



مروری بر پوشش‌های ضد خوردگی خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی

صادق صحرای^{1*}، فاطمه آهانگران²

1- استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد

2- پژوهشگر پسادکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان

* خرم‌آباد، صندوق پستی 68151-44316، sahraei.s@lu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله:

دریافت: 1401/10/11

پذیرش: 1401/12/29

کلیدواژگان

رزین اپوکسی،

خوردگی،

پوشش‌های خودترمیم‌شونده،

میکروکپسول

رزین‌های اپوکسی به طور گسترده‌ای به عنوان یک ماده پوششی برای حفاظت از فلزات در کاربردهای مختلف، به کار می‌رود. ویژگی‌هایی نظیر فرآیندپذیری بسیار خوب، مقاومت شیمیایی عالی، عایق بودن خوب نسبت به الکتریسیته و چسبندگی قوی رزین اپوکسی به مواد غیر هم‌جنس موجب شده است این مواد به طور گسترده در صنایع تولید پوشش مورد توجه قرار گیرند. پوشش‌های اپوکسی مستعد آسیب‌هایی نظیر میکروتُرک می‌باشند. این نوع آسیب‌دیدگی‌ها موجب ایجاد نقایصی در پوشش، افت ویژگی‌های ظاهری (زیبایی) و استحکام مکانیکی پوشش می‌شوند. همچنین مسیرهایی برای تسریع ورود آب، اکسیژن و گونه‌های خوردنده به سطح فلز ایجاد می‌شود، در نتیجه خوردگی‌های موضعی در فلز رخ می‌دهد. فرآیند ترمیم قطعات ساخته شده از پوشش‌های پلیمری زمان‌بر، گران قیمت و در بسیاری از موارد امکان تشخیص آسیب و دسترسی به آن‌ها برای انجام ترمیم غیرممکن می‌باشد. از این رو یافتن راه‌حلی به منظور ترمیم خودکار میکروتُرک‌ها بدون نیاز به مداخله بشر و جایگزینی مواد جدید، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. بنابراین، به دنبال پژوهش و تلاش‌های زیادی که در این زمینه انجام شده است، این مهم با طراحی سامانه‌های هوشمند خودترمیم‌شونده عملی می‌گردد. رایج‌ترین روش تهیه پوشش‌های خودترمیم‌شونده، میکروکپسوله کردن عامل ترمیم در پوسته‌های پلیمری یا معدنی و جاسازی میکروکپسول‌های تهیه شده در ماتریس اپوکسی می‌باشد. بررسی خاصیت خودترمیمی در پوشش‌های اپوکسی با آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتریکی و اسپری نمک انجام می‌گیرد. در این پژوهش، مطالعات انجام شده در زمینه پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده، مرور خواهد شد.

A review on anti-corrosion self-healing epoxy coatings

Sadegh Sahraei^{1*}, Fatemeh Ahangaran²

1- Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Lorestan University, Khorramabad, Iran.

2- Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Iran

* P.O.B. 68151-44316, Khorramabad, Iran, sahraei.s@lu.ac.ir

Keywords

Epoxy resin, Corrosion, Self-healing coatings, Microcapsules.

Abstract

Epoxy resins are widely used as coating to protect metals in various applications. The properties such as very good processability, excellent chemical resistance, good insulation against electricity, and strong adhesion to non-homogeneous materials have caused epoxy materials to be widely considered in the coating industries. Epoxy coatings are susceptible to damage such as microcracking. These types of damages cause defects in the coating and reduce the appearance (beauty) and mechanical strength of the coating. Also, the penetration of water, oxygen and corrosive agents to the surface of the metal is accelerated. As a result, the local corrosion occurs in the metal. The repair process of polymer coatings is time-consuming, expensive, and in many cases it is impossible to detect the damages and access them for repair. Therefore, it is very important to find a solution to automatically repair the microcracks without any type of human intervention and the replacement of new components. Therefore, this can be possible by designing self-healing intelligent systems. The most common method of preparing self-healing coatings is microencapsulation of healing agent in polymer or mineral shells and embedding the prepared microcapsules in the epoxy matrix. The self-healing properties of the epoxy coatings can be investigated with electrical impedance spectroscopy and salt spray tests. In this research, the studies on self-healing epoxy coatings have been reviewed.

1- مقدمه

که آسیب‌های الکتروشیمیایی که ناشی از تخریب شیمیایی می‌باشند را خوردگی می‌نامند. هنگامی که سایش و خوردگی به طور هم‌زمان رخ می‌دهند، آسیب به طور معناداری افزایش می‌یابد (سایش-خوردگی) [1]. آسیب‌های شدید می‌توانند طول عمر تجهیزات فلزی را به طور چشم‌گیری کاهش دهند.

بسیاری از تجهیزات فلزی صنایع در سراسر جهان اغلب در معرض آسیب-دیدگی‌های مکانیکی و شیمیایی هستند. آسیب‌های مکانیکی که به دلیل برخورد ذرات جامد با قطعات فلزی ایجاد می‌شوند را سایش می‌نامند، در حالی

Please cite this article using:

Sahraei, S., Ahangaran, F., "A review on anti-corrosion self-healing epoxy coatings," In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 9, No. 3, pp. 2046-2062, 2023. <https://doi.org/10.22068/JSTC.2023.1983220.1819>

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

سامانه‌های بیولوژیکی سرلوحه پژوهش در زمینه تهیه پلیمرهای خودترمیم‌شونده، قرار گرفته است. بطور مثال می‌توان به نوع ترمیم‌شوندگی که حین آسیب به رگ اتفاق می‌افتد، اشاره نمود. از لحاظ مفهومی، پلیمرهای خودترمیم‌شونده قابلیت ترمیم خود را به گونه‌ای دارند که خواص آن‌ها پس از اعمال نیرو و ایجاد آسیب بازمی‌یابی شود. این بازمی‌یابی می‌تواند به صورت خودکار و یا به صورت اعمال یک نیروی خارجی فعال گردد. در برخی موارد، یک محرک خارجی نظیر تغییر دما [7]، تابش [8]، تغییرات pH [9]، تغییر فشار [10]، یا محرک مکانیکی (میکروترک) [11]، برای آغاز و انجام خودترمیمی نیاز می‌باشد. نکته قابل توجه این است که با استفاده از مواد پلیمری خودترمیم‌شونده می‌توان آسیب‌های داخلی و خارجی را به طور هم‌زمان ترمیم نمود [6]. خاصیت خودترمیمی موجب افزایش طول عمر قطعات تولیدی می‌گردد، بدون آنکه خللی در خواص اولیه پلیمر به وجود آید. در این صورت با افزایش طول عمر قطعات، توسعه و پیشرفت در مواد پلیمری خودترمیم‌شونده می‌تواند فرصت مناسبی جهت کاربرد این مواد هوشمند در کاربردهای حساس و بحرانی فراهم نماید [12].

با توجه به این که استفاده از روش‌های نوین نظیر به کارگیری پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی می‌تواند گامی هر چند کوچک در مسیر حفاظت و افزایش طول عمر تجهیزات فلزی در مقابل پدیده خوردگی بردارد. مقاله حاضر، با مرور مبانی علمی و مطالعه مقالات متعدد، به بررسی انواع پوشش‌های ضد خوردگی هوشمند خودترمیم‌شونده می‌پردازد.

2- مواد خودترمیم‌شونده

مواد خودترمیم‌شونده از نقطه نظر رویکرد در سه نوع دسته‌بندی می‌شوند: مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی کپسول⁴، مواد خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی لوله‌های توخالی⁵ یا شبکه آوندی⁶ و مواد خودترمیم‌شونده ذاتی⁷، که برحسب مکانیسم عملکرد ترمیم‌شوندگی در زمان وقوع آسیب متمایز می‌گردند (شکل 1). ترمیم‌شوندگی بر پایه جاسازی کپسول و لوله‌های توخالی حاوی عوامل ترمیم از طریق رهاسازی عوامل ترمیم⁸ انجام می‌گیرد، در حالی که ترمیم‌شوندگی نوع سوم به صورت ذاتی انجام می‌گیرد. پلیمرهای خودترمیم‌شونده ذاتی شامل پلیمرهای دارای پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر و پیوندهای غیر کووالانسی برگشت‌پذیر (یونومرها، پلیمرهای ابرمولکولی) می‌باشند. در ترمیم‌شوندگی ذاتی همواره از یک محرک خارجی جهت فعال‌سازی فرآیند ترمیم استفاده می‌شود، خودبه‌خودی نبودن این نوع ترمیم باعث می‌شود تا این روش چندان مورد علاقه پژوهشگران نباشد [12,13].

در روش رهاسازی عامل ترمیم، عامل‌های فعال مایع مانند مونومرها، کاتالیست‌ها و سخت‌کننده‌ها⁹ درون میکروکپسول‌ها¹⁰ و یا لیاف توخالی ذخیره می‌شوند و سپس درون سامانه‌های پلیمری جاسازی می‌شوند. در صورت وقوع آسیب، سامانه ترمیم‌کننده ترک می‌خورد، سپس عامل ترمیم در اثر نیروی موئینگی¹¹ به درون ترک‌ها می‌شوند و در حضور عامل‌های فعال‌ساز (کاتالیست یا سخت‌کننده)، پلیمر می‌شوند و باعث ترمیم ترک می‌گردند. نیروی محرکه‌ی اصلی فرآیند ترمیم در سامانه‌های خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی عوامل ترمیم کپسوله شده، رشد ترک‌ها می‌باشد. با توجه به اینکه این فرآیند نیازی به دخالت محرک خارجی ندارد و وقوع آسیب‌دیدگی (ترک)

یکی از مهم‌ترین مشکلات صنایع، خوردگی سازه‌های فلزی می‌باشد که از نظر مالی موجب ضررهای مالی قابل توجهی می‌شود. خوردگی تجهیزات فلزی علاوه بر افزایش هزینه‌ها، مشکلاتی نظیر نشت مواد، انفجار مخازن یا راکتورهای مواد شیمیایی و آلودگی‌های محیطی را به وجود می‌آورد. سالانه حدود 300 میلیارد دلار در صنایع مختلف در سراسر جهان صرف آسیب‌های ناشی از خوردگی می‌گردد [2]. برای کنترل و یا کاهش خوردگی روش‌های مختلفی متناسب با نوع و محیط خوردگی مطرح می‌شود که متداول‌ترین آن‌ها شامل استفاده از مواد خنثی در برابر خوردگی مانند طلا و پلاتین، تغییر و کنترل محیط با حذف اکسیژن، تغییر سیال در تماس با فلز، تغییر دما، افزودن مواد شیمیایی با اثر ضد خوردگی به محیط مانند کرومات‌ها و نیترات‌ها، استفاده از طراحی‌های خاص به منظور جلوگیری از تجمع رطوبت در سطح فلز، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در محیط‌های کنترل‌شده برای جلوگیری از خوردگی، حفاظت کاتدی¹ با به کارگیری فلزات فداشونده در سطح فلز، استفاده از پوشش‌های² محافظت‌کننده فلزی، پلیمری و سرامیکی در سطح فلز، می‌باشند.

یکی از مناسب‌ترین روش‌های حفاظت فلزات در برابر خوردگی استفاده از پوشش‌های محافظت‌کننده می‌باشد که مانع رسیدن رطوبت و یا سایر عوامل خوردنده به سطح فلز مورد نظر می‌گردند. از مهم‌ترین مزایای استفاده از پوشش‌ها ایجاد یک فصل مشترک یا مانعی بین بستر و یا لایه‌های پوششی دیگر با محیط خارجی خوردنده می‌باشد [3]. پوشش‌های فلزی به عنوان یک لایه فلزی نازک در سطح فلز به کار می‌روند و به عنوان آند قربانی در سطح فلز عمل می‌کنند. از جمله پرکاربردترین پوشش‌ها در مبارزه با خوردگی پوشش‌های پلیمری می‌باشند که پس از پخت شدن در سطح فلز یک لایه جامد را تشکیل می‌دهند و ساختار فلزی را از محیط خوردنده محافظت می‌کنند. از خواص عمومی پوشش‌های پلیمری می‌توان به استحکام بالا، وزن کم، پایداری بالا و مقاومت شیمیایی آن‌ها اشاره کرد، اما با گذشت زمان پوشش‌ها ویژگی‌های حفاظتی خود را به دلیل ایجاد آسیب‌دیدگی‌هایی مانند تشکیل میکروترک‌ها از دست می‌دهد [4]. میکروترک‌ها از طریق آسیب‌های حرارتی، شیمیایی و خستگی مکانیکی ایجاد می‌شوند. بروز این آسیب‌ها، علاوه بر از بین بردن ویژگی‌های ظاهری (زیبایی) پوشش موجب افزایش نفوذپذیری رطوبت، اکسیژن و سایر گازها و عوامل مضر به سطح فلز می‌شوند. نفوذ سریع عوامل یاد شده به سطح فلز موجب کاهش مقاومت در برابر خوردگی و کاهش خواص عمومی پوشش می‌گردد [5].

تعمیر یا جایگزینی پوشش‌های آسیب‌دیده به منظور بهبود مقاومت مکانیکی و فیزیکی پوشش‌ها با مداخله بشر با استفاده از روش‌های مختلفی انجام می‌شود. ترمیم آسیب‌ها به ویژه در کاربردهایی که دسترسی به قطعه پوشش یافته به راحتی میسر نیست (مثل پوشش لوله‌های فولادی انتقال نفت در قعر دریاها) با روش‌های سنتی وقت‌گیر و هزینه‌بر بوده و نیازمند روش‌های شناسایی و مهارت بالا می‌باشد. از طرف دیگر، روش‌های مرسوم تعمیر فقط قادر به ترمیم آسیب‌های خارجی هستند و نمی‌توانند برای ترمیم آسیب‌های داخلی و میکروترک‌ها مورد استفاده قرار گیرند. در سال‌های اخیر ترمیم خودبخود آسیب در پوشش‌ها بدون نیاز به مداخله بشر از طریق پلیمرهای هوشمند خودترمیم‌شونده، توسعه یافته است [6]. الهام‌گیری از طبیعت و

⁷ Intrinsic

⁸ Healing agents

⁹ Hardener

¹⁰ Microcapsules

¹¹ Capillary

¹ Corrosion inhibitors

² Cathodic protection

³ Coatings

⁴ Capsule based

⁵ Hollow fibers

⁶ Vascular

آسیب و دسترسی به آن‌ها برای انجام ترمیم غیرممکن می‌باشد. از این رو یافتن راه‌حلی به منظور ترمیم خودکار ترک‌ها بلافاصله بعد از ایجاد آن‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد. بنابراین، به دنبال پژوهش و تلاش‌های زیادی که در این زمینه انجام شده است، این مهم با طراحی سامانه‌های هوشمند خودترمیم‌شونده عملی می‌گردد. نکته مهم دیگری که بر ضرورت انجام پژوهش در زمینه‌ی پوشش‌های خودترمیم‌شونده می‌افزاید این است که این مواد جزء محصولات دانش‌بنیان مورد نیاز برای صنایع مصرف‌کننده مواد پلیمری می‌باشند. صنایع مصرف‌کننده مواد پلیمری به منظور افزایش طول عمر، کاهش هزینه‌های جایگزینی قطعات جدید و افزایش ایمنی به پلیمرهای خودترمیم‌شونده نیازمند می‌باشند.

4- سازوکار خودترمیمی^۲ در پوشش‌های ضد خوردگی خودترمیم‌شونده
مطالعه پژوهش‌های انجام شده در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی نشان می‌دهد سازوکار خودترمیمی در این پوشش‌ها به طور عمده بر اساس روش کپسوله کردن عامل ترمیم گزارش شده است. در پوشش‌های بر پایه رزین اپوکسی مونومرهایی نظیر دی‌سیکلوپنتادیان^۳ (DCPD)، اپوکسی، کلروبنزن، فنیل استات و روغن‌های خشک‌شونده^۴ نظیر روغن بزرک^۵ و روغن تانگ^۶ در پوسته‌های پلیمری و معدنی کپسوله می‌شوند [22,21]. در میان عوامل ترمیم یاد شده، روغن‌های خشک‌شونده به دلیل ماهیت طبیعت دوست آن‌ها گزینه‌های مناسبی در تهیه پوشش‌های خودترمیم‌شونده مورد توجه قرار گرفته‌اند [23]. مزیت اصلی روغن‌های خشک‌شونده نسبت به سایر عوامل ترمیم، عدم نیاز آن‌ها به کاتالیست برای انجام فرآیند ترمیم می‌باشد [24]. کپسوله کردن عوامل ترمیم در پوسته‌های پلیمری نظیر پلی‌اوره-فرمالدهید^۷ (PUF) [25]، پلی‌اوره^۸ (PU) [26]، پلی‌فنول‌فرمالدهید^۹ (PF) [۲۷]، پلی‌پورتان^{۱۰} (PU) [28]، پلی‌سولفون^{۱۱} (PSF) [۲۹]، پلی‌وینیل-پیرولیدون^{۱۲} (PVP) [۳۰]، پلی‌متیل‌متاکریلات^{۱۳} (PMMA) [16] و پوسته‌های معدنی نظیر [31] SiO₂ و [32] TiO₂ گزارش شده است. در سازوکار تهیه پوشش‌های خودترمیم‌شونده، میکروکپسول‌های حاوی عوامل ترمیم در بستر پوشش اپوکسی پراکنده می‌گردند. سپس وقوع ترک در بستر پوشش باعث شکسته شدن کپسول‌های حاوی عامل ترمیم و رها شدن مونومرها در داخل ترک می‌گردد. در ادامه، تماس مونومر با آغازگر یا کاتالیست موجود در بستر پوشش موجب آغاز سریع فرآیند پلیمر شدن می‌گردد و ترک با عامل ترمیم پر می‌شود. به این ترتیب آسیب ایجاد شده در پوشش با پلیمر شدن عامل ترمیم، برطرف می‌گردد (شکل 2) [34,33].

5- مروری بر پوشش‌های خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی

سورباناراایانا^{۱۴} و همکاران، پوشش‌های خودترمیم‌شونده اپوکسی حاوی میکروکپسول‌های پلی‌اوره فرمالدهید^{۱۵} (PUF) حاوی روغن بزرک به عنوان عامل ترمیم^{۱۶} (با گستره اندازه 1-100 μm با ضخامت دیواره 200 nm) را تهیه کردند.

موجب انجام عمل ترمیم می‌شود، این نوع ترمیم را ترمیم خودبخودی می‌نامند. لازم به ذکر است پس از رها شدن عوامل ترمیم، میکروتُرک‌های ایجاد شده ترمیم می‌شوند و اجازه رشد و ایجاد ترک‌های بزرگ (که می‌تواند موجب شکست قطعه گردد) از آن‌ها گرفته می‌شود [14,6-17]. در ادامه سامانه‌های خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی مورد توجه قرار می‌گردند.

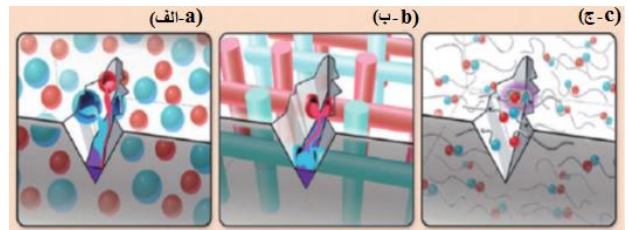


Fig. 1 Approaches to self-healing include a) capsule-based, b) vascular, and c) intrinsic methods [12].

شکل 1 روش‌های خودترمیم‌شوندگی بر پایه الف) جاسازی کپسول، ب) لوله‌های توخالی یا آوندی و ج) ذاتی [12].

3- خاصیت خودترمیمی در پوشش‌های ضد خوردگی بر پایه رزین اپوکسی

رزین اپوکسی به طور گسترده‌ای به عنوان یک ماده پوششی برای محافظت از فلزات در کاربردهای ساختاری آن‌ها، به کار می‌رود. فرآیندپذیری بسیار خوب، مقاومت شیمیایی عالی، عایق بودن خوب نسبت به الکتروسیسته و چسبندگی قوی رزین اپوکسی به مواد غیر هم‌جنس موجب شده است این مواد به طور گسترده در صنایع تولید پوشش مورد استفاده قرار گیرند. پوشش‌های اپوکسی به طور کلی خوردگی بسترهای فلزی در معرض الکترولیت را به دو روش کاهش می‌دهند. از یک سو پوشش‌های اپوکسی به عنوان یک لایه حفاظتی فیزیکی، دسترسی فلز را به گونه‌های زیان‌آور کاهش می‌دهند. از سوی دیگر، پوشش‌های اپوکسی می‌توانند به عنوان یک منبع برای ذخیره بازدارنده‌های خوردگی عمل کنند و به بستر فلزی برای مقاومت در برابر حمله گونه‌های مهاجم مانند آنیون‌های کلراید، کمک کنند [18]. حساسیت رزین‌های اپوکسی به آسیب‌هایی نظیر سایش سطح مانع کاربرد موفق این پوشش‌ها می‌گردد [19]. همچنین اپوکسی‌ها نسبت به آسیب‌هایی نظیر آغاز و انتشار ترک‌ها مقاومت ضعیفی از خود نشان می‌دهند [20]. این فرآیندها موجب ایجاد نقایصی در پوشش می‌شوند و ویژگی‌های ظاهری (زیبایی) و استحکام مکانیکی پوشش را کاهش می‌دهند. همچنین مسیرهایی برای تسریع ورود آب، اکسیژن و گونه‌های مهاجم به سطح فلز ایجاد می‌شود، در نتیجه خوردگی‌های موضعی در فلز رخ می‌دهد. علاوه بر این، ماهیت آب دوست اپوکسی، کاهش حجم یا انقباض^۱ زیاد در طی فرآیند پخت موجب می‌شود رزین اپوکسی آب را از پیرامون به سمت خود جذب کند [18]. حفرات موجود در سطح پوشش اپوکسی می‌توانند به مهاجرت آب جذب شده و دیگر ناخالصی‌ها به سطح مشترک اپوکسی-فلز کمک کنند که منجر به آغاز خوردگی در سطح فلز، لایه لایه شدن پوشش و در برخی موارد وقوع آسیب‌های جبران‌ناپذیر شوند. فرآیند ترمیم قطعات ساخته شده از پوشش‌های پلیمری زمان‌بر، گران قیمت و در بسیاری از موارد امکان تشخیص

⁹ Phenol-formaldehyde (PF)

¹⁰ Polyurethane (PU)

¹¹ Polysulfone (PSF)

¹² Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)

¹³ Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

¹⁴ Suryanarayana

¹⁵ Poly(ureaformaldehyde) (PUF)

¹⁶ Linseed oil (LO)

¹ Shrinkage

² Self-healing mechanism

³ Dicyclopentadiene (DCPD)

⁴ Drying oils

⁵ Linseed oil

⁶ Tung oil

⁷ Poly(urea formaldehyde) (PUF)

⁸ Polyurea (PU)

چو^۱ و همکاران پوشش‌های اپوکسی‌پلی‌استر خودترمیم‌شونده حاوی 12 درصد وزنی میکروکپسول‌های PUF حاوی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان^۲ (PDMS) (به عنوان عامل ترمیم) و 3 درصد وزنی میکروکپسول‌های پلی‌پورتان^۳ (PU) حاوی کاتالیست‌های DMDNT یا TKAS تهیه کردند. بررسی‌ها نشان داد عمل ترمیم در حضور کاتالیست DMDNT در دمای 50 °C انجام می‌شود در حالی که عمل ترمیم در حضور کاتالیست TKAS در دمای محیط انجام می‌گیرد. بررسی آزمون‌های خوردگی نشان داد در پوشش‌های میکروکپسول‌های PUF حاوی عوامل ترمیم، عمل خوردگی صورت نمی‌گیرد. در این پژوهش از آزمون پاشش نمک^۴ برای بررسی عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی، استفاده شده است. این آزمون روشی معتبر جهت شبیه‌سازی محیط‌های طبیعی خورنده است که میزان مقاومت پوشش را در برابر خوردگی ناشی از محیط‌های مرطوب بررسی می‌کند. اساس این آزمون پاشش قطرات ریز محلول آب نمک و گاهی همراه با مخلوطی از مواد شیمیایی در شرایط ثابت دما و فشار جهت تعیین پایداری قطعات فلزی روکش شده و مطالعه رفتار پوشش از لحاظ وجود تاول، زنگ‌زدگی و خوردگی سطح می‌باشد. شکل 4، پوشش‌های اپوکسی‌پلی-استر شاهد و خودترمیم‌شونده، شمایی از آزمون الکتروشیمیایی و نتایج آن را نشان می‌دهد [35].

صمدزاده^۵ و همکاران، پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول‌های PUF حاوی روغن تانگ^۶ را به منظور بررسی عملکرد ضد خوردگی و حفاظتی این پوشش‌ها از فولاد تهیه کردند. در این پژوهش عمل ترمیم تنها از طریق یک عامل کپسوله‌شونده (روغن تانگ) و بدون نیاز به کاتالیست میسر شد. نتایج نشان داد رهاش عامل ترمیم از میکروکپسول‌های آسیب‌دیده (بدون نیاز به کاتالیست) و پلیمر شدن عامل ترمیم (خشک شدن) در حضور اکسیژن هوا موجب ایجاد خاصیت خودترمیم‌شوندگی و ضد خوردگی در سطح فولاد می‌شود. عملکرد ضد خوردگی پوشش‌های اپوکسی با آزمون شبیه‌سازی محیط خورنده حاوی 3.5 درصد وزنی نمک بررسی شد. شکل 5، پوشش‌های اپوکسی خالص و خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول‌های عامل ترمیم را پس از 10 روز غوطه‌ور شدن در محلول آب نمک را نشان می‌دهد [36].

گارسیا^۷ و همکاران، پوشش‌های خودترمیم‌شونده اپوکسی را با استفاده از میکروکپسول‌های Silyl ester/PUF تهیه کردند. در این پژوهش عامل ترمیم-کننده Silyl ester به عنوان یک ترکیب آلی فعال بدون نیاز به کاتالیست قابلیت انجام عمل ترمیم را در سطح آلایز آلومینیوم از خود نشان داد. این عامل ترمیم در تماس آب یا رطوبت هیدرولیز می‌شود و به دو جزء سیلانول و اولئیک اسید تجزیه می‌شود که این دو جزء به سطح فلز می‌چسبند و یک لایه پلیمری آب‌گریز تشکیل می‌شود که موجب ترمیم آسیب در پوشش می‌شوند [37]. هوانگ^۸ و همکاران، پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول‌های PU حاوی هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات^۹ (HDI) را به منظور بررسی عملکرد خودترمیمی و ضد خوردگی در سطح فولاد، تهیه کردند. بررسی عملکرد خودترمیمی پوشش‌های حاوی 10 درصد وزنی از میکروکپسول‌های HDI/PU نشان داد عامل ترمیم HDI بدون نیاز به کاتالیست یا محرک خارجی قادر به ترمیم و محافظت از سطح آسیب‌دیده فولاد در برابر خوردگی می‌باشد (شکل 6) [28].

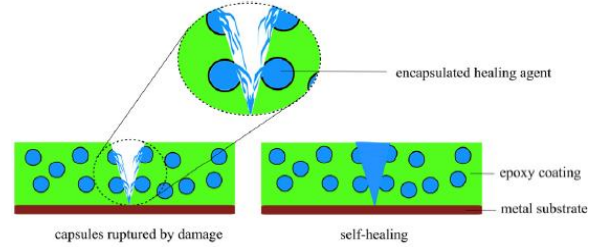


Fig. 2 Self-healing mechanism in anti-corrosion epoxy coatings [34].
شکل 2 سازوکار خودترمیمی در پوشش‌های ضد خوردگی بر پایه رزین اپوکسی [34].

سپس اثر عوامل مؤثر بر اختلاط میکروکپسول‌ها در ماتریس پوشش مانند سرعت اختلاط، ویسکوزیته ماتریس پوشش و زمان اختلاط را بر پایداری مکانیکی میکروکپسول‌ها، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این که رزین اپوکسی دارای ویسکوزیته بالایی می‌باشد و فرآیند اختلاط میکروکپسول‌ها در ماتریس ویسکوز دشوار است از حلال‌های آلی برای رقیق کردن ماتریس اپوکسی استفاده شد. در این پژوهش، رزین اپوکسی با استفاده از مخلوط حلال-های زایلین : بوتانول با نسبت حجمی 4:1، رقیق شده است. آزمون اسپری محلول آب نمک و بررسی تصاویر میکروسکوپی نشان داد پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌های LO/PUF در محلول آب نمک نسبت به پوشش اپوکسی شاهد (فاقد میکروکپسول) دارای خاصیت ضد خوردگی می‌باشند. شکل 3، تصاویر پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده و اپوکسی شاهد (کنترلی) را پس از آزمون اسپری آب نمک در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد [25].



Fig. 3 Self-healing performance of samples after different times of salt spray test [25].

شکل 3 عملکرد خودترمیمی نمونه‌ها پس از زمان‌های مختلف قرار گرفتن در معرض آزمون اسپری آب نمک [25].

⁶ Tung oil

⁷ Garcia

⁸ Huang

⁹ Hexamethylene diisocyanate (HDI)

¹ Cho

² Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)

³ Polyurethane (PU)

⁴ Salt spray

⁵ Samadzadeh

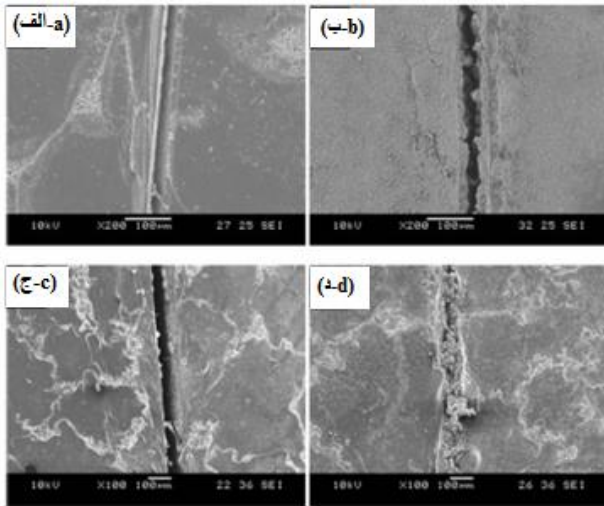


Fig. 6 SEM images of damaged regions before immersing in salt solution: a) control sample, c) self-healing sample, images after 48 h immersing in salt solution: b) control sample, and d) self-healing sample [28].

شکل 6 تصاویر SEM از نواحی آسیب‌دیده قبل از غوطه‌ور کردن در محلول آب نمک: الف) نمونه شاهد، ج) نمونه خودترمیم‌شونده، تصاویر پس از غوطه‌ور شدن در محلول آب نمک بعد از 48 ساعت: ب) نمونه شاهد، د) نمونه خودترمیم‌شونده [28].

و رزین پلی‌آمید از دو طریق واکنش می‌دهد، الف) واکنش پلیمر شدن گروه‌های اپوکسی با گروه‌های آمینی عامل پخت پلی‌آمید، ب) واکنش پلیمر شدن بین گروه‌های اپوکسی در محیط قلیایی [38].

سیوا^۳ و همکاران، کپسول‌های PUF حاوی مخلوط روغن بزرک و بازدارنده (MBT) با گستره توزیع اندازه 70-200 nm با روش پلیمر شدن درجا تهیه کردند. پوشش‌های اپوکسی تهیه شده از 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های حاوی عوامل ترمیم قابلیت ضد خوردگی و خودترمیمی بسیار مناسبی از خود نشان دادند. اندازه‌گیری پتانسیل جریان باز^۴ نشان داد پوشش‌های اپوکسی حاوی میکروکپسول‌های عامل ترمیم در گستره مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد (0.390 V-). در حالی که پتانسیل پوشش اپوکسی شاهد در گستره فعال می‌باشد. نتایج آزمون خوردگی نشان داد پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده قابلیت حفاظت از فولاد را در محیط‌های طبیعی دارند و میزان امپدانس پس از 15 روز در حدود $10^7 \Omega \text{cm}^2$ باقی ماند، در حالی که پوشش‌های اپوکسی شاهد قابلیت حفاظتی خود را از دست دادند (شکل 7) [39].

سابو^۵ و همکاران، پوشش‌های رنگ دو جزئی خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی میکروکپسول‌های PUF حاوی عامل ترمیم‌کننده را تهیه کردند. در این پژوهش از روغن بزرگ به عنوان عامل ترمیم استفاده شد به همراه عامل ترمیم ماده خشک‌کننده^۶ (Co-octoate) و یا بازدارنده خوردگی (ODA) نیز کپسوله شد. با توجه به اینکه خشک شدن روغن بزرگ در حالت عادی 6-7 روز زمان بر می‌باشد، استفاده از عامل خشک‌کننده موجب کاهش زمان خشک شدن به 5 ساعت می‌گردد. از سوی دیگر کپسوله کردن عامل بازدارنده خوردگی موجب افزایش مدت زمان خشک شدن روغن بزرگ می‌گردد، از این رو مقدار بهینه‌ای از عامل خشک‌کننده و بازدارنده خوردگی به همراه روغن بزرگ در کپسول‌ها به کار گرفته شدند.

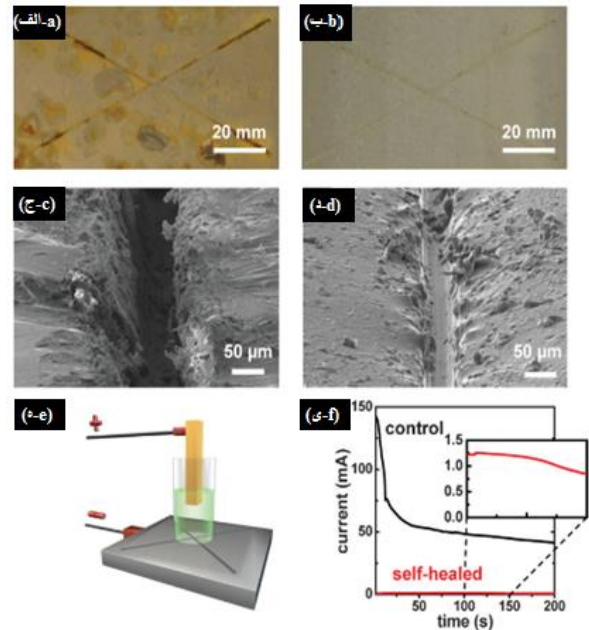


Fig. 4 a) Control sample of epoxy polyester coating, b) epoxy polyester containing healing agent microcapsules, c) SEM image of control sample, d) SEM image of self-healing coating, e) schematic of electrochemical test, and f) current against of time for control and self-healing samples [35].

شکل 4 الف) نمونه پوشش اپوکسی پلی‌استر شاهد، ب) پوشش اپوکسی پلی‌استر حاوی میکروکپسول‌های عوامل ترمیم، ج) تصویر SEM نمونه شاهد، د) تصویر SEM پوشش خودترمیم‌شونده، ه) شمای آزمون الکتروشیمیایی و ی) نمودار جریان در برابر زمان برای پوشش شاهد و پوشش خودترمیم‌شونده [35].

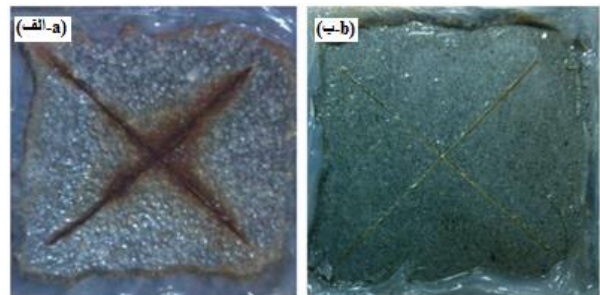


Fig. 5 a) Neat epoxy coating, b) self-healing epoxy coating containing Tung oil microcapsules, after 10 days immersing in 3.5 wt% NaCl solution [36].

شکل 5 الف) پوشش اپوکسی خالص، ب) پوشش اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول‌های روغن تانگ، پس از 10 روز غوطه‌ور شدن در محلول 3.5 wt% NaCl [36].

لیو^۱ و همکاران، پوشش اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی میکروکپسول‌های اپوکسی با پوسته اتیلن‌دی‌آمین^۲ (EDA) را تهیه کردند EDA عامل پخت رزین اپوکسی می‌باشد که به عنوان پوسته به کار گرفته شده است. همچنین اثر جزء وزنی میکروکپسول‌ها بر خاصیت خودترمیمی و ضد خوردگی پوشش‌ها بررسی شد، پوشش‌های حاوی 20 درصد وزنی میکروکپسول بهترین بازده خودترمیمی را از خود نشان دادند. در پوشش‌های آسیب‌دیده رزین اپوکسی رها شده از میکروکپسول‌های شکسته شده در ماتریس قلیایی حاوی اپوکسی

⁴ Open circuit potential (OCP)

⁵ Szabo

⁶ Drier

¹ Liu

² Ethylenediamine (EDA)

³ Siva

صفایی^۲ و همکاران، میکروکپسول‌های PUF حاوی اپوکسی و عامل رقیق-کننده فعال را با متوسط اندازه 2 μm تهیه کردند و پوشش‌های خودترمیم-شونده حاوی 10 درصد وزنی از این میکروکپسول‌ها را به منظور پوشش‌دهی فولاد تهیه کردند (شکل 9). در این مطالعه گزارش شده است رهایش اپوکسی از میکروکپسول‌های شکسته و واکنش آن با عامل پخت اضافی موجود در ماتریس موجب ترمیم ناحیه آسیب‌دیده می‌گردد. پوشش ساخته شده توسط این افراد با روش میزان عبوردهی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد عبوردهی جریان الکتریکی پوشش خودترمیم‌شونده 0 mA می‌باشد. این در حالی است که نمونه اپوکسی شاهد پس از ایجاد خراش و حین آزمون، عبوردهی جریان در آن از 250 mA به 150 mA افت کرده که این مشاهدات قابلیت خودترمیمی در پوشش اپوکسی حاوی میکروکپسول‌ها را اثبات می‌کند (شکل 10) [41].

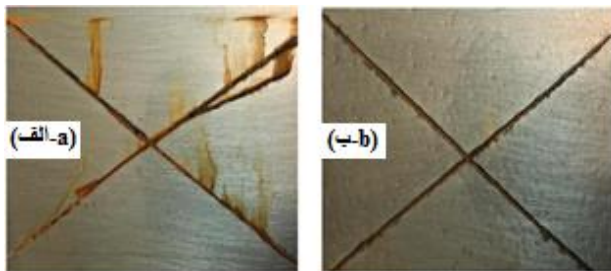


Fig. 9 Optical microscopy images, a) control epoxy coating, b) self-healing epoxy coating containing 10 wt% PUF microcapsules filled with epoxy [41].

شکل 9 تصاویر میکروسکوپ نوری، الف) پوشش اپوکسی شاهد، ب) پوشش اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی 10٪ وزنی میکروکپسول‌های PUF حاوی اپوکسی [41].

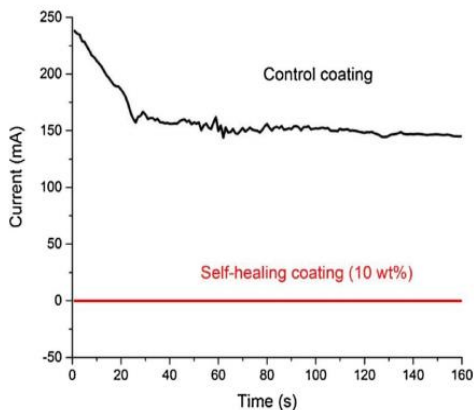


Fig. 10 Current against time for control and self-healing coatings [41].

شکل 10 نمودار جریان عبوری در برابر زمان برای پوشش‌های اپوکسی شاهد و خودترمیم‌شونده [41].

کیان^۳ و همکاران، نانوحامل‌هایی با متوسط اندازه 60-100 nm که دارای هسته نانوذرات SiO₂ می‌باشند و پوسته حاوی لایه‌های پلی‌الکترولیت کیتوسان و پلی‌الکترولیت آلژینات محبوس می‌باشد، با روش ته‌نشست لایه لایه پلی‌الکترولیت تهیه کردند. در بین لایه‌های پلی‌الکترولیت بازدارنده خوردگی (PASP) محبوس شد (شکل 11). مشاهده شد رهایش بازدارنده از نانوحامل‌های تهیه شده موجب حفاظت فولاد در برابر خوردگی می‌شود (شکل 12) [31].

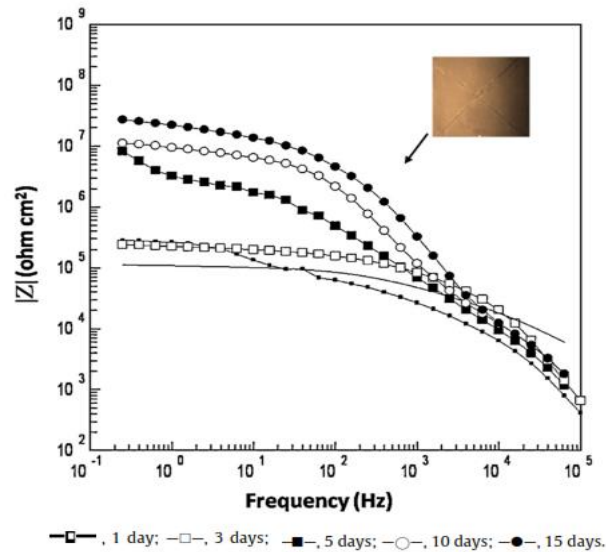


Fig. 7 Impedance changes of damaged region of epoxy coating containing PUF microcapsules on steel in 3 wt% NaCl solution [39].

شکل 7 تغییرات امپدانس ناحیه آسیب‌دیده پوشش‌های اپوکسی حاوی میکروکپسول PUF بر روی سطح فولاد در محلول 3٪ وزنی از NaCl [39].

بررسی نتایج آزمون خوردگی نشان داد روند عملکرد خودترمیمی پوشش‌های تهیه شده حاوی میکروکپسول‌های عامل ترمیم در این پژوهش به صورت زیر می‌باشد: LO(+ODA) < LO(+Co-octoate) < LO(+ODA+Co-octoate) < LO. همان‌طور که گزارش شده است کپسوله کردن مقدار بهینه عامل خشک-کننده و بازدارنده خوردگی به همراه روغن بزرگ در مقایسه با کپسول‌های حاوی روغن بزرگ به طور چشمگیری موجب بهبود عملکرد خودترمیمی می‌شود [40].

الماد^۱ و همکاران، عامل ترمیم‌کننده اپوکسی را در نانولوله‌های TiO₂ و عامل پخت آمینی (عامل پخت عمل ترمیم) را در نانوذرات متخلخل SiO₂ ذخیره کردند و از این عوامل برای تهیه پوشش‌های خودترمیم‌شونده اپوکسی استفاده کردند. مشاهده شد رهایش اپوکسی از نانولوله‌های TiO₂ و عامل آمینی از نانوذرات متخلخل SiO₂ موجب انجام عمل ترمیم در نواحی آسیب‌دیده می‌گردد (شکل 8)، بازده ترمیم در این مطالعه 57 درصد گزارش شده است. در این مطالعه سرعت رهایش عوامل ترمیم در ناحیه آسیب‌دیده کند گزارش شده است [32].

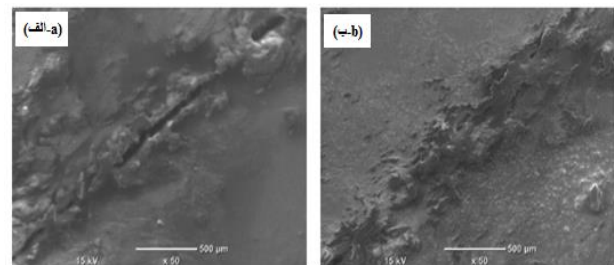


Fig. 8 SEM images of damaged self-healing coating, a) after one day, b) after 5 days [32].

شکل 8 تصاویر SEM پوشش خودترمیم‌شونده آسیب‌دیده، الف) پس از یک روز، ب) پس از 5 روز [32].

¹ Al-maadeed
² Safaei

³ Qian

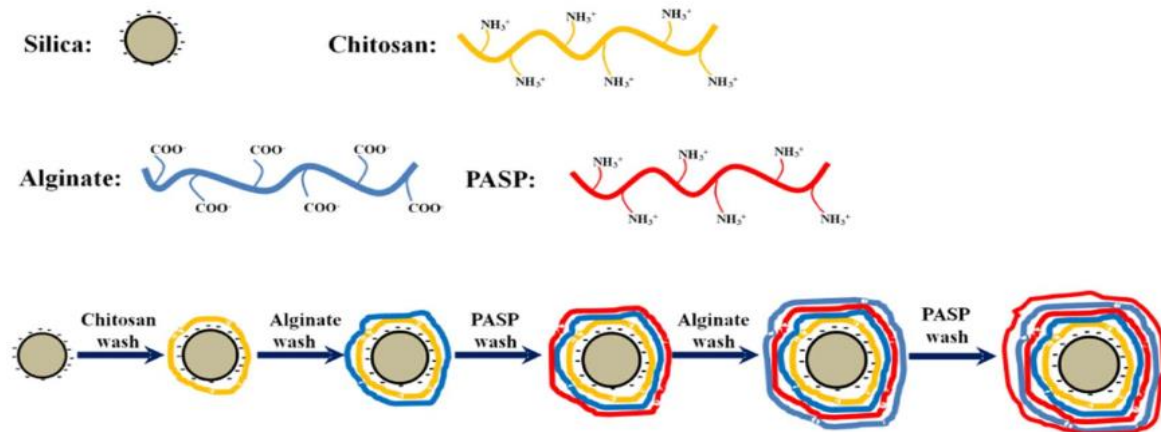


Fig. 11 Preparation of nanocarrier containing corrosion inhibitor using layered polyelectrolyte [31].

شکل 11 تهیه نانوحامل‌های حاوی بازدارنده خوردگی با روش ته نشینی لایه لایه پلی‌الکترولیت [31].

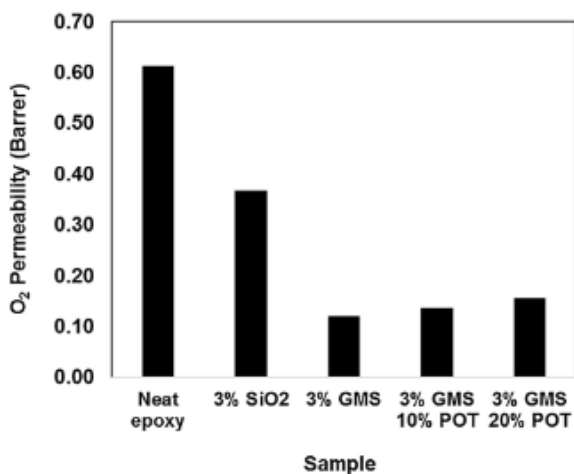


Fig. 13 Permeability of epoxy coatings containing microcapsules and different nanoparticles [42].

شکل 13 نفوذپذیری پوشش اپوکسی حاوی میکروکپسول‌ها و نانوذرات مختلف [42].

ویشار⁵ و همکارانش، پوشش‌های ضد خوردگی اپوکسی برای بهبود عملکرد فولاد در بتن سازه‌ای استفاده کردند. در این مطالعه روغن تانگ به عنوان عامل ترمیم در پوسته PUF کپسوله شد. پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده بر روی سازه‌ها و میلگردهای فولادی اعمال شدند. سپس پوشش‌ها دچار آسیب دیدگی شدند و با استفاده از مخازن هوادهی آب نمک به محیط خورنده وارد شدند. در این آزمون استحکام چسبندگی و اثر ضخامت پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده مورد بررسی قرار گرفت. سه نوع پوشش با ضخامت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند. پوشش‌های نازک فاقد میکروکپسول، پوشش ضخیم فاقد میکروکپسول و پوشش حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول که ترتیب ضخامت پوشش‌ها به صورت زیر گزارش شد:

پوشش ضخیم فاقد میکروکپسول < پوشش حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول < پوشش‌های نازک فاقد میکروکپسول
نتایج آزمون استحکام چسبندگی نشان داد پوشش‌های نازک فاقد میکروکپسول نسبت به دو گروه پوشش دیگر، بیشترین استحکام چسبندگی را دارند. همچنین پوشش‌های اپوکسی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول در

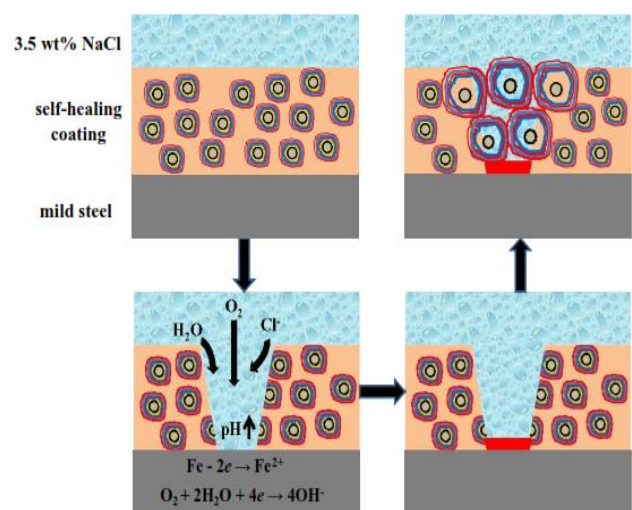


Fig. 12 Suggested mechanism of performance of self-healing coating containing nanocarriers filled with corrosion inhibitors in 3.5 wt% NaCl solution [31].

شکل 12 سازوکار پیشنهادی عملکرد پوشش خودترمیم‌شونده حاوی نانوحامل‌های حاوی بازدارنده خوردگی در محلول 3.5 wt% NaCl [31].

کونگپاراکول¹ و همکاران، پوشش‌های نانو کامپوزیتی اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی نانوذرات سیلیس اصلاح شده با عوامل سیلان‌دار (GPTMS) و میکروکپسول‌های PUF حاوی عوامل ترمیم را تهیه کردند. در این مطالعه از ترکیباتی نظیر پرفلوروآکتیل تری اتوکسی سیلان² (POT) و دو عامل آمینی اتانول آمین³ (EA) و دی اتانول آمین⁴ (DEA) به عنوان عوامل ترمیم استفاده شد. پوشش‌های اپوکسی حاوی 10 درصد وزنی از میکروکپسول‌های POT و 3 درصد وزنی نانوذرات سیلیس اصلاح شده با GMS بهترین خاصیت ضد خوردگی را از خود نشان دادند. بررسی عملکرد خوردگی در الکترولیت حاوی 5 درصد وزنی از NaCl به مدت 96 ساعت انجام شد. در این مطالعه گزارش شده است حضور میکروکپسول‌های POT و نانوذرات سیلیس اصلاح شده با GMS موجب کاهش نفوذپذیری پوشش نسبت به اکسیژن می‌گردد (شکل 13) [42].

⁴ Diethanolamine (DEA)

⁵ Weishaar

¹ Kongparakul

² Perfluorooctyl triethoxysilane (POT)

³ Ethanolamine (ETA)

از مقاومت پوشش‌های اپوکسی خالص است. همچنین آزمون اسپری نمک، عملکرد ضد خوردگی خوب پوشش‌های خودترمیم‌شونده اپوکسی را تأیید کرد. شکل 16، عملکرد ترمیم پوشش‌های اپوکسی خالص و پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی 5 درصد میکروکپسول را طی مدت 30 روز نشان می‌دهد [46].

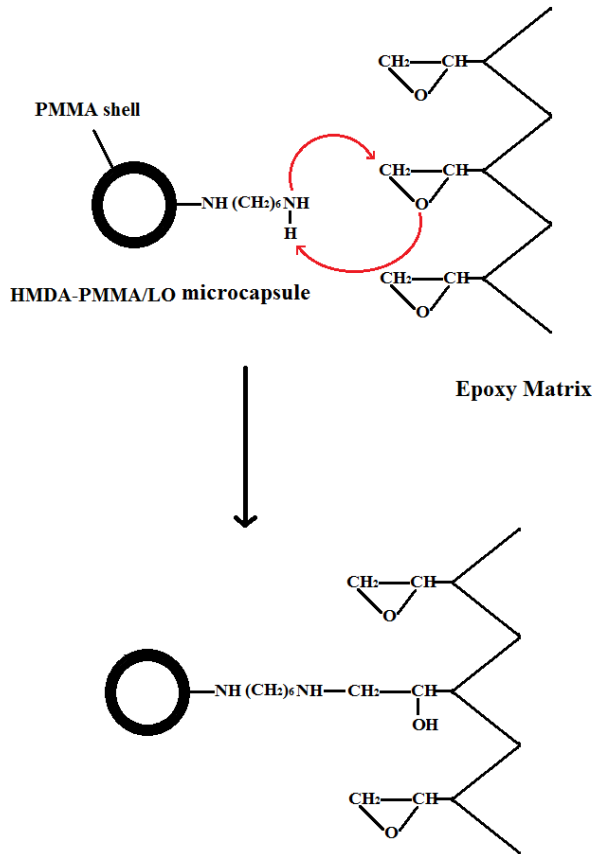


Fig. 14 Chemical modification of PMMA microcapsule surface with HMDA [45].

شکل 14 اصلاح شیمیایی سطح میکروکپسول‌های PMMA با HMDA [45].

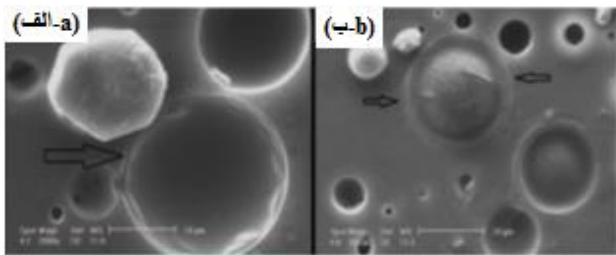


Fig. 15 SEM images of interfacial adhesion between surface of PMMA microcapsule containing Linseed oil: a) before and b) after chemical modification with HMDA [45].

شکل 15 تصاویر SEM از چسبندگی بین سطحی میکروکپسول‌های PMMA حاوی روغن بزرگ: (الف) قبل و (ب) بعد از اصلاح شیمیایی سطح با HMDA [45].

مقایسه با پوشش‌های ضخیم حاوی 0 درصد وزنی میکروکپسول، استحکام چسبندگی مشابهی نشان دادند. در پوشش‌های خودترمیم‌شونده حضور میکروکپسول‌ها به عنوان نقص در فصل مشترک پوشش و فلز عمل می‌کند، از این رو استحکام چسبندگی نسبت به پوشش‌های نازک کاهش می‌یابد. همچنین نتایج آزمون‌های خوردگی نشان داد پوشش‌های اپوکسی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول در مقایسه با پوشش‌های فاقد میکروکپسول، مقاومت بهتری نسبت به خوردگی از خود نشان می‌دهند. نتایج آزمون خوردگی نشان داد آرماتورهای فولادی با پوشش خودترمیم‌شونده تعبیه شده در بتن، بیشتر از نمونه‌های فولادی با پوشش معمولی، در محیط خورنده دوام می‌آورند [43].¹ و همکارانش، پوشش‌های ضد خوردگی خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی را با استفاده از میکروکپسول‌های دو دیواره پلی‌اوره حاوی هگزامتیلن دی‌آمین به عنوان عامل ترمیم، تهیه کردند. ساختار میکروکپسول‌های عامل ترمیم از سه بخش هگزامتیلن دی‌آمین (HMDA) به عنوان هسته، پلی‌اوره به عنوان پوسته داخلی و پیش‌پلیمر ساخته شده ایزوسیانات و پلی‌اترآمین به عنوان پوسته خارجی، تشکیل شد. در این فرآیند دیواره پلی‌اوره از طریق پلیمریزاسیون بین سطحی در فصل مشترک هگزامتیلن دی‌آمین (هسته) و پیش‌پلیمر بر پایه دی‌ایزوسیانات، تشکیل شد. نتایج مطالعات طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌های 2 و 5 درصد وزنی میکروکپسول پس از غوطه‌ور شدن به مدت 144 ساعت در آب دریا، می‌توانند به ترتیب با بازده ترمیم 61.61 و 45.99 درصد از خوردگی فلز جلوگیری کنند [44].

نوارچیان² و همکارانش، پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده را با استفاده از میکروکپسول‌های PMMA حاوی روغن بزرگ به عنوان عامل ترمیم را تهیه کردند. به منظور بهبود برهمکنش‌های بین سطحی پوسته میکروکپسول‌ها و ماتریس اپوکسی، سطح میکروکپسول‌ها با استفاده از عامل آمینی هگزامتیلن دی‌آمین (HMDA) به صورت شیمیایی اصلاح شد. شکل 14، اصلاح شیمیایی سطح میکروکپسول‌های PMMA با HMDA را نشان می‌دهد. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکترونیکی نشان داد پوشش‌های اپوکسی حاوی میکروکپسول‌های PMMA اصلاح شده با HMDA نسبت به پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌های PMMA اصلاح نشده، عملکرد خودترمیمی بهتری دارند. اصلاح شیمیایی سطح میکروکپسول‌های PMMA باعث افزایش چسبندگی سطح میکروکپسول‌ها به ماتریس اپوکسی می‌گردد، از این رو شکست مؤثر میکروکپسول‌ها در محل آسیب‌دیدگی موجب افزایش عملکرد خودترمیمی می‌شود. شکل 15، تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی پوشش‌های اپوکسی حاوی میکروکپسول‌های PMMA اصلاح نشده (الف) و میکروکپسول‌های PMMA اصلاح شده با HMDA (ب) را نشان می‌دهد [45].

لی³ و همکارانش، میکروکپسول‌های PUF حاوی روغن تانگ را با روش پلیمریزاسیون درجا تهیه کردند. میانگین قطر میکروکپسول‌های به دست آمده 8.5 میکرومتر گزارش شده است. نتایج آزمون TGA نشان داد محتوی هسته میکروکپسول‌های PUF حدود 33 درصد می‌باشد. پوشش‌های خودترمیم‌شونده با افزودن 5 درصد وزنی میکروکپسول‌های PUF به رزین اپوکسی تهیه شدند و سپس روی بستر آلیاژ آلومینیوم AA2024 پوشش‌دهی شدند. بررسی پوشش‌های اپوکسی با روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد پوشش‌های خودترمیم‌شونده مقاومتی بیش از $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهند. این میزان مقاومت در برابر خوردگی، حدود $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ بالاتر

³ Li

¹ Ma
² Navarchian

شلمپر¹ و همکارانش، پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده را با استفاده از ترکیبات آمینی مختلف به عنوان عوامل ترمیم تهیه کردند. در این مطالعه میکروکپسول‌های PUF حاوی تترایاتیلن تترآمین² (TETA)، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان آمین دار³ (PDMS-a) و ترکیب پلی‌امید/پلی‌آمین را جداگانه تهیه کردند. پوشش‌های اپوکسی حاوی 2.5، 5، 10 و 15 درصد وزنی میکروکپسول‌های PUF تهیه شدند. آزمون‌های اسپری نمک نشان داد که پوشش‌های حاوی PDMS-a و PDMS-a/TETA حفاظت بهتری از بستر فلزی داشتند. همچنین مشاهده شد که عملکرد محافظتی پوشش از بستر فلزی تحت تأثیر افزایش کسر وزنی میکروکپسول‌ها و دمای پخت قرار می‌گیرد. به طور کلی افزودن 15 درصد میکروکپسول با پخت در دمای 60 °C، اثر حفاظتی بهتری را نشان داد. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد پوشش‌های حاوی PDMS-a و PDMS-a/TETA مقادیر بالاتری از مدول امپدانس را نسبت به پوشش‌های بدون میکروکپسول، از خود نشان می‌دهند. بررسی‌ها نشان داد عرض شکاف در آسیب‌های ایجاد شده در پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده با عامل ترمیم PDMS-a کاهش می‌یابد [47]. در ادامه پژوهش‌های انجام شده در زمینه تهیه پوشش‌های ضد خوردگی خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی به طور خلاصه در جدول 1، ارائه شده است [25-57].

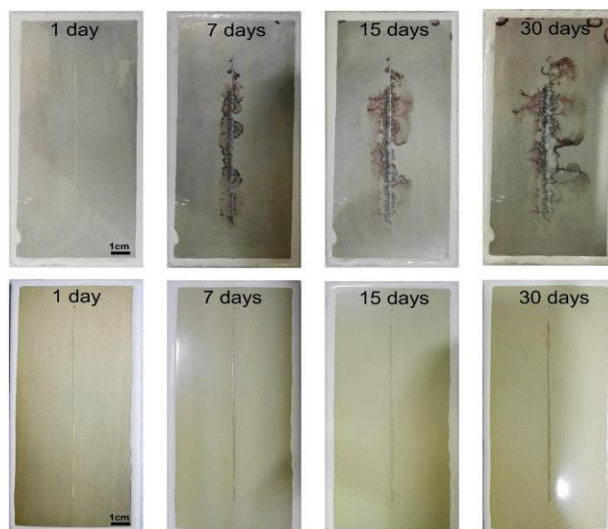


Fig. 16 Optical microscopy images of self-healing performance of neat epoxy coatings (up) and self-healing epoxy coatings (down) after salt spray test after 30 days [46].

شکل 16 تصاویر میکروسکوپ نوری از عملکرد ترمیم پوشش‌های اپوکسی خالص (بالا) و پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده (پایین) پس از انجام آزمون اسپری نمک طی مدت 30 روز [46].

جدول 1 خلاصه پژوهش‌های انجام شده در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی.

Table 1 Summary of studies on self-healing epoxy coatings

محقق (سال)	جنس زمینه پوشش	عامل ترمیم	جنس پوسته	فلز بستر	روش ارزیابی خوردگی	خلاصه نتایج به دست آمده
Suryanarayana (2008) [25]	Epoxy resin	LO (+red dye)	PUF	MS	Salt spray, OM	میکروکپسول‌های LO/PUF با گستره اندازه 1-100 μm با ضخامت دیواره 200 nm با محتوی هسته 80 درصد تهیه شدند. روغن بزرگ و رنگ قرمز در پوسته PUF کپسوله شدند. به منظور سهولت پخش میکروکپسول‌ها در ماتریس پوشش، رزین اپوکسی با استفاده از حلال‌های آلی با نسبت مشخص رقیق شد (رقیق کردن رزین اپوکسی با استفاده از مخلوط حلال‌های زایلن : بوتانول با نسبت حجمی 1:4). اثر عوامل مؤثر بر اختلاط میکروکپسول‌های در ماتریس پوشش مانند سرعت اختلاط، ویسکوزیته ماتریس و زمان اختلاط، بر پایداری مکانیکی میکروکپسول‌ها بررسی شد. خاصیت ضد خوردگی در پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌های LO/PUF در محلول آب نمک نسب به پوشش کنترلی (فاقد میکروکپسول) گزارش شد.
Cho (2009) [35]	Epoxy polyester	/PDMS DMDNT & TKAS (catalyst)	PUF		Electrochemical evaluation, OM	خاصیت خودترمیمی دو نوع پوشش بر پایه اپوکسی-پلی‌استر با استفاده از 12 درصد وزنی میکروکپسول PUF حاوی پلی‌دی-متیل سیلوکسان (PDMS) و 3 درصد وزنی کپسول‌های PU حاوی کاتالیست‌های DMDNT و TKAS بررسی شد. مشاهده شد کاتالیست DMDNT برای انجام عمل ترمیم به دمای 50 درجه سانتی‌گراد نیاز دارد، در حالی که کاتالیست TKAS عمل ترمیم را در دمای محیط انجام می‌دهد. بهبود دهنده چسبندگی در ماتریس پوشش به میزان 3 درصد وزنی methylacryloxy propyl triethoxy silane (Geles) به کار گرفته شد. در پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌های عوامل ترمیم هیچ گونه خوردگی مشاهده نشد.

³ Aminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS-a)

¹ Shlemper

² Triethylenetetramine (TETA)

محقق (سال)	جنس زمینه پوشش	عامل ترمیم	جنس پوسته	فلز بستر	روش ارزیابی خوردگی	خلاصه نتایج به دست آمده
Samadzadeh (2011) [36]	Epoxy resin	TO	PUF	C-steel	EIS	پوشش‌های خودترمیم‌شونده با خواص ضد خوردگی با استفاده از میکروکپسول‌های حاوی روغن تانگ بدون نیاز به کاتالیست تهیه شدند.
Garcia (2011) [37]	Epoxy 828 + Ancamine 2500	Octyldimethyl-Silyloleate (Silyl ester)	PUF	AA 2024T3	EIS, SVET	پوشش‌های خودترمیم‌شونده بر پایه جاسازی کپسول‌های حاوی Silyl ester (تهیه شده با روش پلیمر شدن درجا) و بدون نیاز به کاتالیست یا عامل پخت (wt) 17 میکروکپسول‌های (silyl ester/PUF) تهیه شدند. Silyl ester در تماس آب یا رطوبت هیدرولیز می‌شود و به دو جزء سیلانول و اولئیک اسید تجزیه می‌شود که این دو جزء به سطح فلز می‌چسبند و یک لایه پلیمری آب‌گریز تشکیل می‌شود که موجب ترمیم و ایجاد خاصیت ضد خوردگی می‌شود.
Huang (2011) [28]	Epoxy resin (Epolam 5015/5014)	Hexamethylene diisocyanate (HDI)	PU	Steel	SEM, OM	میکروکپسول‌های حاوی HDI با روش پلیمر شدن بین سطحی با متوسط قطر 5-350 میکرومتر و ضخامت پوسته 1-15 میکرومتر تهیه شدند. در پوشش‌های اپوکسی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های HDI/PU، انجام عمل ترمیم در حضور یک جز عامل کپسوله شده و بدون نیاز به حضور کاتالیست و محرک خارجی انجام می‌شود.
Huang (2012) [48]	Epoxy resin (Epolam 5015/5014)	POTS	PUF	CS	OM, EDX, SEM, Electrochemical evaluation using a three-electrode electrochemical cell	پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های POTS/PUF تهیه شدند. رهایش عامل ترمیم سیلانی از میکروکپسول‌ها در نواحی آسیب دیده و هیدرولیز این عامل موجب ایجاد ترکیب سیلانولی می‌گردد که تشکیل پیوندهای عرضی بین عوامل سیلانولی لایه پلیمری حفاظت کننده و ترمیم‌کننده در نواحی آسیب‌دیده تشکیل می‌دهد. عامل ترمیم POTS می‌تواند بدون نیاز به محرک خارجی مانند نور، حرارت و کاتالیست عمل ترمیم را انجام دهد. (از نظر اقتصادی مقرون به صرفه).
Pilbath (2012) [49]	Epoxy primer	LO	PUF	Steel	EIS, SECM	پوشش‌های خودترمیم‌شونده ضد خوردگی بر پایه روش جاسازی کپسول‌های LO/PUF در ماتریس اپوکسی تهیه شدند. خاصیت خودترمیمی و ضد خوردگی مناسب با به کارگیری LO به عنوان عامل ترمیم مشاهده شد.
Hatami-Boura (2012) [50]	Epoxy resin	LO	PUF	CS	EIS, Visual inspection	پوشش‌های خودترمیم‌شونده حاوی 5, 10, 15 و 20 wt% از میکرو- و نانوکپسول‌های حاوی LO تهیه شدند. پوشش‌های حاوی نانوکپسول‌ها خاصیت ضد خوردگی بهتر را در طول مدت کوتاه‌تر

محقق (سال)	جنس زمینه پوشش	عامل ترمیم	جنس پوسته	فلز بستر	روش ارزیابی خوردگی	خلاصه نتایج به دست آمده
						نسبت به پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌ها از خود نشان دادند. پوشش‌های خودترمیم‌شونده حاوی 15 wt% از میکروکپسول‌های حاوی LO بالاترین قابلیت مقاومت در برابر خوردگی را از خود نشان دادند.
Liu (2012) [38]	DGEBA, 203# polyamide resin (diethylenetriamine condensate, 180–220 mg KOH/g)	DGEBA	EDA	CS	EIS, SEM	EDA که عامل پخت رزین اپوکسی ماتریس پوشش می‌باشد، به عنوان پوسته کپسول بکار گرفته شد. پوشش‌های حاوی 20 درصد وزنی میکروکپسول‌های اپوکسی بهترین بازده ترمیم را پس از 4 ساعت از خود نشان دادند. رزین اپوکسی رها شده از میکروکپسول‌های آسیب دیده در ماتریس قلیایی حاوی اپوکسی و رزین پلی‌آمید از دو طریق واکنش می‌دهد: واکنش پلیمر شدن گروه‌های اپوکسی با گروه‌های آمینی و نیز واکنش پلیمر شدن بین گروه‌های اپوکسی در محیط قلیایی.
Huang (2013) [51]	Epoxy resin	HDI	Polyurethane	Metal	EIS, Salt spray	اثر متوسط اندازه، نسبت وزنی میکروکپسول‌ها و ضخامت پوشش بر عملکرد ضد خوردگی آن‌ها با آزمون اسپری نمک بررسی شد. پوشش‌ها با محتوی میکروکپسول 10 درصد وزنی بهترین عملکرد ضد خوردگی را نشان دادند. سینتیک خودترمیم‌شوندگی پوشش با آزمون EIS بررسی شد.
Luo (2013) [52]	DGEBA NGDE Jeffamine D230	3-caprolactone fiber	PCL	Steel	Linear Sweep Voltammetry	پوشش‌های حافظه‌دار شکلی خودترمیم‌شونده (SMASH) اپوکسی از طریق الکتروسیسی الیاف PCL در سطح فولاد به صورت رندم و سپس پوشش دهی با رزین اپوکسی تهیه شدند. خودترمیمی از طریق حرارت دادن پوشش آسیب‌دیده تا دمایی بالاتر از دمای مایع شدن الیاف (در این مورد دمای ذوب) و نزدیک دمای انتقال شیشه‌ای ماتریس انجام می‌گیرد. دو پدیده به طور هم‌زمان و خودبخودی رخ می‌دهد: 1- بازیابی شکل ماتریس از طریق رها شدن انرژی تنش در ناحیه پلاستیک و بسته شدن ترک با نزدیک شدن سطوح ترک به همدیگر 2- ذوب شدن و جاری شدن ناحیه گرماسخت برای بستن ترک در این پوشش‌ها بسته شدن ترک موجب کاهش عامل ترمیم مورد نیاز می‌گردد و امکان ترمیم ترک‌های بزرگ و حفرات فراهم می‌شود.

محقق (سال)	جنس زمینه پوشش	عامل ترمیم	جنس پوسته	فلز بستر	روش ارزیابی خوردگی	خلاصه نتایج به دست آمده
Behzadnasab (2014) [53]	Epoxy resin	LO	PUF	MS	EIS, OM, Salt spray	پوشش‌های خودترمیم‌شونده با 1، 2، 3.5 و 10 wt٪ میکروکپسول‌های روغن بزرگ تهیه شد. افزایش خاصیت خودترمیم‌شوندگی و کاهش استحکام مکانیکی با افزایش درصد وزنی میکروکپسول‌ها مشاهده شد. خاصیت خودترمیمی و استحکام کششی بهینه برای پوشش حاوی 5 درصد وزنی میکروکپسول با متوسط قطر 53 میکرومتر مشاهده شد.
Siva (2015) [39]	Epoxy resin	&LO MBT (5:1)	PUF	Steel	EIS, SVET	میکروکپسول‌های حاوی روغن بزرگ و بازدارنده خوردگی (MBT) با نسبت 5 به 1 در پوسته PUF با روش پلیمر شدن درجا تهیه شدند. طیف FTIR پوشش‌های آسیب‌دیده حاوی 10 درصد وزنی از میکروکپسول‌های حاوی LO/MBT نشان داد در نواحی ترمیم‌شده عامل ترمیم در اثر اکسیداسیون با اکسیژن هوا ترک را ترمیم می‌کند.
Szabó (2015) [40]	Dual function paint	LO (with or without Co-octaote/ODA)	PUF	MS	EIS	میکروکپسول‌های حاوی LO به همراه ماده خشک‌کننده Co-octaote و یا بازدارنده خوردگی ODA انجام شد. خشک شدن LO در حالت عادی به 6-7 روز زمان نیاز دارد، در حالی که حضور ماده خشک‌کننده این زمان را به 5 ساعت کاهش می‌دهد. برای کاهش زمان خشک شدن مقدار بهینه‌ای از عامل خشک‌کننده و بازدارنده خوردگی به کار گرفته شد. بررسی آزمون EIS و خشک‌شوندگی نشان داد، عملکرد خودترمیمی کپسول‌ها در پوشش به صورت زیر است: $LO(+ODA+Co-octaote) < LO(+Co-octaote) < LO(+ODA) < LO$
Yi (2016) [54]	Epoxy resin	Epoxy (E51) TEPA	Polyurea	Metal	brine-submersion corrosion-accelerating	میکروکپسول‌های پلی‌اوره حاوی اپوکسی و آمین با محتوی هسته 90 درصد با روش پلیمریزاسیون بین‌سطحی تهیه شدند. پوشش‌های اپوکسی با ضخامت 500 میکرومتر حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول اپوکسی و 5 درصد میکروکپسول آمین، تهیه شدند.
Al-Maadeed (2016) [32]	Epoxy resin	Epoxy	TiO ₂ nanotubes	CS	EIS, SEM	رهایش اپوکسی از نانولوله‌های TiO ₂ به کندی صورت گرفته و در تماس بودن آن با آمین رها شده از ذرات سیلیکا متخلخل موجب انجام عمل ترمیم در نواحی خراشیده شد. خواص ضد خوردگی پس از 5 روز به میزان 90 درصد بازیابی شد.

محقق (سال)	جنس زمینه پوشش	عامل ترمیم	جنس پوسته	فلز بستر	روش ارزیابی خوردگی	خلاصه نتایج به دست آمده
Chen (2017) [55]	Epoxy resin	TO	PUF	Steel-reinforced cement	Accelerated Corrosion Testing	پوشش‌های حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول حاوی روغن تانگ تهیه شدند. در آزمون خوردگی مدت زمان شکست پوشش خودترمیم‌شونده سه مرتبه کمتر از پوشش معمولی می‌باشد. پس از 150 روز از آزمون خوردگی حدود 83 درصد از پوشش خودترمیم‌شونده دچار خوردگی نشده بود.
Lang (2017) [56]	Epoxy resin	LO	PUF	Steel	SEM	اثر پارامترهایی نظیر جرم مولکولی PVA، سرعت اختلاط و دمای واکنش بر خواص میکروکپسول‌های حاوی روغن بزرگ بررسی شد. پوشش‌های حاوی میکروکپسول‌های روغن بزرگ خاصیت خودترمیم‌بسیار خوبی نسبت به پوشش‌های اپوکسی شاهد از خود نشان دادند.
Safaei (2017) [41]	Epoxy resin	Epoxy (EPL 1012 ^R)	PUF	Steel	EIS, Salt spray	میکروکپسول‌های حاوی اپوکسی رقیق شده با عامل رقیق‌کننده فعال با متوسط قطر حدود 2 میکرومتر تهیه شدند. پوشش‌های ضد خوردگی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول حاوی اپوکسی تهیه شد. واکنش بین اپوکسی رها شده از میکروکپسول‌ها و هاردنر موجود در ماتریس پوشش موجب فراهم شدن خاصیت خودترمیم و ضد خوردگی در محل‌های آسیب‌دیده می‌گردد.
Qian (2017) [31]	Epoxy resin	PASP	SiO ₂	Q235MS	EIS, Salt spray, SEVT	نانوحامل‌هایی با متوسط اندازه 60-100 نانومتر با هسته نانوذرات SiO ₂ و پوسته پلی-الکترولیت کیتوسان و الیژینات تهیه شد. بازدارنده PASP در بین لایه‌های پوسته محبوس شد، تهیه نانوحامل‌ها با روش ته نشست لایه لایه پلی‌الکترولیت انجام شد. رهایش بازدارنده PASP در سطح آسیب‌دیده موجب حفاظت فولاد در برابر خوردگی می‌شود.
Li (2017) [57]	Epoxy resin	TO	PSF	Metal	EIS	میکروکپسول‌های حاوی روغن تانگ با پوسته PSF با متوسط اندازه 130 میکرومتر با روش تبخیر حلال تهیه شدند. بررسی خواص خودترمیمی و خودروان-کنندگی پوشش‌های تهیه شده به ترتیب با آزمون‌های خوردگی و تریبولوژی نشان داد پوشش حاوی 10 درصد وزنی دارای خواص بهینه می‌باشند. میکروکپسول‌ها عملکرد ضد خوردگی بسیار عالی از خود نشان دادند که این امر به دلیل تشکیل لایه پلیمری پیوند عرضی شده بعد از رهایش روغن تانگ از میکروکپسول‌های شکسته شده می‌باشد.

محقق (سال)	جنس زمینه پوشش	عامل ترمیم	جنس پوسته	فلز بستر	روش ارزیابی خوردگی	خلاصه نتایج به دست آمده
Kongparakul (2017) [42]	Epoxy resin	POT ETA DEA	PUF	Steel	Cyclic ,voltammetry salt spray, Visual inspection	نانوکامپوزیت پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی نانوذرات سیلیس اصلاح شده با عوامل GPTMS و APTES و میکروکپسول‌های حاوی عوامل ترمیم تهیه شدند. پوشش‌های اپوکسی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های POT و 3 درصد وزنی نانوذرات سیلیس اصلاح شده با GMS، بهترین خاصیت ضد خوردگی را از خود نشان دادند (بررسی عملکرد خوردگی در الکترولیت حاوی 5 درصد وزنی NaCl به مدت 96 ساعت). حضور میکروکپسول‌های POT و نانوذرات سیلیس اصلاح شده با GMS موجب کاهش نفوذپذیری پوشش نسبت به اکسیژن می‌گردد.
Weishaar (2018) [43]	Epoxy resin	TO	PUF	Steel	Salt spray	اثر ضخامت پوشش بر استحکام چسبندگی و مقاومت خوردگی پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پوشش‌های اپوکسی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول PUF حاوی روغن تانگ در مقایسه با پوشش‌های اپوکسی نازک حاوی 0 درصد وزنی، مقاومت بهتری نسبت به خوردگی از خود نشان می‌دهند. پوشش‌های اپوکسی حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول نسبت به پوشش‌های ضخیم حاوی 0 درصد وزنی میکروکپسول، استحکام چسبندگی مشابهی داشتند. نتایج آزمون خوردگی نشان داد آرماتورهاى فولادى با پوشش خودترمیم‌شونده تعبیه شده در بتن، بیشتر از نمونه‌های فولادی با پوشش معمولی، در برابر محیط خوردنده دوام می‌آورند.
Ma (2019) [44]	Epoxy resin	HMDA	Polyurea	Metal	EIS	پوشش‌های اپوکسی حاوی میکروکپسول‌های دو دیواره پلی‌اوره پر شده با هگزامتیلن دی‌آمین به عنوان عمل ترمیم تهیه شدند. بازده ترمیم 61.61 و 45.99 درصد را برای پوشش‌های حاوی 2 و 5 درصد وزنی میکروکپسول نشان داد.
Navarchian (2019) [45]	Epoxy resin	LO	PMMA	Steel	EIS	پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی 10 درصد وزنی میکروکپسول‌های PMMA اصلاح شده با HMDA تهیه شد. اصلاح شیمیایی سطح میکروکپسول‌ها موجب بهبود چسبندگی بین سطحی میکروکپسول‌ها با ماتریس اپوکسی می‌گردد، از این رو عملکرد خودترمیمی افزایش می‌یابد.
Li (2021) [46]	Epoxy resin	TO	PUF	AA2024 alloy	EIS Salt spray	میکروکپسول‌های PUF حاوی روغن تانگ با میانگین قطر 8.5 میکرومتر تهیه شدند. نتایج

محقق (سال)	جنس زمینه پوشش	عامل ترمیم	جنس پوسته	فلز بستر	روش ارزیابی خوردگی	خلاصه نتایج به دست آمده
Schlemper (2021) [47]	Epoxy resin	TETA PDMS-a	PUF	Steel	EIS Salt spray	<p>آزمون TGA نشان داد محتوی هسته میکروکپسول‌های PUF حدود 33 درصد می‌باشد.</p> <p>پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده حاوی 5 درصد وزنی میکروکپسول‌های PUF مقاومتی بیش از $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهند. این میزان مقاومت در برابر خوردگی، حدود $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ بالاتر از مقاومت پوشش‌های اپوکسی خالص است.</p>
						<p>پوشش‌های اپوکسی خودترمیم‌شونده را با استفاده از ترکیبات آمینی مختلف به عنوان عوامل ترمیم تهیه کردند.</p> <p>پوشش‌های اپوکسی حاوی 2.5، 5، 10 و 15 wt% میکروکپسول‌های PUF تهیه شدند. آزمون‌های اسپری نمک نشان داد که پوشش‌های حاوی PDMS-a و PDMS- TETA/a حفاظت بهتری از بستر فلزی داشتند.</p> <p>مشاهده شد که عملکرد حافظتی پوشش از بستر فلزی تحت تأثیر افزایش کسر وزنی میکروکپسول‌ها و دمای پخت قرار می‌گیرد. به طور کلی افزودن 15 درصد میکروکپسول با پخت در دمای 60°C، اثر حفاظتی بهتری را نشان داد.</p>

6- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

یکی از پرکاربردترین روش‌های حفاظت از فلزات در مقابل فرآیند خوردگی، پوشش‌دهی سطح تجهیزات فلزی با پلیمرها می‌باشد. پوشش‌های اپوکسی به دلیل ویژگی‌ها و مزایای منحصر به فردی که دارند در صنایع تولید پوشش به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد آسیب‌هایی از نوع میکروترک موجب افت خواص و کارایی پوشش‌های اپوکسی در کاربردهای ساختاری این ترکیبات می‌شود. به همین منظور ایجاد خاصیت خودترمیمی به طور خودکار و بدون مداخله بشر موجب افزایش طول عمر و کارایی این پوشش‌ها در محیط‌های در معرض خوردگی می‌شود. بررسی مطالعات انجام شده در زمینه‌ی پوشش‌های خودترمیم‌شونده نشان می‌دهد جاسازی میکروکپسول‌های پلیمری یا معدنی حاوی عوامل ترمیم علاوه بر ایجاد خاصیت خودترمیمی موجب افزایش مقاومت این پوشش‌ها در مقابل نفوذ عوامل خورنده به سطح فلز می‌شوند و از این رو خاصیت ضد خوردگی پوشش‌های خودترمیم‌شونده نسبت به پوشش‌های معمولی افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد توسعه پوشش‌های هوشمند خودترمیم‌شونده بر پایه رزین اپوکسی با افزایش طول عمر و کاهش هزینه‌های ترمیم پوشش‌های آسیب‌دیده، می‌تواند گامی هرچند کوچک در مسیر توسعه حفاظت از فلزات در کاربردهای ساختاری این مواد بردارد.

7- Abbreviation:

Aluminum alloy (AA), Aminated-polydimethylsiloxane (PDMS-a), Corrosion inhibitor (CI), Carbon steel (CS), Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Layer-by-layer deposition (LbL), Layered double hydroxide (LDH), Mild steel (MS), Optical microscope (OM), Phenol-formaldehyde (PF), Polyurethane (PU), Scanning electrochemical microscope (SECM), Scanning electron microscope (SEM), Scanning ion-selective electrode technique (SIET), Urea-formaldehyde (UF), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Si [OS_n(n-C₄H₉)₂OOCCH₃]₄ (TKAS), Dimethyldineodecanoate (DMDNT), Hexamethylene diisocyanate (HDI), Hexamethylene diamine (HMDA), Poly(ϵ -caprolactone) (PCL), Polysulfone (PSF), tetraethylenepentamine (TEPA), (3-glycidioxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS), Perfluorooctyl triethoxysilane (POT), ethanolamine (ETA), and diethanolamine (DEA), GPTMS-modified silica (GMS), Ethyl phenylacetate (EPA), ethylenediamine (EDA), Poly methacrylic acid (PMAA), Poly N-isopropylacrylamide (PNIPAM), poly(ethylene glycol) methacrylate (PPEGMA), Linseed oil (LO), Cobalt octoate (Co-octoate), octadecylamine (ODA), mercaptobenzothiazole (MBT), Ethylenediamine (EDA), Tung oil (TO), Triethylene tetramine (TETA), Perfluorooctyl triethoxysilane (POTS), Superabsorbent Polymers (SAP), methacryloxypropyl-terminated polydimethylsiloxane (MAT-PDMS).

8-مراجع

- [21] Wang, H., & Zhou, Q., "Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 118, pp. 108-115, 2018.
- [22] Li, H., Cui, Y., Li, Z., Zhu, Y., & Wang, H., "Fabrication of microcapsules containing dual-functional tung oil and properties suitable for self-healing and self-lubricating coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 115, pp. 164-171, 2018.
- [23] Blaiszik, B. J., Sottos, N. R., & White, S. R., "Nanocapsules for self-healing materials" *Composites Science and Technology*, Vol. 68, No. 3-4, pp.978-986, 2008.
- [24] Hasanzadeh, M., Shahidi, M., & Kazemipour, M., "Application of EIS and EN techniques to investigate the self-healing ability of coatings based on microcapsules filled with linseed oil and CeO₂ nanoparticles", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 80, pp. 106-119, 2015.
- [25] Suryanarayana, C., Rao, K. C., & Kumar, D., "Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings", *Progress in organic coatings*, Vol. 63, No. 1, pp. 72-78, 2008.
- [26] Tatiya, P. D., Hedaoo, R. K., Mahuliker, P. P., & Gite, V. V., "Novel polyurea microcapsules using dendritic functional monomer: synthesis, characterization, and its use in self-healing and anticorrosive polyurethane coatings", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 52, No. 4, pp. 1562-1570, 2013.
- [27] Jadhav, R. S., Hundiwal, D. G., & Mahuliker, P. P. "Synthesis and characterization of phenol - formaldehyde microcapsules containing linseed oil and its use in epoxy for self - healing and anticorrosive coating" , *Journal of applied polymer science*, Vol. 119, No. 5, pp. 2911-2916, 2011.
- [28] Huang, M., & Yang, J., "Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings", *Journal of materials chemistry*, Vol. 21, No. 30, pp. 11123-11130, 2011.
- [29] Li, H., Cui, Y., Wang, H., Zhu, Y., & Wang, B., "Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 518, pp. 181-187, 2017.
- [30] Ng, S. L., Such, G. K., Johnston, A. P., Antequera-García, G., & Caruso, F., "Controlled release of DNA from poly (vinylpyrrolidone) capsules using cleavable linkers", *Biomaterials*, Vol. 32, No. 26, pp. 6277-6284, 2011.
- [31] Qian, B., Song, Z., Hao, L., Wang, W., & Kong, D., "Self-Healing Epoxy Coatings Based on Nanocontainers for Corrosion Protection of Mild Steel", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 2, C54-C60, 2017.
- [32] Al-Maadeed, M. A. S., Vijayan P, P. "TiO₂ nanotubes and mesoporous silica as containers in self-healing epoxy coatings", *Scientific reports*, Vol. 6, No. 1, pp. 38812 (1-9), 2016.
- [33] Ahangaran, F., Hayaty, M., Navarchian, A. H., Pei, Y., & Picchioni, F., "Development of self-healing epoxy composites via incorporation of microencapsulated epoxy and mercaptan in poly (methyl methacrylate) shell", *Polymer Testing*, Vol. 73, pp. 395-403, 2019.
- [34] Pulikkalparambil, H., Siengchin, S., & Parameswaranpillai, J., "Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers", *Nano-structures & nano-objects*, Vol. 16, pp. 381-395, 2018.
- [35] Cho, S. H., White, S. R., & Braun, P. V., "Self - healing polymer coatings" , *Advanced Materials*, Vol. 21, No. 6, pp. 645-649, 2009.
- [36] Samadzadeh, M., Boura, S. H., Peikari, M., Ashrafi, A., & Kasirihha, M., "Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol.70, No. 4, pp. 383-387, 2011.
- [37] García, S. J., Fischer, H. R., White, P. A., Mardel, J., González-García, Y., Mol, J. M. C., & Hughes, A. E., " Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: synthesis and proof of concept", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 70, No. 2, pp. 142-149, 2011.
- [1] Yabuki, A., "Particle-induced damage and subsequent healing of materials: Erosion, corrosion and self-healing coatings", *Advanced Powder Technology*, Vol. 22, No. 3, pp. 303-310, 2010.
- [2] Cho, S. H., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R., & Braun, P. V., "Polydimethylsiloxane - based self - healing materials" , *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 8, pp. 997-1000, 2006.
- [3] Li, G., & Meng, H., "Recent Advances in Smart Self-Healing Polymers and Composite" Elsevier, 2015.
- [4] Shi, X., Fernando, B. D., & Croll, S. G., "Concurrent physical aging and degradation of crosslinked coating systems in accelerated weathering", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 5, No. 3, pp. 299-309, 2008.
- [5] Burnett, P. J., & Rickerby, D. S., "The relationship between hardness and scratch adhesion", *Thin solid films*, Vol. 154, No. 1-2, pp. 403-416, 1987.
- [6] Ghosh, S. K., "Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications", John Wiley & Sons, 2009.
- [7] Tian, Q., Yuan, Y. C., Rong, M. Z., & Zhang, M. Q., "A thermally remendable epoxy resin", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, No. 9, pp.1289-1296, 2009.
- [8] Chujo, Y., Sada, K., & Saegusa, T., "Polyoxazoline having a coumarin moiety as a pendant group. Synthesis and photogelation", *Macromolecules*, Vol. 23, No. 10, pp. 2693-2697, 1990.
- [9] Yabuki, A., & Sakai, M., "Self-healing coatings of inorganic particles using a pH-sensitive organic agent", *Corrosion Science*, Vol. 53, No. 2, pp. 829-833, 2011.
- [10] Rahmathullah, M. A. M., & Palmese, G. R., "Crack - healing behavior of epoxy-amine thermosets" , *Journal of applied polymer science*, Vol. 113, No. 4, pp. 2191-2201, 2009.
- [11] Cho, S. H., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R., & Braun, P. V., "Polydimethylsiloxane - based self - healing materials" , *Advanced Materials*, Vol. 18, No. 8, pp. 997-1000, 2006.
- [12] Blaiszik, B. J., Kramer, S. L., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., & White, S. R., "Self-healing polymers and composites", *Annual review of materials research*, Vol. 40, pp. 179-211, 2011.
- [13] Ahangaran, F., & Navarchian, A. H., "A review of recent studies on self-healing smart composites for application in dentistry", *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 6, No. 6, pp. 435-450, 2019 .
- [14] Ahangaran, F., Navarchian, A. H., & Picchioni, F., "Material encapsulation in poly (methyl methacrylate) shell: A review", *Journal of applied polymer science*, Vol. 136, No. 41, pp. 48039 (1-21), 2019.
- [15] Ahangaran, F., *Microencapsulation: Solvent evaporation*, Elsevier, 2022.
- [16] Ahangaran, F., & Navarchian, A. H., "Towards the development of self-healing and antibacterial dental nanocomposites via incorporation of novel acrylic microcapsules", *Dental Materials*, Vol. 38, No. 5, pp. 858-873, 2022.
- [17] Ahangaran, F., Hayaty, M., Navarchian, A. H., & Picchioni, F., "Micromechanical assessment of PMMA microcapsules containing epoxy and mercaptan as self-healing agents", *Polymer Testing*, Vol. 64, pp. 330-336, 2017.
- [18] Shi, X., Nguyen, T. A., Suo, Z., Liu, Y., & Avci, R., "Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, No.3, pp. 237-245, 2009.
- [19] Zhang, M. Q., Rong, M. Z., Yu, S. L., Wetzel, B., & Friedrich, K., " Improvement of tribological performance of epoxy by the addition of irradiation grafted nano - inorganic particles " , *Macromolecular materials and engineering*, Vol. 287, No. 2, pp. 111-115, 2002.
- [20] Yamini, S., & Young, R. J., "Stability of crack propagation in epoxy resins", *Polymer*, Vo. 18, No.10, pp. 1075-1080, 1977.

- Concrete”, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Vol. 5, No. 5, pp. 3955-3962, 2017.
- [56] Lang, S., & Zhou, Q., “Synthesis and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development”, Progress in Organic Coatings, Vol. 105, pp. 99-110, 2017.
- [57] Li, H., Cui, Y., Wang, H., Zhu, Y., & Wang, B., “Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 518, pp. 181-187, 2017.
- [38] Liu, X., Zhang, H., Wang, J., Wang, Z., & Wang, S., “Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior”, Surface and Coatings Technology, Vol. 206, No. 23, pp. 4976-4980, 2012.
- [39] Siva, T., & Sathiyarayanan, S., “Self-healing coatings containing dual active agent loaded urea formaldehyde (UF) microcapsules”, Progress in Organic Coatings, Vol. 82, pp. 57-67, 2015.
- [40] Szabó, T., Telegdi, J., & Nyikos, L., “Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor—Their effects on self-healing capability of paints”, Progress in Organic Coatings, Vol. 84, pp. 136-142, 2015.
- [41] Safaei, F., Khorasani, S. N., Rahnama, H., Neisiany, R. E., & Koochaki, M. S., “Single microcapsules containing epoxy healing agent used for development in the fabrication of cost efficient self-healing epoxy coating”, Progress in Organic Coatings, Vol. 114, pp. 40-46, 2018.
- [42] Kongparakul, S., Kornprasert, S., Suriya, P., Le, D., Samart, C., Chantarasiri, N., & Guan, G., “Self-healing hybrid nanocomposite anticorrosive coating from epoxy/modified nanosilica/perfluorooctyl triethoxysilane”, Progress in Organic Coatings, Vol. 104, pp. 173-179, 2017.
- [43] Weishaar, A., Carpenter, M., Loucks, R., Sakulich, A., & Peterson, A. M., “Evaluation of self-healing epoxy coatings for steel reinforcement”, Construction and Building Materials, Vol. 191, pp. 125-135, 2018.
- [44] Ma, Y. X., Zhang, Y., Liu, J. T., Li, M. Y., & Xu, Y. Q., “Self-healing epoxy coating modified by double-walled microcapsules based polyurea for metallic protection”, In Key Engineering Materials, Trans Tech Publications Ltd, Vol. 821, pp. 313-320, 2019.
- [45] Navarchian, A.H., Najafipour, N., Ahangaran, F., “Surface-modified poly(methyl methacrylate) microcapsules containing linseed oil for application in self-healing epoxy-based coatings”, Progress in Organic Coatings, Vol. 132, pp. 288-297, 2019.
- [46] Li, J., Shi, H., Liu, F., & Han, E. H., “Self-healing epoxy coating based on tung oil-containing microcapsules for corrosion protection”, Progress in Organic Coatings, Vol. 156, pp. 106236, 2021.
- [47] Schlemper, D. M., & Pezzin, S. H., “Self-healing epoxy coatings containing microcapsules filled with different amine compounds—A comparison study”, Progress in Organic Coatings, Vol. 156, pp. 106258, 2021.
- [48] Huang, M., Zhang, H., & Yang, J., “Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings”, Corrosion Science, Vol. 65, pp. 561-566, 2012.
- [49] Pilbáth, A., Szabó, T., Telegdi, J., & Nyikos, L., “SECM study of steel corrosion under scratched microencapsulated epoxy resin”, Progress in Organic Coatings, Vol. 75, No.4, pp. 480-485, 2012.
- [50] Boura, S. H., Peikari, M., Ashrafi, A., & 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.
- [51] Huang, M., & Yang, J., “Salt spray and EIS studies on HDI microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings”, Progress in Organic Coatings, Vol. 77, No. 1, pp. 168-175, 2014.
- [52] Luo, X., & Mather, P. T., “Shape memory assisted self-healing coating”, ACS Macro Letters, Vol. 2, No. 2, pp. 152-156, 2013.
- [53] Behzadnasab, M., Esfandeh, M., Mirabedini, S. M., Zohuriaan-Mehr, M. J., & Farnood, R. R., “Preparation and characterization of linseed oil-filled urea-formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 457, pp. 16-26, 2014.
- [54] Yi, H., Deng, Y., & Wang, C., “Pickering emulsion-based fabrication of epoxy and amine microcapsules for dual core self-healing coating”, Composites Science and Technology, Vol. 133, pp. 51-59, 2016.
- [55] Chen, Y., Xia, C., Shepard, Z., Smith, N., Rice, N., Peterson, A. M., & Sakulich, A., “Self-Healing Coatings for Steel-Reinforced