴ و همکاران [111]، در سال 2019، رفتار کششی کامپوزیت خودترمیم‌شونده اپوکسی-الیاف شیشه را مورد بررسی قرار دادند. نوع عامل ترمیم، اپوکسی زمینه کپسوله شده توسط اوره-فرمالدئید به همراه کاتالیزور اپوکسی گزارش شد. مکانیزم ترمیم در این کار پژوهشی استفاده از گرما بود، به گونه‌ای که با حرارت دادن در دمای 130 °C، کاتالیزور فعال شده و عمل ترمیم انجام پذیرفت. نتایج بدست آمده نشان داد که نمونه بدون آسیب دارای استحکام کششی 270 MPa بود که با ایجاد آسیب در نمونه، استحکام تا 224 MPa کاهش یافت. پس از ترمیم، نمونه خواص اولیه خود را بازیابی نمود و استحکام نمونه به 273 MPa رسید. بازده ترمیم در این کار پژوهشی، 107 درصد گزارش شد.

نجفی⁵ و همکاران [112] در تحقیقی مشابه، رفتار کامپوزیت خودترمیم-شونده اپوکسی-الیاف کربن را تحت بارگذاری عرضی مورد بررسی قرار دادند. بیشینه نیرو در آزمون خمش برای نمونه‌های بدون آسیب، آسیب دیده و ترمیم شده به ترتیب 126، 48 و 125 N گزارش شد. همچنین استحکام خمشی در آزمون خمش برای نمونه‌های بدون آسیب، آسیب دیده و ترمیم شده به ترتیب 92، 227 و 173 MPa بدست آمد. بازده ترمیم در این سازه کامپوزیتی، 60 درصد گزارش شد. دلیل پایین بودن این بازده ترمیم، حساس بودن الیاف کربن به بار ضربه‌ای ناشی از ضربه افتان به منظور ایجاد آسیب اولیه بیان شد.

علم کپسوله کردن و ترمیم سازه‌های کامپوزیت پلیمری، نوپا بوده و ایده‌ها و خلاقیت‌های بسیاری برای دست‌یابی به ترمیم بهتر و بهینه‌تر وجود دارد. ساخت میکروکپسول حاوی بنزیل پراکساید⁶ [113]، رسیدن به ساختار

میکروکپسول بررسی کردند. دو گروه میکروکپسول یکی حاوی اپوکسی و دیگری حاوی سخت‌کننده پلی‌اترآمین با دیواره پلی‌متیل‌متاکریلات تهیه شدند و پس از قرار دادن میکروکپسول‌ها در زمینه اپوکسی، کارایی آن‌ها در خود ترمیمی مورد مطالعه قرار گرفت. بازیابی حدود 43.5% در زمینه حاوی 5 درصد وزنی میکروکپسول و 84.5% در زمینه حاوی 15 درصد وزنی میکروکپسول بدون تاثیرگذاری چندانی روی خواص مکانیکی در دمای اتاق به مدت 24 ساعت پخت گزارش شد. همچنین مشخص شد که با افزایش دما، میزان بازده افزایش می‌یابد. بازده ترمیم در کامپوزیت‌های حاوی دو گروه کپسول بیشتر از کامپوزیت‌های تک کپسوله گزارش شد، چرا که انجام واکنش بین رزین و سخت‌کننده مایع آسان‌تر بود. استحکام کششی اپوکسی حاوی دو گروه کپسول با افزایش درصد وزنی کپسول‌ها، ابتدا افزایش نشان داد و در 5 درصد وزنی به میزان ماکزیمم خود رسید و سپس کاهش استحکام با شیب ملایم مشاهده شد.

در سال 2013، جونز و همکاران [106]، بازیابی کامل استحکام فصل مشترک کامپوزیت اپوکسی تقویت‌شده با الیاف شیشه به وسیله میکروکپسول‌ها را مشاهده کردند. در این تحقیق پس از شکستن کامل پیوندهای فصل مشترک، بازیابی پیوندها با بهره‌گیری از میکروکپسول‌های حاوی مواد ترمیم‌کننده صورت گرفت. میکروکپسول‌ها در اطراف الیاف شیشه و حاوی غلظت‌های متفاوتی از رزین اپوکسی و محلول اتیل‌فنیل‌استات تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند (شکل 25). با استفاده از نسبت 70:30 محلول به رزین اپوکسی، بازیابی 100% تنش برشی فصل مشترک مشاهده شد، در حالی که در استفاده از دی‌سیکلوپنتادین بازیابی حدود 44% گزارش شده بود.

در سال 2016، بولیموسکی¹ و همکاران [107]، میزان بهینه برای ساخت میکروکپسول اوره-فرمالدئید را بدست آوردند. میزان آب استفاده شده در این نوع بهینه، 62.5 ml، میزان اوره، 1.25 g و فرمالدئید، 3.16 g گزارش شد. همچنین در این کار تحقیقاتی از اسید لوئیز² و کاتالیزور Sc(OTf)₃ برای انجام عمل ترمیم استفاده شد.

تریفاتی³ و همکاران [108]، توانستند سخت‌کننده آمینی زمینه اپوکسی را توسط پوسته‌ای از جنس خود اپوکسی کپسوله کنند. بهترین نسبت زمینه اپوکسی به سخت‌کننده آمینی برای دستیابی به بازده ترمیم 100 درصد، 10 به 3.2 گزارش شد.

در سال 2018، محمدی و همکاران [109]، در ابتدا میکروکپسول‌های حاوی رزین اپوکسی را توسط پوسته اوره-فرمالدئید سنتز کردند. در گام بعدی، ابتدا میکروکپسول متخلخل با دیواره اوره-فرمالدئید تولید شده و با استفاده از سیستم خلاء، سخت‌کننده آمینی در داخل آن ذخیره شد. سپس میکروکپسول حاوی سخت‌کننده آمینی و رزین اپوکسی را در سازه ساندویچی استفاده کردند. از رزین اپوکسی و سخت‌کننده آمینی به عنوان زمینه، از الیاف شیشه به عنوان تقویت‌کننده و از فوم PVC به عنوان لایه میانی سازه ساندویچی استفاده شد. میکروکپسول‌ها در فصل مشترک بین هسته و پوسته سازه ساندویچی قرار داده شدند. سپس توسط ضربه افتان، آسیب اولیه ایجاد شد و پس از ترمیم، رفتار فشاری سازه ساندویچی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده، بازده ترمیم 70 درصدی را در سازه ساندویچی نشان داد.

⁴ Ebrahimnezhad-Khaljiri

⁵ Najafi

⁶ Benzoyl Peroxide

¹ Bolimowski

² Lewis acid

³ Tripathi

از پلیمرهای مورد استفاده در چاپگر سه‌بعدی نظیر ژله پتروشیمی، موم میکروکریستالی و پلی لاکتیک اسید به منظور ساخت محفظه نگهدارنده عامل ترمیم استفاده می‌شود. در روش کپسوله کردن عامل ترمیم، استفاده از پلیمرهای پایه فرمالدئیدی مانند اوره- فرمالدئید بسیار رایج است. در رابطه با نوع عامل ترمیم، مواد بسیار متنوعی استفاده شده‌اند، اما تحقیقات نشان داده است که در بسیاری موارد، استفاده از پلیمر زمینه به عنوان عامل ترمیم مناسب‌تر از دیگر مواد به منظور ترمیم زمینه می‌باشد.

با توجه به دانش ایجاد شده در حوزه ترمیم غیرذاتی توسط محققان ایرانی، می‌توان بیان کرد که در آینده‌ای نزدیک در داخل کشور سازه‌های کامپوزیتی هوشمند با قابلیت ترمیم‌شوندگی در بسیاری کاربردها جایگزین سازه‌های رایج کامپوزیتی شوند. شایان ذکر است که شناسایی و حساسیت به ترک یا نقص ایجاد شده به منظور ترمیم بسیار مهم است، لذا به نظر می‌رسد که پژوهش‌های آتی در زمینه ساخت مواد خودترمیم‌شونده با قابلیت تحریک‌شوندگی چندگانه با عواملی مانند نور، تغییر pH، پیشروی ترک و موارد دیگر باشد.

مراجع

- [1] Khalili, S.M.R. Eslami Farsani, R. Dastmard, A. and Saeedi, A., "Experimental Investigation of Creep Behavior in Phenolic Based Polymer Composites" In Persian, Journal of Science and Technology of Composite, Vol. 1, No. 2, pp. 37-42, 2015.
- [2] Bahari-Sambran, F. Eslami-Farsani, R. and Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., "Experimental Investigation of Flexural Behavior of Basalt Fibers/Epoxy-Aluminum Laminated Composites Containing Nanoclay Particles," In Persian, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 5, No. 1, pp. 45-54, 2018.
- [3] Malekinejad Bahabadi, H. Farrokhabadi, A. Khatibi, M. M. and Rahmani, R., "The Influence of Skin/Core Debonding Effects on the Natural Frequencies of Composite Sandwich Structures Using Experimental and Numerical Modal Analysis," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 1, pp. 91-98, 2018.
- [4] Ebrahimnezhad Khaljiri, H. Eslami Farsani, R., "Investigation of Tensile and Burning Rate Behavior of Hybrid Glass-Semicarbon Fibers/Epoxy Composite," In Persian, Journal of Mechanical Engineering (Tabriz University), Vol. 78, No. 1, pp. 29-36, 2017.
- [5] Khosravi, H. Eslami-Farsani, R. and Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., "An Experimental Study on Mechanical Properties of Epoxy/Basalt/Carbon Nanotube Composites Under Tensile and Flexural Loadings," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 2, pp. 187-194, 2016.
- [6] Zhang, M. Q. and Rong, M. Z., "Self-Healing Polymers and Polymer Composites," First ed., John Wiley & Sons, Hoboken, pp. 1-5, 2011.
- [7] Wool, R. P., "Self-Healing Aaterials: a Review," Soft Matter, Vol. 4, No. 3, pp. 400-418, 2008.
- [8] Dry, C. and Sottos, R., "Passive Smart Self-Repair in Polymer Matrix Composite Materials," North American Conference on Smart Structures and Materials, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), Proc. SPIE 1916, Albuquerque, 1993.
- [9] White, S. R. Sottos, N. R. Geubelle, P. H. Moore, J. S. Kessler, M. R. Sriram, S. R. Brown, E. N. and Viswanathan, S., "Autonomic Healing of Polymer Composites," Nature, Vol. 409, pp. 794-797, 2001.
- [10] 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," Annual Review of Materials Research, Vol. 40, No. 1, pp. 179-211, 2010.
- [11] Gibson, R. F., "A Review of Recent Research on Mechanics of Multifunctional Composite Materials and Structures," Composite Structures, Vol. 92, No. 12, pp. 2793-2810, 2010.
- [12] Tanasa, F. and Zanoaga, M., "Self-Healing Materials - From Design To Specific Applications," International Conference of Scientific Paper of AFASES, Brasov, 2012.

نانوکپسول [114]، ساخت میکروکپسول حاوی پلی دی‌متیل‌سیلوکسان [115]، میکروکپسول حاوی روغن پالم¹ برای ترمیم زمینه اپوکسی [116]، ساخت میکروکپسول حاوی روغن لینسید [117] و تاثیر عامل سیلانی بر روی میکروکپسول [118] و همچنین میکروکپسول چند هسته‌ای [119]، از جمله جدیدترین زمینه‌های تحقیقاتی در زمینه بهبود رفتار خودترمیمی می‌باشند. این تحقیقات هنوز به بهبود و بهینه‌سازی برای استفاده از آن در سازه‌های کامپوزیتی نیاز دارند.

6- نتیجه‌گیری

در این تحقیق مروری، در ابتدا، انواع سیستم‌های ترمیم و دسته‌بندی آن‌ها براساس پیشرفت‌های اخیر در زمینه علم خودترمیمی بخصوص خودترمیمی در سازه‌های کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. دو دیدگاه کلی در زمینه تقسیم‌بندی سیستم‌های خودترمیم شونده وجود دارد. اولین دیدگاه، تقسیم‌بندی براساس ترمیم ذاتی و غیرذاتی است. تقسیم‌بندی دوم بر مبنای روش ترمیم است که به سه دسته بزرگ خودترمیم‌شوندگی براساس میکروکپسول، شبکه آوندی و ذاتی تقسیم می‌شود.

در گام بعدی سعی شد تا ارزیابی عملکرد ترمیم در انواع خواص مکانیکی، و قابلیت و بازده ترمیم، مورد بررسی قرار گیرد. همچنین در این کار مروری، روند رو به رشد تحقیقات در زمینه مواد خودترمیم‌شونده، تعداد اسناد بین‌المللی چاپ شده در این زمینه، محققان فعال، کشورهای فعال و نقش رشته‌های متفاوت علوم در توسعه خودترمیم‌شوندگی مطالعه شد.

از آنجایی که هدف اصلی این کار پژوهشی بررسی پیشرفت‌های اخیر در مورد خودترمیم‌شوندگی غیرذاتی با تاکید بر استفاده از مواد خودترمیم در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری بود، لذا سیر تکاملی خودترمیم‌شوندگی‌های غیرذاتی مبتنی بر الیاف شیشه توخالی، شبکه میکروآوندی و میکروکپسول مورد بررسی قرار گرفت. در هر سه روش بیان شده، عامل ترمیم در یک محفظه در داخل سازه کامپوزیتی نگهداری می‌شود و به محض رسیدن ترک به آن ناحیه، این محفظه شکسته شده و با رهاسازی عامل ترمیم، ترمیم در ناحیه نوک ترک اتفاق می‌افتد. هر یک از روش‌های مذکور دارای ویژگی‌ها و مزایای خاص خود هستند. به عنوان مثال در سیستم ترمیم‌شوندگی مبتنی بر شبکه میکروآوندی، امکان ترمیم چندگانه سازه وجود دارد. مهم‌ترین ویژگی خودترمیم‌شوندگی مبتنی بر میکروکپسول، توزیع یکنواخت و سهولت طراحی سازه کامپوزیتی در مقایسه با دو روش غیرذاتی دیگر است. در روش‌های ترمیم‌شوندگی مبتنی بر الیاف توخالی، این الیاف می‌توانند نقش تقویت‌کننده و عامل ترمیم را به صورت هم‌زمان انجام دهند.

همچنین در این کار مروری سعی شد تا عوامل تاثیرگذار بر عملکرد هر یک از سیستم‌های ترمیم (بازده ترمیم) مورد بررسی قرار گیرد. نوع قرارگیری محفظه عامل ترمیم در سازه، نوع کاتالیزور استفاده شده در روش ترمیم، حلال مورد استفاده، سرعت نفوذ عامل ترمیم، سرعت ترمیم، تناسب ترک و میزان عامل ترمیم، انتخاب عامل ترمیم با ساختاری مشابه زمینه پلیمری و انتخاب روش ساخت مناسب، از جمله عواملی هستند که بر انتخاب نوع سیستم و بازده ترمیم بسیار تاثیرگذار می‌باشند.

با توجه به مطالب بیان شده، مهم‌ترین مواد ساخت محفظه نگهدارنده عامل ترمیم فرآیندهای غیرذاتی در روش الیاف توخالی شامل الیاف توخالی شیشه و پلی‌پروپیلن هستند. در روش شبکه میکروآوندی بخصوص سه‌بعدی

¹ Palm oil

- Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 36, No. 2, pp. 183-188, 2005.
- [33] Trask, R. S. and Bond, I.P., "Biomimetic Self-Healing of Advanced Composite Structures Using Hollow Glass Fibres," *Smart Materials and Structures*, Vol. 15, pp. 704-710, 2006.
- [34] Williams, G. J. Bond, I. P. and Trask, R. S., "Compression After Impact Assessment of Self-Healing CFRP," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 40, No. 9, pp. 1399-1406, 2009.
- [35] Pang, J. W. C. and Bond, I. P., "A Hollow Fibre Reinforced Polymer Composite Encompassing Self-Healing and Enhanced Damage Visibility," *Composites Science and Technology*, Vol. 65, No. 11-12, pp. 1791-1799, 2005.
- [36] Tomizuka, M. and Dry, C., "Self-Repairing Composites for Airplane Components," *Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems, SPIE Smart Structures and Materials + Nondestructive Evaluation and Health Monitoring*, Proc. SPIE 6932, San Diego, 2008.
- [37] Kousourakis, A. and Mouritz, A. P., "The Effect of Self-Healing Hollow Fibres on the Mechanical Properties of Polymer Composites," *Smart Materials and Structures*, Vol. 19, 085021, 2010.
- [38] McCombe, G. P. Rouse, J. Trask, R. S. Withers, P. J. and Bond, I. P., "X-ray Damage Characterisation in Self-Healing Fibre Reinforced Polymers," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 43, No. 4, pp. 613-620, 2012.
- [39] Kling, S. and Czígány, T., "Damage Detection and Self-Repair in Hollow Glass Fiber Fabric-Reinforced Epoxy Composites via Fiber Filling," *Composites Science and Technology*, Vol. 99, pp. 82-88, 2014.
- [40] Eftekhari, H. Eslami-Farsani, R. Khalili, S. M. R. and Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., "Optimizing the Self-Healing Behavior of Hollow Glass Fibers Reinforced Epoxy Matrix Composite," In Persian, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 8, pp. 182-190, 2017.
- [41] Rahimpour, L. Khalili, S. M. R. and Eslami-Farsani, R., "Fabrication and Determination of the Failure Toughness in Self-Healing Polymeric Composite by Hollow Fibers," In Persian, *Third National and First International Conference in Applied Research on Electrical, Mechanical and Mechatronics Engineering*, COI: ELEMECHCONF03_1040, Tehran, 2016.
- [42] H. Ghanbari, H. Aghamirzadeh, G. R. Khalili, S.M.R. and Eslami Farsani, R., "Experimental Investigation on Flexural Properties of Self-Healing Composites Fabricated by Short Hollow Fibers," *The Biennial International Conference on Experimental Solid Mechanics*, COI: WMECH03_036, Tehran, 2016.
- [43] Eslami-Farsani, R. Sari, A. and Khosravi, H., "Mechanical Properties of Carbon Fibers/Epoxy Composite Containing Anhydride Self-Healing Material Under Transverse Loading," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 3, No. 3, pp. 285-290, 2016.
- [44] Sari, A. Eslami Farsani, R. and Zamani, M. R., "An Experimental Investigation on the Tensile Behavior of Epoxy/Carbon Fibers Composites Containing Anhydride Self-Healing Material," In Persian, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 3, pp. 336-342, 2017.
- [45] Abbasnia, Sh. And Eslami-Farsani, R., "Experimental Investigation on Flexural Properties of Self-Healing Fiber Metal Laminate by Short Hollow Fibers," In Persian, *The 16th International Conference of Iranian Aerospace Society*, COI: AEROSPACE16_402, Tehran, 2017.
- [46] Abbasnia, Sh. Eslami-Farsani, R. Khosravi, H. "Mechanical Performance of Self-Healing Fiber-Metal Laminates Under Transverse Loading", In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 5, No. 2, pp. 185-190, 2018.
- [47] Eslami-Farsani, R. Mohabbati, F. and Khosravi, H., "Experimental Study of Tensile Behavior of Self-Healing Fiber-Metal Laminates Composites with Chopped Hollow Glass Fibers," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 4, No. 4, pp. 399-404, 2018.
- [48] Khalili, S. M. R. Zarei, M. and Eslami-Farsani, R., "Experimental Study of the Mechanical Behavior of Self-Healing Polymer Composite Under Heating Cycles," In Persian, *Journal of Science*
- [13] Nagaya, K. Ikai, S. Chiba, M. and Chao X., "Tire with Self-Repairing Mechanism," *JSME International Journal Series C*, Vol. 49, No. 2, pp. 379-384, 2006.
- [14] Martin, D. Greil, P. Leyens, C. Van der Zwaag, S. and Schubert, U.S., "Self-Healing Materials," *Advanced Materials*, Vol. 22, No. 47, pp. 5424-5430, 2010.
- [15] Cohades, A. Branfoot, C. Rae, S. Bond, I. and Michaud, V., "Progress in Self-Healing Fiber-Reinforced Polymer Composites," *Advanced Materilas Interfaces*, Vol. 5, No. 17, 1800177, 2018.
- [16] Ponnamma, D. Sadasivuni, K. K. Cabibihan, J. J. and Al-Maadeed, M. A., "Smart Polymer Nanocomposites," *Smart Polymer Nanocomposites. Springer Series on Polymer and Composite Materials*, Cham, pp. 119-152, 2017.
- [17] <https://www.engineeringvillage.com>.
- [18] Ataei, S. Khorasani, S. N. and Neisiany, R. E., "Biofriendly Vegetable Oil Healing Agents Used for Developing Self-Healing Coatings: A Review," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 129, pp. 77-95, 2019.
- [19] Es-haghi, H. Mirabedini, S. M. Imani, M. and Farnood, R. R., "Preparation and Characterization of Pre-Silane Modified Ethyl Cellulose-Based Microcapsules Containing Linseed Oil," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 447, pp. 71-80, 2014.
- [20] Fereidoon, A. Ghorbanzadeh Ahangari, M. and Jahanshahi, M., "Effect of Nanoparticles on the Morphology and Thermal Properties of Self-Healing Poly(Urea-Formaldehyde) Microcapsules," *Journal of Polymer Research*, Vol. 20, 151, 2013.
- [21] Poormir, M. A. Khalili, S. M. R. and Eslami-Farsani, R., "Optimal Design of a Bio-Inspired Self-Healing Metal Matrix Composite Reinforced with NiTi Shape Memory Alloy Strips," *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, Vol. 29, No. 20, pp. 3972-3982, 2018.
- [22] Poormir, M. A. Khalili, S. M. R. and Eslami-Farsani, R., "Investigation of the Self-Healing Behavior of Sn-Bi Metal Matrix Composite Reinforced with NiTi Shape Memory Alloy Strips Under Flexural Loading," *JOM*, Vol. 70, No. 6, pp. 806-810, 2018.
- [23] Shabani, P. Shokrieh, M. M. and Zibaei, I., "Effect of the Conversion Degree and Multiple Healing on the Healing Efficiency of a Thermally Reversible Self-Healing Polymer," *Polymer Advanced Technology*, published online, 2019.
- [24] Saeedi, A. and Shokrieh, M. M., "A Novel Self-Healing Composite Made of Thermally Reversible Polymer and Shape Memory Alloy Reinforcement," *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, Vol. 30, No. 10, pp. 1585-1593, 2019.
- [25] Mozaffari, S. M. Beheshty, M. H. and Mirabedini, S. M., "Effect of Processing Conditions on the Microencapsulation of 1-Methylimidazole Curing Agent Using Solid Epoxy Resins," *Iranian Polymer Journal*, Vol. 26, No. 8, pp. 629-637, 2017.
- [26] Aguilar, M. R. and Román, J. S., *Smart Polymers and their Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, pp. 271-300, 2014.
- [27] Dry, C., "Procedures Developed For Self-Repair of Polymer Matrix Composite Materials," *Composite Structures*, Vol. 35, No. 3, pp. 263-269, 1996.
- [28] Dry, C., "Smart Materials Which Sense, Activate and Repair Damage; Hollow Porous Fibers in Composites Release Chemicals from Fibers for Self-Healing, Damage Prevention, and/or Dynamic Control," *First European Conference on Smart Structures and Materials, Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, Proc. SPIE 1777, Glasgow, 1992.
- [29] Dry, C., "Passive Smart Materials for Sensing and Actuation," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 4, No. 3, pp. 420-425, 2016.
- [30] Motuku, M. J. G. M. Vaidya, U. K. and Janowski, G. M., "Parametric Studies on Self-Repairing Approaches for Resin Infused Composites Subjected to Low Velocity Impact," *Smart Materials and Structures*, Vol. 8, pp. 623-638, 1999.
- [31] Bleay, S. M. Loader, C. B. Hawyys, V. J. Humberstone, L. and Curtis, P. T., "A Smart Repair System for Polymer Matrix Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, No. 12, pp. 1767-1776, 2001.
- [32] Pang, J. W. C. and Bond, I. P., "Bleeding Composites Damage Detection and Self-Repair Using a Biomimetic Approach,"

- Composites," *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 47, No. 7, pp. 1528-1542, 2018.
- [67] Postiglione, G. Alberini, M. Leigh, S. Levi, M. and Turri, S., "Effect of 3D-Printed Microvascular Network Design on the Self-Healing Behavior of Cross-Linked Polymers," *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 9, No. 16, pp. 14371-14378, 2017.
- [68] Lee, M. W. Sett, S. An, S. Yoon, S. S. and Yarin, A. L., "Self-Healing Nanotextured Vascular-Like Materials: Mode I Crack Propagation," *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 9, No. 32, pp. 27223-27231, 2017.
- [69] Cuvellier, A. orre-Muruzabal, A. Kizildag, N. Daelemans L. Ba Y. De Clerck K. and Rahier, H., "Coaxial Electrospinning of Epoxy and Amine Monomers in a Pullulan Shell for Selfhealing Nanovascular Systems," *Polymer Testing*, Vol. 69, pp. 146-156, 2018.
- [70] An, S. Lee, M. W. Yarin, A. L. and Yoon, S. S., "A Review on Corrosion-Protective Extrinsic Self-Healing: Comparison of Microcapsule-Based Systems and Those Based on Core-Shell Vascular Networks," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 344, pp. 206-220, 2018.
- [71] Cuvellier, A. Torre-Muruzabal, A. Van Assche, G. De Clerck, K. and Rahier, H., "Selection of Healing Agents for a Vascular Self-Healing Application," *Polymer Testing*, Vol. 62, pp. 302-310, 2017.
- [72] Brown, E. N. Sottos, N. R. and White, S. R., "Fracture Testing of a Self-Healing Polymer Composite," *Experimental Mechanics*, Vol. 42, No. 4, pp. 372-379, 2002.
- [73] Kessler, M., "Characterization and Performance of a Self-Healing Composite Material," PhD Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign: Urbana, USA, 2002.
- [74] Kessler, M. R. Sottos, N. R. and White, S. R., "Self-Healing Structural Composite Materials," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, No. 8, pp. 743-753, 2003.
- [75] Sriram, S. R., "Development of Self-Healing Polymer Composites and Photoinduced Ring Opening Metathesis Polymerisation," PhD Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign: Urbana, USA, 2002.
- [76] Brown, E. N. Kessler, M. R. Sottos, N. R. and White, S. R., "In Situ Poly (Urea-Formaldehyde) Microencapsulation of Dicyclopentadiene," *Journal of Microencapsulation*, Vol. 20, No. 6, pp. 719-730, 2003.
- [77] Skipor, A. Scheifer, S. and Olson, B., "Self Healing Polymer Compositions," US Pat. 7108914B2, 2004.
- [78] Scheifers, S. M. Estates, H. Skiper, A. F. and Brown, A., "Method and Chemistry for Automatic Self-Joining of Failures in Polymers," US Pat. 6588660B1, 2005.
- [79] Lee, J. K. Hong, S. J. and Liu X., "Characterization of Dicyclopentadiene and 5-Ethylidene-2-Norbornene as Self-Healing Agents for Polymer Composite and Its Microcapsules," *Macromolecular Research*, Vol. 12, No. 5, pp. 478-483, 2004.
- [80] Liu, X. Lee, J. K. Yoon, S. H. and Kessler, M. R., "Characterization of Diene Monomers as Healing Agents for Autonomic Damage Repair," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, No. 3, pp. 1266-1272, 2006.
- [81] Yang, Y. -S. Lafontaine, E. and Mortaigne, B., "Curing Study of Dicyclopentadiene Resin and Effect of Elastomer on Its Polymer Network," *Polymer*, Vol. 38, No. 5, pp. 1121-1130, 1997.
- [82] Mol, J., "Industrial Applications of Olefin Metathesis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 213, No. 1, pp. 39-45, 2004.
- [83] Khosravi, E. and Szymanska-Buzar, T., "Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry: State of the Art and Visions for the New Century," Vol. 56, First ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 17-21, 2002.
- [84] Rule, J. D. Brown, E. R. Sottos, N. R. White, S. R. and Moore, J. S., "Wax-Protected Catalyst Microspheres for Efficient Self-Healing Materials," *Advanced Materials*, Vol. 17, No. 2, pp. 205-208, 2005.
- [85] Jones, A. S. Rule, J. D. Moore, J. S. White, S. R. and Sottos, N. R., "Catalyst Morphology and Dissolution Kinetics of Self-Healing Polymers," *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No 5. , pp. 1312-1317, 2006.
- [86] Fu, G. C. Nguyen, S. T. and Grubbs, R. H., "Catalytic Ring-Closing Metathesis of Functionalized Dienes by a Ruthenium and Technology of Composites, Article in Press, Published online: 16 July 2018.
- [49] Mirzapour, N. and Yarmohammad-Toski, M., "Experimental Investigation of Dynamic Behavior of Composite Sandwich Panel Using Self-Healing Materials under Charpy Impact and 3-Point Bending Destruction," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 4, No. 4, pp. 434-442, 2018.
- [50] Feli, M. Eslami-Farsani, R. and Khosravi, H., "Self-Healing Capability in Foam Based Sandwich Panels using Hollow Glass Fibers," *The Biennial International Conference on Experimental Solid Mechanics*, COI: WMECH03_044, Tehran, 2016.
- [51] Aghamirzadeh, Gh. R. Khalili, S. M. R. Eslami-Farsani, R. and Saeedi, A., "Experimental Investigation on the Smart Self-Healing Composites Based on the Short Hollow Glass Fibers and Shape Memory Alloy Strips," *Polymer Composites*, Published online: 09 November 2018.
- [52] Ghanbari, H. Khalili, S. M. R. Eslami-Farsani, R. and Mahajan. P., "Experimental Investigation on Flexural Properties of Self-Healing Composites Reinforced by Shape Memory Strip," *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Published online: 15 April 2019.
- [53] Toohey, K. S. Sottos, N. R. Lewis, J. A. Moore, J. S. and White, S. R., "Self-Healing Materials with Microvascular Networks," *Nature materials*, Vol. 6, pp. 581-585, 2007.
- [54] Toohey, K. S. Hansen, C. J. Lewis, J. A. White, S. R. and Sottos, N. R., "Delivery of Two-Part Self-Healing Chemistry via Microvascular Networks," *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, No. 9, pp. 1399-1405, 2009.
- [55] Hamilton, A. R. Sottos, N. R. and White, S. R., "Self-Healing of Internal Damage in Synthetic Vascular Materials," *Advanced Materials*, Vol. 22, No. 45, pp. 5159-5163, 2010.
- [56] Fifo, O. Ryan, K. and Basu, B., "Glass Fibre Polyester Composite within Vivo Vascular Channel for Use in Self-Healing," *Smart Materials and Structures*, Vol. 23, 095017, 2014.
- [57] Coope, T. S. Wass, D. F. Trask, R. S. and Bond, I. P., "Metal Triflates as Catalytic Curing Agents in Self-Healing Fibre Reinforced Polymer Composite Materials," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 299, No. 2, pp. 208-218, 2014.
- [58] Norris, C. J. Meadway, G. J. O'Sullivan, M. J. Bond, I. P. and Trask, R. S., "Self-Healing Fibre Reinforced Composites via a Bioinspired Vasculature," *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, No. 19, pp. 3624-3633, 2011.
- [59] Trask, R. S. Norris, C. J. and Bond, I. P., "Stimuli-Triggered Self-Healing Functionality in Advanced Fibre-Reinforced Composites," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 25, No. 1, pp. 87-97, 2013.
- [60] C J Norris, C. J. White, J. A. P. McCombe, G. Chatterjee, P. Bond, I. P. and Trask R. S., "Autonomous Stimulus Triggered Self-Healing in Smart Structural Composites," *Smart Materials and Structures*, Vol. 21, 094027, 2012.
- [61] Mohammadi, M. A. Babolhavaeji, M. R. Eslami-Farsani, R. and Zamani, M. R., "Effect of Time on Healing Behavior of Microvascular Channels Based Self-Healing E-glass Fibers/Epoxy Composite Under Flexural and Tensile Loadings Condition," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Article in Press, Published online: 11 July 2018.
- [62] Mohammadi, M. A. Eslami-Farsani, R. and Khosravi, H., "On the Mechanical Response of Microvascular-Based Self-Healing E-glass Fiber/Epoxy Composites under Tensile Testing Condition," In Persian, *Journal of Mechanical Engineering (Tabriz University)*, Vol. 49, No. 2, pp. 323-329, 2019.
- [63] Babolhavaeji, M. R. Eslami-Farsani, R. and Khosravi, H., "Micro-Vascular Channel Based Self-Healing Fibrous Composites Under Transverse Loading," In Persian, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 5, pp. 63-68, 2017.
- [64] Eslami-Farsani, R. Khalili, S. M. R. Khademoltoiati, A. and Saeedi, A., "Tensile and Creep Behavior of Microvascular Based Self-Healing Composites- Experimental Study," *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, Accepted.
- [65] Kim, S. -R. Getachew, B. A. and Kim, J. -H., "Toward Microvascular Network-Embedded Self-Healing Membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 531, pp. 94-102, 2017.
- [66] Nasr-Isfahani, M. Tehran, M. A. Latifi, M. Halvaei, M. and Warnet, L., "Experimental and Theoretical Investigation of Hollow Polyester Fibers Effect on Impact Behavior of

- Agent on the Self-Healing Efficiency of Epoxy,” *Composites Part B: Engineering*, Vol. 55, pp. 79-85, 2013.
- [106] Jones, A. R. Blaiszik, B. J. White, S. R. and Sottos, N. R., “Full Recovery of Fiber/Matrix Interfacial Bond Strength Using a Microencapsulated Solvent-Based Healing System,” *Composites Science and Technology*, Vol. 79, pp. 1-7, 2013.
- [107] Bolimowski, P. A. Bond, I. P. and Wass, D. F., “Robust Synthesis of Epoxy Resin-Filled Microcapsules for Application to Self-Healing Materials,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, Vol. 374, 20150083, 2016.
- [108] Tripathi, M. Kumar, D. and Roy, P. K., “Microencapsulation of Reactive Amine by Interfacially Engineered Epoxy Microcapsules for Smart Applications,” *Iranian Polymer Journal*, Vol. 26, No. 7, pp. 489-497, 2017.
- [109] Mohamadi, M. A. Eslami-Farsani, R. Ebrahimnezhad-Khaljiri, H. Mirzamohammadi, S. and Zamani, M. R., “Investigating Compression Properties of Healed Sandwich Structure via Epoxy and TETA Microcapsules,” *The Biennial International Conference on Experimental Solid Mechanics*, COI: WMECH04_012, Tehran, 2018.
- [110] Eslami-Farsani, R. Najafi, A. and Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., “Investigating the Tensile Behavior of Glass Fibers-Epoxy/Poly Vinyl Chloride Self-Healable Sandwich Panel Containing Capsulated Healing Agent,” In Persian, The 27th Annual International Conference of Iranian Society of Mechanical Engineers, Tehran, 2019.
- [111] Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., Eslami-Farsani, R. and Arbab Chirani, Sh., “Investigating the Healing Behavior of Glass Fibers-Epoxy/ Capsulated Healing Agent Composite under Tensile Loading,” In Persian, The 27th Annual International Conference of Iranian Society of Mechanical Engineers, Tehran, 2019.
- [112] Najafi, A. Eslami-Farsani, R. and Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., “Investigating the Healing Behavior of Carbon Fibers-Epoxy/ Capsulated Healing Agent Composite under Transverse Loading,” In Persian, The 27th Annual International Conference of Iranian Society of Mechanical Engineers, Tehran, 2019.
- [113] Raeesi, M. Mirabedini, S. M. and Farnood, R. R., “Preparation of Microcapsules Containing Benzoyl Peroxide Initiator with Gelatin-Gum Arabic /Polyurea Formaldehyde Shell and Evaluating their Storage Stability,” *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 24, pp. 20818-20825, 2017.
- [114] Silva, A. C. M. Moghadam, A. D. Singh, P. and Rohatgi, P. K., “Self-Healing Composite Coatings Based on In Situ Micro-Nanoencapsulation Process for Corrosion Protection,” *Journal of Coatings Technology and Research*, published online, 2017.
- [115] Ullah, H. Azizli, K. Man, Z. B. and Ismail, M. B. C., “Synthesis and Characterization of Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing Functionalized Polydimethylsiloxanes,” *Procedia Engineering*, Vol. 148, pp. 168-175, 2016.
- [116] Shahabudin, N. Yahya, R. and Gan, S., “Microcapsules Filled with a Palm Oil-based Alkyd as Healing Agent for Epoxy Matrix,” *Polymers*, Vol. 8, No. 4, 125, 2016.
- [117] Khalaj Asadi, A. Ebrahimi, M. and Mohseni, M., “Preparation and Characterisation of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing Linseed Oil in the Presence of Polyvinylpyrrolidone as Emulsifier,” *Pigment & Resin Technology*, Vol. 46, No. 4, pp. 318-326, 2017.
- [118] Cai, X. Fu, D. and Qu, A., “Effects of Fluorinated Silane Compound on the Repeated Self- Healing Properties of Nanocapsules,” *Journal of Polymer Research*, Vol. 23, No. 2, 18, 2016.
- [119] Hia, I. L. Chan E.- S. Chai S.- P. and Pasbakhsh P., “Novel Repeated Self-Healing Epoxy Composite with Alginate Multicore Microcapsules,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 6, pp. 8470-8478, 2018.
- [120] *Composites: Part B* Vol. 43, pp. 95-98, 2012. Park, S. J. Kim, B. J. Seo, D. I. Rhee, K. Y. and Lyu, Y. Y., “Effects of a Silane Treatment on the Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites,” *Materials Science and Engineering A*, Vol. 526, pp. 74-78, 2009.
- [121] ASTM D2344/D2344M: Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. Carbene Complex,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 115, No. 21, pp. 9856-9857, 1993.
- [87] Wright, D. L. Schulte, J. P. and Page, M. A., “An Imine Addition/Ring-Closing Metathesis Approach to the Spirocyclic Core of Halichlorine and Pinnaic Acid,” *Organic letters*, Vol. 2, No. 13, pp. 1847-1850, 2000.
- [88] Cho, S. H. Andersson, H. M. White, S. R. Sottos, N. R. and Braun, P. V., “Polydimethylsiloxane- Based Self-Healing Materials,” *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 8, pp. 997-1000, 2006.
- [89] Van der Weij, F. W., “The Action of Tin Compounds in Condensation-Type RTV Silicone Rubbers,” *Die Makromolekulare Chemie*, Vol. 181, No. 12, pp. 2541-2548, 1980.
- [90] Shah, G. B., “Effect of Length of Ligand in Organotin Compounds on Their Catalytic Activity for the Polycondensation of Silicone,” *Journal of applied polymer science*, Vol. 70, No. 11, pp. 2235-2239, 1998.
- [91] Frere, Y. Danicher, L. and Gramain, P., “Preparation of Polyurethane Microcapsules by Interfacial Polycondensation,” *European polymer journal*, Vol. 34, No. 2, pp. 193-199, 1998.
- [92] Hegeman, A., “Self Repairing Polymers: Repair Mechanisms and Micromechanical Modelling,” MSc Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign: Urbana, USA, 1997.
- [93] Rule, J. D. Sottos, N. R. and White, S. R., “Effect of Microcapsule Size on the Performance of Self-Healing Polymers,” *Polymer*, Vol. 48, No. 12, pp. 3520-3529, 2007.
- [94] Caruso, M. M. Blaiszik, B. J. Jin, H. Schelkop, S. R. Stradley, D. S. Sottos, N. R. White, S. R. and Moore, J. S., “Robust, Double-Walled Microcapsules for Self-Healing Polymeric Materials,” *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 2, No. 4, pp. 1195-1199, 2010.
- [95] Jackson, A. C. Bartelt, J. A. Marczewski, K. Sottos, N. R. and Braun, P. V., “Silica-Protected Micron and Sub-Micron Capsules and Particles for Self-Healing at the Microscale,” *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 32, No. 1, pp. 82-87, 2011.
- [96] Jin, H. Mangun, C. L. Stradley, D. S. Moore, J. S. Sottos, N. R. and White, S. R., “Self-Healing Thermoset Using Encapsulated Epoxy-Amine Healing Chemistry,” *Polymer*, Vol. 53, No. 2, pp. 581-587, 2012.
- [97] Jin, H. Miller, G. M. Sottos, N. R. and White, S. R., “Fracture and Fatigue Response of a Self-Healing Epoxy Adhesive,” *Polymer*, Vol. 52, No. 7, pp. 1628-1634, 2011.
- [98] Zhao, Y. Fickert, J. Landfester, K. and Crespy, D., “Encapsulation of Self-Healing Agents in Polymer Nanocapsules,” *Small*, Vol. 8, No. 19, pp. 2954-2958, 2012.
- [99] Lee, J. Zhang, M. Bhattacharyya, D. Yuan, Y. C. Jayaraman, K. and Mai, Y. W., “Micromechanical Behavior of Self-Healing Epoxy and Hardener-Loaded Microcapsules by Nanoindentation,” *Materials Letters*, Vol. 76, pp. 62-65, 2012.
- [100] Nesterova, T. Dam-Johansen, K. Pedersen, L. T. and Kiil, S., “Microcapsule-Based Self-Healing Anticorrosive Coatings: Capsule Size, Coating Formulation, and Exposure Testing,” *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, No. 4, pp. 309-318, 2012.
- [101] Hatami Boura, S. Peikari, M. Ashrafi, A. and Samadzadeh, M., “Self-Healing Ability and Adhesion Strength of Capsule Embedded Coatings-Micro and Nano sized Capsules Containing Linseed Oil,” *Progress in Organic Coatings*, Vol. 75, No. 4, pp. 292-300, 2012.
- [102] Zhu, D. Y. Rong, M. Z. and Zhang, M. Q., “Preparation and Characterization of Multilayered Microcapsule-Like Microreactor for Self-Healing Polymers,” *Polymer*, Vol. 54, No. 16, pp. 4227-4236, 2013.
- [103] Lv, Z. and Chen, H., “Analytical Models for Determining the Dosage of Capsules Embedded in Self-Healing Materials,” *Computational Materials Science*, Vol. 68, pp. 81-89, 2013.
- [104] Li, Q. Mishra, A. K. Kim, N. H. Kuila, T. Lau, K. -T. and Lee, J. H., “Effects of Processing Conditions of Poly(Methylmethacrylate) Encapsulated Liquid Curing Agent on the Properties of Self-Healing Composites,” *Composites Part B: Engineering*, Vol. 49, pp. 6-15, 2013.
- [105] Li, Q. Siddaramaiah, Q. Li, Kim, N. H. Hui, D. and Lee, J. H., “Effects of Dual Component Microcapsules of Resin and Curing

- [122] ASTM 790–10: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- [123] Khosravi, H. and Eslami-Farsani, R., “Enhanced Mechanical Properties of Unidirectional Basalt Fiber/Epoxy Composites using Silane-Modified Na⁺-Montmorillonite Nanoclay”, *Polymer Testing*, Vol. 55, 135-142, 2016.
- [124] Kathi, J. and Rhee, K.Y., “Surface Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes using 3-Aminopropyltriethoxysilane”, *Journal of Materials Science*, Vol. 43, pp. 33-37, 2008.
- [125] Sanchez, M. Campo, M. and Jimenez-Suarez, A., “Effect of the Carbon Nanotube Functionalization on Flexural Properties of Multiscale Carbon Fiber/Epoxy Composites Manufactured by VARIM”, *Composite Part B Engineering*, Vol. 45, pp. 1613-1619, 2013.
- [126] He, H. and Gao, F., “Resin modification on Interlaminar Shear Property of Carbon Fiber/Epoxy/Nano-CaCO₃ Hybrid Composites”, *Polymer Composites*, Vol. 38, No. 90, pp. 2035-2042, 2017.