



پوشش‌های خودترمیم‌شونده جهت بازیابی آسیب‌های مکانیکی-مبانی، طراحی و کاربرد

پونه کاردر*، حسین یاری

استادیار، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۹۴/۴/۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۴/۷/۲۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۴/۷/۲۱

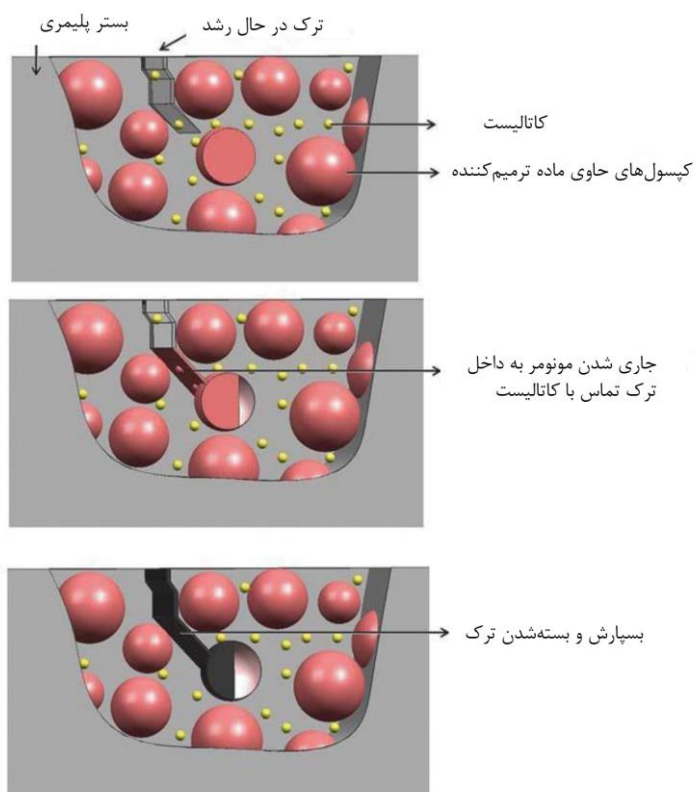
چکیده

در این مقاله آخرین دستاوردها در زمینه پوشش‌های خودترمیم‌شونده، که دسته مهمی از خانواده پوشش‌های هوشمند هستند، مرور شده است. در ابتدای این مقاله، تعاریف و اصطلاحات مربوط به مبحث پوشش‌های خودترمیم‌شونده ارائه می‌شوند. در ادامه راهبردها و سازوکارهای متنوعی که برای ساخت این پوشش‌ها در سالیان اخیر به کار گرفته شده است، معرفی می‌گردند. روش‌های با منشاء بیرونی و ذاتی به عنوان راهبردهای اصلی و سازوکارهای مختلف مبتنی بر استفاده از افزودنی‌ها نظیر میکروکپسول‌ها، الیاف توخالی، پیوندهای کووالانس و غیر کووالانس بازگشت‌پذیر از مهم‌ترین مواردی است که در اینجا توضیح داده و مقایسه شده‌اند. مقایسه روش‌ها نشان داد که به‌کارگیری راهبردهای بر اساس روش‌های ذاتی در مقایسه با روش‌های با منشاء بیرونی ساده‌تر و موثرتر هستند. در پایان نیز کاربردهای این پوشش‌های نوین و مواردی که تاکنون تجاری‌سازی شده‌اند، به اختصار بیان شده است.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های خودترمیم‌شونده، کپسوله‌کردن، پیوندهای کووالانس بازگشت‌پذیر، پیوندهای غیر کووالانس بازگشت‌پذیر.

چکیده تصویری





Self-healing coatings for mechanical damage restoration: Principles, design and applications

Poone Kardar*, Hossein Yari

Surface coating and Corrosion Department, Institute for Color Research and Technology (ICST), P.O. Box:16765-654, Tehran, Iran.

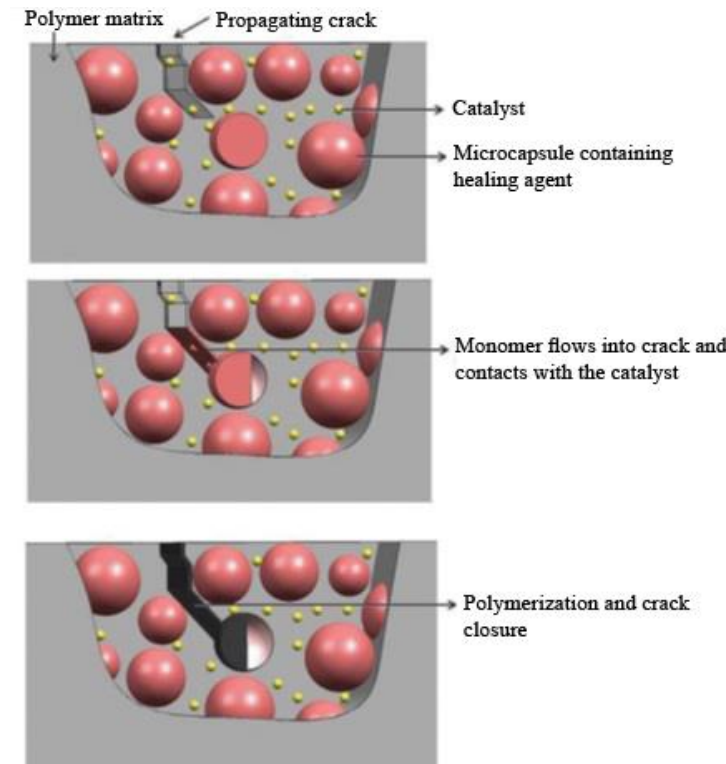
Abstract

This paper aims to review the recent achievements in field of self-healing coatings, as an important class of smart coatings. In this paper, basic definitions and terminology related to the self-healing coatings are presented. Then, various strategies and mechanisms which have been recently implemented in developing of self-healing coatings are introduced. Extrinsic and intrinsic strategies and different mechanisms including microcapsules, hollow fibers, and reversible covalent and non-covalent linkages are the most important approaches which are reviewed. It was demonstrated that the intrinsic strategies are simpler and more efficient in comparison with extrinsic ones. Finally, potential applications and commercialized technologies in field of self-healing coatings are summarized.

Keywords

Self-healing, Encapsulation, Reversible covalent linkages, Reversible non-covalent linkages.

Graphical abstract



۱- مقدمه

خودترمیم‌شوندگی یک مفهوم جدید در علم مواد است که با سرعت زیادی در حال رشد است. این مفهوم برای اولین بار در دهه ۹۰ توسط درای و سوتوس^۱ و همکارانش معرفی گردید [۱، ۲]. این مفهوم بر اساس یک سازوکار شناخته شده در طبیعت که زنده ماندن موجودات زنده با زمان را تضمین می‌کند، بنا نهاده شد. از زمان معرفی این مفهوم روش‌های بسیاری برای خلق یا طراحی محصولی ساخته دست بشر که قادر به ترمیم یا تعمیر خود (به صورت کامل یا جزئی) هستند، به کار گرفته شده اند. خودترمیم‌شوندگی به صورت قابلیت یک ماده برای ترمیم (بازیابی یا تعمیر) صدمات به صورت خودکار و یا غیرخودکار تعریف می‌شود [۳]. اصطلاحات رایج گوناگونی مانند "خودتعمیرشونده"، "ترمیم ذاتی" و "تعمیر ذاتی" برای بیان این ویژگی در مواد به کار گرفته می‌شوند [۴، ۵]. در دسته‌بندی مواد خودترمیم می‌توان دو نوع دسته‌بندی متفاوت تعریف کرد. دسته‌بندی بر اساس خودکار یا غیرخودکار بودن فرآیند ترمیم و یا دسته‌بندی بر اساس ذاتی یا غیرذاتی بودن سازوکار ترمیم. خودترمیم‌شوندگی خودکار^۲ به فرآیندی اطلاق می‌شود که فرآیند ترمیم بدون نیاز به تحریک توسط عوامل محرک و بلافاصله به محض وقوع صدمه فعال شده و ترمیم محل صدمه دیده شروع می‌شود. در فرآیندهای خودترمیم‌شوندگی غیرخودکار^۳ شروع عملیات خودترمیم‌شوندگی نیازمند تحریک توسط یک عامل خارجی است. از طرفی، هر فرآیند ترمیمی که به واسطه تغییر در ماهیت و ذات ماده به دست آمده باشد، فرآیند ترمیم "ذاتی"^۴ نامیده می‌شود و هر فرآیندی که

ناشی از یک عامل بیرونی و جدا از ذات ماده است، فرآیند ترمیمی با منشاء "بیرونی"^۵ نامیده می‌شود. ترمیم‌پذیری در پوشش‌های سطح در نگاه کلی شامل طیف وسیعی از فرآیندهایی می‌شود که به کمک آنها سعی بر این است که یک ویژگی خاص از پوشش که در اثر تخریب‌های فیزیکی، شیمیایی یا مکانیکی از بین رفته است، مجدداً به پوشش برگردانده شود. این تخریب‌ها می‌تواند شامل خش و خراش، جداسازی موضعی یا کلی از سطح زیرآیند، خوردگی، ریز ترک یا رنگ‌پریدگی باشد. بنابراین فرآیندهایی مانند ترمیم خش و خراش برای برگرداندن زیبایی سطح پوشش، تلاش برای برگرداندن جلوه و رنگ یک سطح که دچار رنگ‌پریدگی شده است و یا جلوگیری از خوردگی در محل‌هایی که فرآیند خوردگی آغاز شده برای برگرداندن ماهیت سدکنندگی پوشش، همه مثال‌هایی از فرآیندهای ترمیم‌پذیری در صنعت پوشش‌های سطح هستند. کاملاً مشخص است که هر روش ترمیم‌پذیری که به کار گرفته می‌شود به عوامل متعددی وابسته است و باید مد نظر قرار گیرند. این عوامل عبارتند از: ۱- خاصیتی که باید ترمیم شود ۲- اجزاء سامانه پوشش مانند رزین و پرکننده ۳- ابعاد تخریب ۴- نوع تخریب ۵- اثر سازوکار به کار گرفته شده روی عملکرد کلی پوشش. برای توضیح مورد پنجم می‌توان این چنین توضیح داد که در حالت ایده آل سازوکار ترمیم‌پذیری که برای یک سامانه در نظر گرفته می‌شود نباید خواص اساسی سامانه را به میزان غیرقابل قبولی تحت تاثیر قرار دهد.

۲- طراحی مواد خودترمیم‌شونده

جدول ۱ راهبردهای متفاوت برای انواع مختلف ترمیم‌پذیری در پوشش‌های سطح را طبقه‌بندی کرده است [۳].

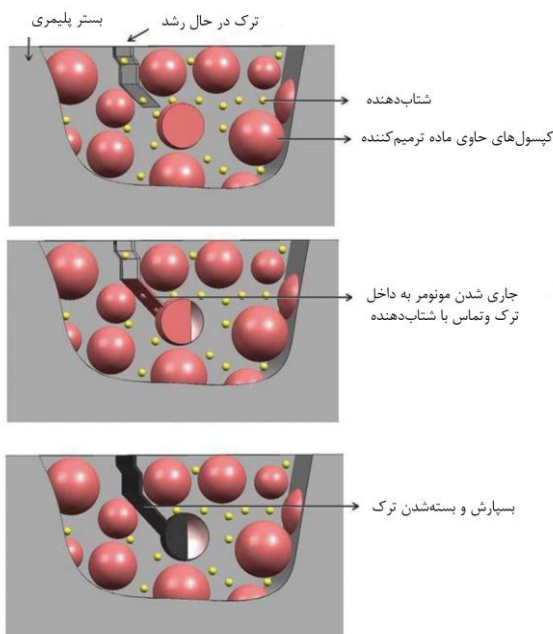
¹ Dry and Sottos
² Autonomimc
³ Nonautonomic
⁴ Intrinsic

⁵ Extrinsic

جدول ۱- راهبردهای مختلف برای انواع مختلف ترمیم‌پذیری در زمینه پوشش‌های سطح [۳].

راهبرد	معماری	سازوکار ترمیم	ابعاد تخریب	مثال
روش‌های با منشاء بیرونی	نگهدارنده‌هایی مانند کپسول، الیاف و شبکه‌های موئینگی	پخش مایع و واکنش‌های شیمیایی متعاقب آن (پر کردن حجم یا پوشش سطح)	میکرون تا میلی‌متر	دیلز-آدلر، شیمی سولفور یونومرها، اتصالات هیدروژنی، برهم‌کنش‌های انباشت π-π
	فازهای توسعه‌ای لایه‌ای	انبساط حجم در نتیجه واکنش آزادسازی بازدارنده‌های خوردگی برای واکنش با سطح فلز برای مقابله با خوردگی و بعضاً بازسازی چسبندگی سطح - پوشش	میکرون	
روش‌های ذاتی	بدون طراحی خاص	پیوندهای شیمیایی بازگشت‌پذیر (کووالانس)	نانو تا میلی‌متر	دیلز-آدلر، شیمی سولفور یونومرها، اتصالات هیدروژنی، برهم‌کنش‌های انباشت π-π
		شبکه فیزیکی بازگشت‌پذیر	نانو تا میلی‌متر	
		الاستیسیته تاخیر یافته	نانو تا میکرومتر	
		گروه‌های واکنش نداده	نانو تا میکرومتر	

به سطح از مزایای این روش هستند. از طرف دیگر، یکبار مصرف بودن این روش، عدم ایده آل بودن شرایط واکنش‌ها و تردید در فراهم بودن مواد ترمیم‌کننده به صورت استوکیومتری در محل تخریب، تاثیر منفی حضور مواد ترمیم‌کننده بر خواص کلی پوشش، محدودیت حجم ترمیم‌شده به مقدار حضور ماده ترمیم‌گر و جزء حجمی کپسول‌ها در محل (در مورد تخریب‌های بزرگ و وسیع) از مهم‌ترین معایب این روش است. این معایب سبب توسعه روش‌های جدیدتری مانند روش‌های تک جزئی یا روش‌های پخت‌شونده با رطوبت شده است [۳].



شکل ۱ - نمایش فرآیند خودترمیم‌شوندگی با استفاده از میکروکپسول‌ها [۲].

۲-۱-۲- الیاف توخالی^۵

اصلی‌ترین عیب روش خودترمیم‌شوندگی بر پایه میکروکپسول محدود بودن ماده ترمیم‌کننده است، چرا که هنگامی که عامل ترمیم کاملاً مصرف شود، در صورت وقوع صدمه مجدد در آن محل، هیچ عامل ترمیم‌کننده جدیدی برای صدمه‌های ایجاد شده وجود ندارد. بنابراین برای رسیدن به ترمیم بهتر در مواد کامپوزیتی، الیاف توخالی حاوی ماده ترمیم‌کننده توسط درای^۶ ارائه شد که قادر به انتقال مقدار بیشتری عامل ترمیم‌کننده مایع بوده‌اند [۱]. با این حال، آنها موفقیت محدودی با استفاده از این روش کسب کردند. در تلاشی دیگر، متوکو^۷ و همکارانش الیافی با قطر موئینگی‌های بزرگ‌تر طراحی نمودند که حاوی رزین‌ها بودند، اما تلاش آنها نیز ناموفق بود [۱۰]. بلای^۸ و همکارانش الیاف شیشه‌ای کوچک‌تری حاوی رزین را استفاده کردند [۱۱]. سامانه‌های کامپوزیتی بر اساس این الیاف شیشه‌ای قادر به انتقال رزین به درون ترک نبودند زیرا از رزین‌های

راهبردهای به کار رفته برای ترمیم آسیبی که به پوشش وارد شده است را می‌توان به دو خانواده کلی دسته‌بندی کرد: ۱- راهبردهای با منشاء بیرونی: مانند کپسوله‌کردن عوامل ترمیم و قرار دادن آنها در پوشش ۲- استراتژی‌های بر پایه تغییر در ماهیت ذاتی پوشش: مانند قرار دادن اتصالات بازگشت‌پذیر در ساختار شیمیایی پوشش. در هر دو این راهبردها، هدف پر کردن حجم خالی ناحیه تخریب به منظور دستیابی به بازگشت‌پذیری کلی یا جزئی و بازگرداندن خواص ظاهری یا حفاظتی است. بدیهی است که کلیه سازوکارها بیان شده در جدول ۱ در اینجا بحث نخواهد شد و فقط مهم‌ترین آنها که مربوط به ترمیم تخریب‌های مکانیکی مانند خش و خراش هستند، بحث خواهند شد.

۲-۱-۲- راهبردهای با منشاء بیرونی

۲-۱-۱- کپسوله‌کردن عوامل ترمیم‌کننده

کپسوله‌کردن، فرآیند در میان گذاشتن ذرات جامد، قطرات مایع یا گازها در اندازه میکرونی در یک پوسته خنثی است که این پوسته مواد داخل خود را از محیط خارجی حفظ می‌کند [۴, ۶, ۷]. محصول نهایی فرآیند کپسوله‌کردن "کپسول" نام دارد که دو بخش به نام‌های هسته و پوسته دارد. خنثی بودن به فعالیت پوسته نسبت به ماده هسته مربوط می‌شود. کپسول‌ها می‌توانند کروی یا اشکال نامنظم باشند و از نظر اندازه از نانو تا میکرون می‌توانند متغیر باشند. بسیاری از کارهای پژوهشی که از این روش برای ترمیم‌پذیری استفاده می‌کنند، عموماً یک سامانه دو جزئی (مانند رزین، سخت‌کننده یا شتاب‌دهنده) را به عنوان مواد ترمیم‌کننده استفاده می‌کنند [۸]. این مواد یا با هم در یک سامانه کپسولی، یا به صورت کاملاً مجزا در دو کپسول جداگانه کپسوله‌شده و یا به این صورت که یکی از اجزا کپسوله‌شده و دیگری به درماتریس پخش می‌شود، استفاده می‌شوند. قبل از سال ۲۰۰۱، کاربرد کپسول‌های ترمیم‌کننده در رزین پلی‌استر برای رسیدن به یک اثر خودترمیم‌شوندگی در مقالات متعددی نشان داده شده است [۱]. اما آنها در تولید مواد خودترمیم‌شونده ذره‌ای ناموفق بودند. اولین ارائه موفق عملی مواد خودترمیم‌شونده در سال ۲۰۰۱ توسط اسکات وایت^۱ و همکارانش انجام شد [۲]. سازوکار خودترمیم‌شوندگی استفاده شده توسط آنها در شکل ۱ نشان داده شده است.

در کار آنها، از دی‌سیکلو پنتادی ان^۲ (DCPD) به عنوان عامل ترمیم‌کننده مایع و شتاب‌دهنده گرابس^۳ [ابیس (تری‌سیکلو هگزیل فسفین) بنزیلیدین بنزیلیدین روتنیم (IV) دی‌کلرید^۴] به عنوان یک محرک شیمیایی داخلی استفاده کردند و آنها را در یک رزین اپوکسی پخش کردند. به تازگی محققین مختلفی کامپوزیت‌های پلیمری خودترمیم‌شونده بدون استفاده از شتاب‌دهنده را گزارش کرده‌اند [۹, ۲]. رهایش سریع مواد ترمیم‌کننده بدون نیاز به اعمال شرایط بیرونی مانند حرارت در کنار بازگرداندن زیبایی

¹ Scott White

² Dicyclopentadiene

³ Grubb's catalyst

⁴ RuCl₂ (PPh₃)₃, Benzylidene ruthenium, tricyclohexylphosphine

⁵ Hollow fiber

⁶ Dry

⁷ Motuku

⁸ Belay

تحرك و دوباره جارى شدن در ناحیه تخریب را دارا بوده و به تبع آن پیوندهای شیمیایی و فیزیکی دوباره بازگردانده می‌شود. بنابراین این روش نیاز به اضافه کردن هیچ ماده دیگری به سامانه پوششی نداشته و فرآیندی یکبار مصرف نیست. البته مشخص است که افزایش تحرك و اتصالات نسبتاً ضعیف در پوشش به طور کلی به خواص مکانیکی ضعیف‌تر منجر می‌شود ولی به کمک موادی مانند نانوذرات می‌توان استحکام را افزایش داد. بیشتر روش‌های ترمیم‌پذیری ذاتی پلیمرها، بر اساس اتصالات شیمیایی یا فیزیکی بازگشت‌پذیر استوار است. چهار روش عمده بر پایه ترمیم‌پذیری ذاتی عبارتند از: پیوندهای کووالانسی بازگشت پذیر، پیوندهای غیر کووالانسی بازگشت‌پذیر، الاستیسیته تاخیر یافته و گروه‌های واکنش نداد.

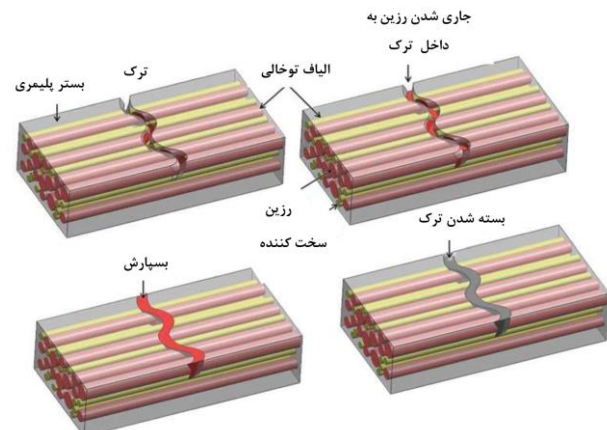
۲-۲-۱- پیوندهای کووالانسی بازگشت‌پذیر

اصول روش، بر پایه موادی است که بسته به محیط می‌توانند هم به صورت پلیمری و هم به صورت مونومری حضور داشته باشند. چنین خواص ویژه‌ای این قابلیت را به ماده می‌دهد که از خواص مکانیکی بالایی برخوردار باشند. از مهم‌ترین ترکیبات شیمیایی که این قابلیت را دارند می‌توان از پلیمرهای برگشت‌پذیر با حرارت بر پایه N-O، ترکیبات بر پایه واکنش دیلز-آلدر^۲ و ترکیبات بر پایه دی سولفید نام برد [۳، ۱۴، ۱۵]. تشکیل پیوندهای عرضی بازگشت‌ناپذیر برای رسیدن به خواص مکانیکی عالی مانند مدول بالا، مقاومت حلالی و دوام شکست بالا است. با این حال، مواد با چگالی پیوندهای عرضی بالا، دارای معایبی مانند شکنندگی هستند و تمایل به ترک خوردگی دارند. یک روش افزایش فرآیندپذیری در پلیمرهای دارای اتصالات عرضی، ایجاد پیوندهای بازگشت‌پذیر در سامانه‌های پلیمری است [۱۶، ۱۵]. یک محرک خارجی مانند فعال‌ساز حرارتی، نوری یا شیمیایی برای رسیدن به بازگشت‌ناپذیری و بنابراین قابلیت خودترمیم‌شوندگی نیاز است. بنابراین این سامانه‌ها، پدیده‌های ترمیم غیر خودکار دارند. در ادامه، مهم‌ترین اتصالات کووالانسی که قابلیت بازگشت‌ناپذیر دارند، معرفی می‌شوند.

۲-۲-۱-۱- واکنش‌های دیلز آلدر و رترو دیلز آلدر^۳

سازوکار به کار گرفته شده در بخش بزرگی از پلیمرهای بازگشت‌پذیر حرارتی بر اساس واکنش‌های دیلز آلدر است. این واکنش‌ها شامل شبکه‌ای شدن پلیمرهای فورانیک با مالئیمید^۴ یا پلیمرهای حاوی گروه‌های مالئیمیدی در دماهای پایین است (شکل ۳). این واکنش‌ها بازگشت‌پذیر هستند. عکس واکنش دیلز آلدر، واکنش رترو دیلز آلدر نامیده می‌شود. واکنش رترو دیلز آلدر در دماهای بالا انجام شده و در آن اتصالات شیمیایی تشکیل شده در حین واکنش دیلز آلدر، شکسته می‌شود [۱۶]. واکنش‌های دیلز آلدر بسیار مورد توجه محققان در تشکیل پیوند کووالانسی کنترل شده هستند. بنابراین گزارش‌های مختلفی در مورد واکنش‌های

اپوکسی با گرانیوی بالا استفاده شده بود و پخت نیز مناسب نبود. باند و تراک^۱ از روش تقلید از موجود زنده استفاده کردند و کامپوزیت‌هایی با قابلیت جاری شدن تولید کردند [۱۲]. الیاف‌های توخالی حاوی رزین پخت نشده یا سخت‌کننده (مخلوط با ماده رنگزای فلورسنت فرابنفش برای بررسی چشمی) تهیه شدند و برای رسیدن به یک ساختار لایه‌ای در رزین اپوکسی در ترکیب با سامانه الیاف شیشه / اپوکسی روی هم تا شدند. راهبرد خودترمیم‌شوندگی بر پایه الیاف توخالی در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۳].



شکل ۲- نمایش الیاف توخالی ساخته شده توسط باند [۱۳].

نتایج نشان داد که صفحات کامپوزیت تهیه شده با استفاده از الیاف توخالی حاوی عوامل ترمیم‌کننده، می‌توانند تا ۹۷٪ از استحکام اولیه خود را بازیابی کنند. این روش طراحی مواد خودترمیم‌شونده، مزایای خاصی ارائه می‌دهد که به صورت زیر است:

- حجم بالاتری از عامل ترمیم‌کننده برای تعمیر محل آسیب دیده در دسترس است.
- از روش‌های فعال‌سازی و از رزین‌های مختلفی می‌توان استفاده نمود.
- بررسی چشمی محل صدمه دیده امکان‌پذیر است.
- الیاف توخالی می‌توانند به راحتی با الیاف‌های تقویت‌کننده مرسوم مخلوط و تنظیم شوند.
- علاوه بر مزایای بالا، این روش دارای معایب زیر است:
- الیاف برای آزاد شدن عامل ترمیم باید شکسته شوند.
- برای تسهیل جاری شدن عوامل ترمیم باید از رزین با گرانیوی پایین استفاده شود.
- استفاده از الیاف شیشه در کامپوزیت‌های الیاف تقویت شده منجر به بهم‌خوردن تعادل ضریب انبساط حرارتی خواهد شد.
- تولید چند مرحله‌ای نیاز است.

۲-۲-۲- روش‌های ترمیم‌پذیری ذاتی

در این روش خود پوشش قابلیت ترمیم تخریب از طریق افزایش موقتی در

² Diels-Alder

³ Retro-DA

⁴ Maleimide

¹ Bond-Trask

دست یابند که در دمای 60°C قابلیت جاری شدن داشته و خواص ترمیم‌پذیری از خود نشان دهند [۲۰]. سامانه پلیمری ساخته شده با این شیمی قدرت بازگرداندن کامل خواص و امکان تکرار چندین باره فرآیند تخریب و ترمیم را دارند. پژوهشگران معتقدند که این شیمی برای دیگر سامانه‌های پلیمری با دمای انتقال شیشه‌ای پایین مانند پلی استر و پلی یورتان نیز قابلیت استفاده را دارد. قابلیت استفاده از شیمی دی سولفیدی برای سامانه‌های با دمای انتقال شیشه‌ای بالا به علت تحرک کم زنجیرها دارای محدودیت هستند. علت این محدودیت نیز به این واقعیت بر می‌گردد که تبادل اتصالات دی سولفیدی نیاز به تحرک سگمنت‌های پلیمری داشته که به همین دلیل فرآیند ترمیم در دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای رخ می‌دهد. این شیمی در مراحل اولیه است و در آینده کاربردهای آن بیشتر خواهد شد.

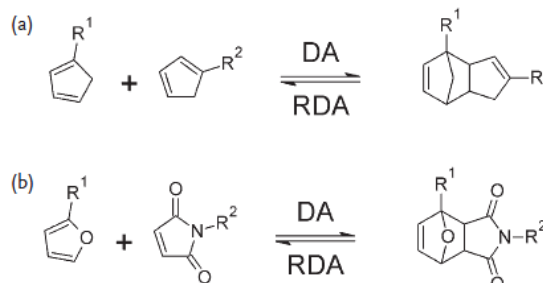
۲-۲-۲- پیوندهای غیر کووالانسی بازگشت‌پذیر

خواص مکانیکی در سامانه‌های پلیمری گرمانرم از طریق پیوند کووالانسی بین مونومرها و تشکیل زنجیرهای بلند و گره خوردگی‌های ناشی از این زنجیرها و در سامانه‌های گرماسخت از طریق اتصالات عرضی بین مونومرها بدست می‌آید. به تازگی مونومرهای با جرم ملکولی پایین با پیوندهای غیر کووالانسی بازگشت‌پذیر برای بدست آوردن خواص مکانیکی و رئولوژیکی شبیه پلیمرها ایجاد شده اند [۲۴-۲۱]. از آنجایی که پیوندهای غیر کووالانسی به‌طور بازگشت‌پذیر شکسته می‌شوند و تحت تعادل ترمودینامیک هستند، این دسته خاص از مواد ماکرومولکولی، به نام پلیمرهای ابر مولکولی^۲، ویژگی‌های بیشتری در مقایسه با پلیمرهای معمول نشان می‌دهند. این ویژگی‌ها شامل خواص وابسته به محیط مختلف، فرآیندپذیری بهتر و رفتار خودترمیم‌شوندگی هستند. اصول پایهای در این سامانه‌ها مانند آنچه در مورد اتصالات کووالانس گفته شد، است. یعنی ترکیبات هنگامی که در حالت پلیمری هستند از خواص مکانیکی خوب برخوردارند ولی هنگامی که اتصالات فیزیکی شکسته می‌شوند و ماده ساختار شبکه‌ای‌اش را از دست می‌دهد از تحرک بالایی برخوردار هستند. به طور کلی، تمام روش‌های بر این پایه، نیازمند حرارت هستند تا عملکرد مناسبی داشته باشند که این موضوع آنها را برای پوشش‌های سطح بسیار جذاب کرده است. سه روشی که بر این پایه هستند و تاکنون بسیار نویدبخش بوده اند عبارتند از: ۱- یونومرها^۳، ۲- اتصالات هیدروژنی^۳- برهم‌کنش‌های انباشت $\pi-\pi$ ^۴ [۳].

۲-۲-۲-۱- یونومرها

یونومرها گروه خاصی از مواد پلیمری هستند که حاوی یک زنجیر اصلی هیدروکربنی و گروه‌های اسید آویزان هستند که به صورت جزئی یا کامل برای تشکیل نمک‌ها خنثی می‌شوند [۲۶، ۲۵]. محتوای یونی پلیمرهای

بازگشت‌پذیر در دسترس است. وودل^۱ و همکارانش اولین کسانی بودند که این ترکیبات را برای طراحی پلیمرهای اصلاح‌پذیر حرارتی ارائه دادند [۱۶، ۱۷]. در سامانه‌های بهبود یافته بر اساس این واکنش‌ها، ۸۳٪ بازیابی خواص مکانیکی بعد از انجام فرآیند ترمیم گزارش شد. از زمان کشف آنها، محققین مختلفی در کل دنیا در این زمینه تحقیق کردند [۱۴، ۱۵].

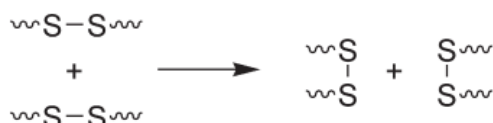


شکل ۳- مهم‌ترین واکنش‌های دیلز آلدِر و رترو دیلز آلدِر (a) واکنش سیکلو پنتانون‌ها با همدیگر (b) واکنش فوران- مالئیمید [۱۶].

به تازگی از پلی آمیدهای اصلاح‌شده دارای مقادیر مختلف مالئیمید و گروه‌های جانبی فوران برای به‌دست آوردن قابلیت خودترمیم‌شوندگی با استفاده از واکنش‌های دیلز آلدِر و رترو دیلز آلدِر استفاده شد. با این حال محصول تهیه شده تعمیر کامل ترک‌ها را از خود نشان ندادند که علت اصلی آن تحرک کم زنجیرهای پلی آمید با وزن مولکولی بالا در توده پلیمر بود.

۲-۱-۲-۲- ترکیبات دی سولفیدی

واکنش‌های کووالانسی بازگشت‌پذیر مانند دیلز- آلدِر عموماً برای انجام نیاز به دماهای بالا دارند که سبب ایجاد محدودیت‌هایی در به‌کارگیری این شیمی برای طراحی و فرمولاسیون سامانه‌های پلیمری و پوشش‌های سطح می‌شوند. برای غلبه بر این نوع مشکلات می‌توان از شیمی ترکیبات بر پایه گوگرد مانند گروه‌های دی سولفید بهره گرفت [۱۸، ۱۹]. اساس بازگشت‌پذیری در این سامانه‌ها بر تبادل اتصالات دی سولفیدی است (شکل ۴).



شکل ۴- چگونگی تبادل اتصالات دی سولفیدی در یک سامانه ترمیم‌پذیر [۲۰].

این شیمی می‌تواند در سامانه‌های پلیمری مختلف به کار گرفته شود تا سامانه‌های با ویژگی خودترمیم‌شوندگی ایجاد شوند. پژوهشگران هلندی توانستند با استفاده از این شیمی در ساختار یک رزین اپوکسی به ترکیبی

² Supramolecular polymers

³ Ionomers

⁴ $\pi-\pi$ stacking interaction

¹ Wudl

مرسوم را نشان داد. اخیراً نیز توسعه پیوندهای هیدروژنی مبنای بهبود ترمیم پذیری خراش‌های سطح یک پوشش خودروبی قرار گرفته است. یاری و همکاران با اضافه کردن ترکیبات آلی معدنی قفسه‌ای شکل دارای گروه‌های آلی با قابلیت ایجاد پیوندهای هیدروژنی توانستند علاوه بر تقویت شبکه سه‌بعدی پوشش خودروبی و افزایش مقاومت در برابر خراش، قابلیت ترمیم خراش‌های ایجاد شده را به میزان چشمگیری افزایش دهند [۲۸].

۲-۲-۲-۳- برهم کنش‌های دهنده - گیرنده $\pi-\pi$

تا کنون کار تحقیقاتی معدودی در این زمینه ارائه شده است، ولی نتایج آنها بسیار چشمگیر بوده است [۳۱-۲۹، ۲۲]. این مفهوم یک سامانه پلیمری ترمیم‌پذیر مستحکم بر پایه کمپلکسی از یک پلی ایمید چند لایه با پلی آمید اصلاح شده با گروه‌های انتهایی پیرنیل^۳ را پیشنهاد می‌کند (شکل ۶). در این سامانه زنجیرهای پلی ایمید، با گروه‌های انتهایی پیرنیل غنی از الکترون‌های π در ساختار چند لایه پلی ایمید، تشکیل پیوندهای غیر کووالانس را می‌دهد. این سامانه یک بازده برگشت پذیری و ترمیم پذیری صد درصدی تحت شرایط 50°C به مدت ۳۰۰ ثانیه را ارائه می‌دهد.

۲-۲-۲-۳- الاستیسیته تاخیر یافته

روش‌های ترمیم‌پذیری متعددی بر پایه این سازوکار وجود دارد. روش‌های بر پایه نرم کردن یکی از فازها یا کل سامانه پوشش یا بخش‌هایی از آن (در دمای انتقال شیشه‌ای یا بالاتر از دمای ذوب) در این زمره‌اند. این روش عمدتاً روی بازگرداندن تخریب‌های سطحی کوچک متمرکز می‌شود هر چند با ارائه شرایط مناسب و انتخاب شیمی و سامانه مناسب تخریب‌های بزرگ‌تر را نیز می‌توان ترمیم کرد. این تنها روشی است که تاکنون برای پوشش‌های سطح توسط شرکت‌های بایر^۴ و سیکن-اکزنوبل^۵ تجاری‌سازی شده است. شرکت بایر و سیکن محصولی بر پایه پلی یورتان اصلاح‌شده ارائه کرده‌اند که تحرک پذیری محدودی دارد بدون اینکه گسستگی پیوندها رخ دهد. این پوشش اگر در دمای حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گیرد، قادر به بازگرداندن تخریب‌های سطحی و کم عمق با حفظ استحکام مکانیکی‌اش است.

یونومری یا یونومرها در محدوده وسیعی متغیر است، اما در کل تا ۱۵٪ مولی است. این گونه‌های یونی برهم کنش‌ها یا تجمعات الکتریکی خلق می‌کنند که روی خواص فیزیکی و مکانیکی نهایی بسیار تاثیرگذار هستند. این تجمعات یونی با گروه‌های جانبی کنش گر یونی خوشه‌های موضعی با ابعاد ۳ نانومتر ایجاد می‌کند. وجود گروه‌های یونی و اثرات متقابل آنها اتصالات عرضی فیزیکی ایجاد می‌کند که در ماهیت بازگشت پذیر هستند. بازگشت پذیری با حرارت این شبکه فیزیکی، آن را تبدیل به گزینه بسیار مطلوبی برای مقاصد ترمیم پذیری کرده است. بالاتر از یک دمای خاص شبکه منظم خوشه‌های یونی ناپدید شده و خواص مکانیکی به میزان قابل توجهی تغییر می‌کنند. از بین رفتن شبکه، در دمایی بالاتر از این دمای خاص، سریع ولی برگشت و شکل‌گیری مجدد آن پدیده‌های آهسته است. استفاده از یونومرها در پوشش‌های سنتی مانند پلی یورتان گزارش شده است [۲۵]. اضافه کردن مقدار کمی گروه یونی باعث بهبود شدیدی در خواص پلیمر مانند استحکام کششی، مقاومت به پارگی، دوام ضربه و مقاومت سایشی می‌شود. از آنجایی که یونومرها مواد گرماسخت نیستند، می‌توانند مانند مواد گرماترم فرآوری شوند. این گروه از پلیمرها به دلیل خواص فیزیکی و فرآیندپذیری آسان، برای کاربرد در بسته‌بندی غذایی، قطعات اتومبیل، پوشش توپ گلف و پوشش‌ها مناسب هستند.

۲-۲-۲-۲- پیوندهای هیدروژنی

استفاده از پیوندهای هیدروژنی در فرآیندهای ترمیم‌پذیری فرصت‌های وسیعی را پیشنهاد می‌کند و یکی از موفق‌ترین روش‌های ترمیم‌پذیری تاکنون بوده است. پیوند هیدروژنی متداول‌ترین روش بدست آوردن پلیمرهای ابرمولکولی است. چالش اصلی در توسعه یک سامانه ترمیم‌پذیر، برقراری توازن بین ثابت تجمع و قدرت برگشت‌پذیری پیوندهای حاصله است. هرچه ثابت تجمع بالاتر باشد، پیوند بازگشت پذیری کمتری دارد. اما هر چه ثابت تجمع کمتر باشد، بازگشت پذیری بهتر است، ولی تجمعات کوچک‌تر و خواص مکانیکی نیز ضعیف‌تر هستند. می‌یر^۱ و همکارانش اولین کسانی بودند که مونومرهای اوره ایدو پیریمیدون^۲ را با استفاده از پیوند هیدروژنی چهارتایی غیر کووالانسی با درجه پلیمریزاسیون بالا به کار بردند (شکل ۵) [۲۱، ۲۳، ۲۴، ۲۷]. ماده حاصل خواص مکانیکی مشابه پلیمرهای

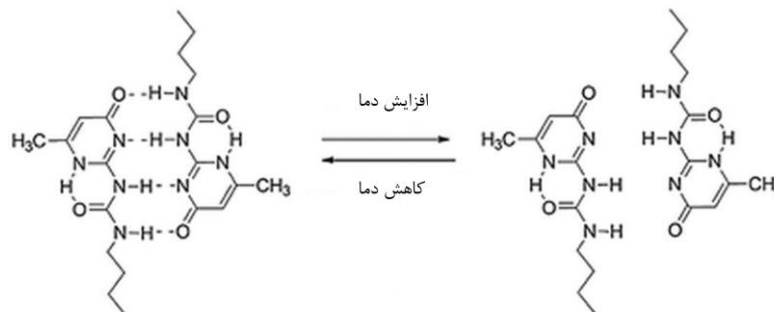
³ Pyrenyl

⁴ Bayer

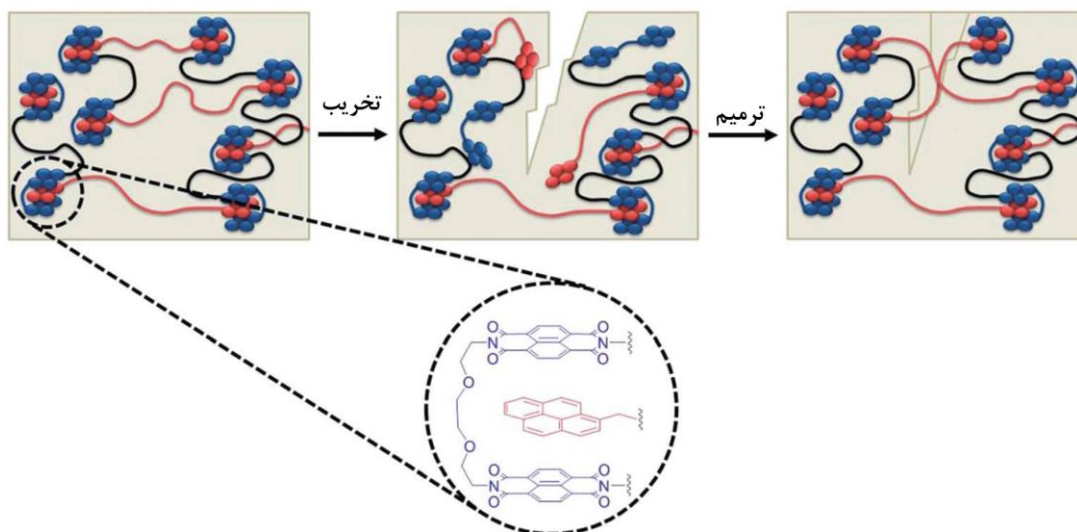
⁵ Sikkens-Akzo Nobel

¹ Meijer

² Ureido-pyrimidinone (UPy)



شکل ۵- بازگشت پذیری پیوندهای هیدروژنی چهارتایی در سامانه‌های بر پایه اوره ایدو پیریمیدون (UPy).



شکل ۶- طرح‌واره از اصول ترمیم در سامانه‌های بر پایه برهم‌کنش‌های دهنده - گیرنده $\pi-\pi$ [۳۱].

یک اکسیژن و سه اتم کربن تشکیل شده است) اصلاح شده است، به کار گرفته اند (شکل ۷). با تشکیل خراش، بعضی از حلقه‌ها شکسته شده و در انتهای این حلقه‌های باز شده گروه‌های فعال واکنش‌گر ایجاد می‌شود. پرتو فرابنفش روی ساختار کیتوسان گروه‌های واکنش‌پذیر ایجاد کرده که با حلقه‌های شکسته شده اوگزتان پیوند عرضی ایجاد کرده و ناحیه تخریب را ترمیم می‌کند. این نوع از ترمیم به نظر می‌رسد که از ته خراش شروع شده و دو طرف خراش را به هم نزدیک کرده و به مانند یک زیپ خراش را به تدریج می‌بندد. نتیجه تحقیق این محققین که به عقیده آنها می‌تواند کاربردهای مختلفی مانند پوشش‌های خودروبی و اجزاء الکترونیکی مانند موبایل و حتی مبلمان نیز داشته باشد در مجله بسیار معتبر ساینس به چاپ رسیده است [۳۴].

۳- کاربردها

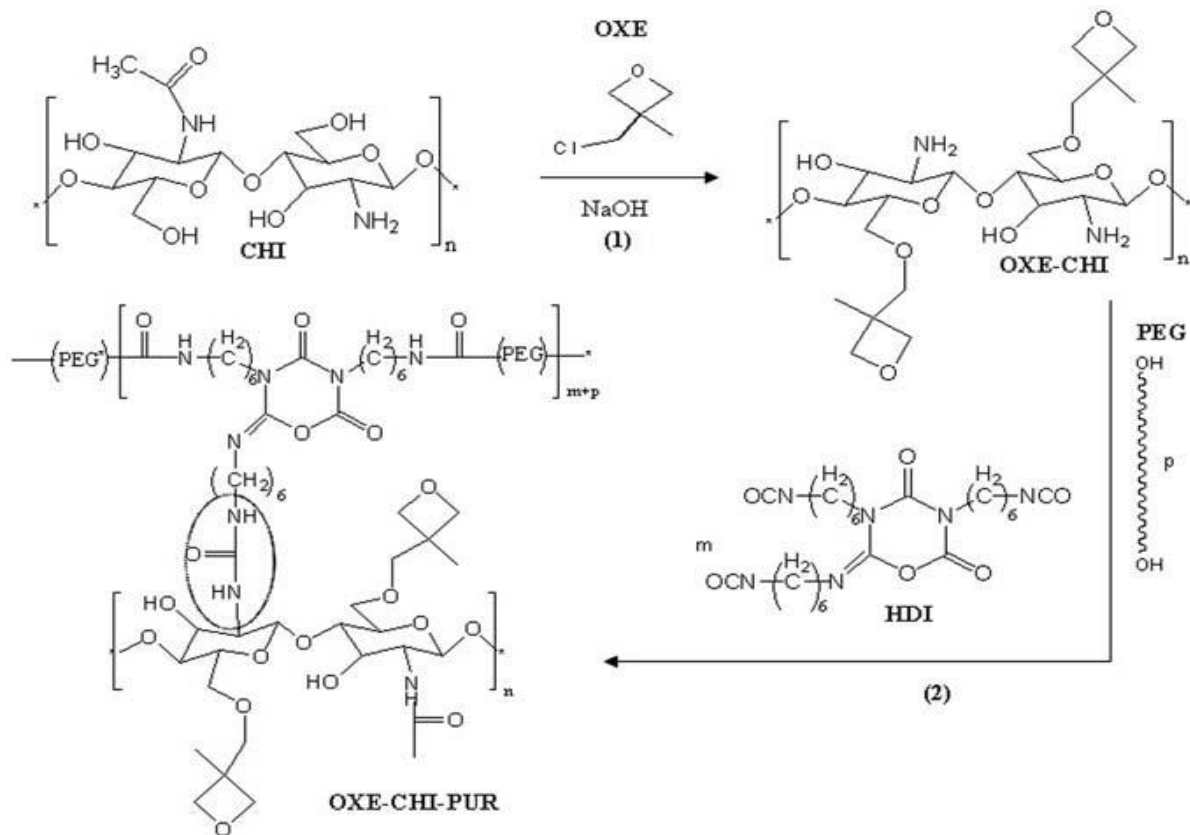
مواد خودترمیم‌شونده تقریباً برای اغلب کاربردها در تمام صنایع در آینده پیش بینی می‌شوند. کاربردهای بسیار کم ایجاد شده تا امروز بیشتر در زمینه خودرو، هوا فضا، و صنایع ساختمان هستند. برای مثال، شرکت نیسان موتور اولین شفاف پوشه خودترمیم‌شونده در جهان را برای سطوح خودرو تجاری‌سازی کرده است. نام تجاری این محصول "Scratch Guard Coat" است. این پوشش آبگریز، خراش‌ها را تعمیر می‌کند (خراش‌های حاصل از شستن خودرو، رانندگی در جاده یا چنگال پرندگان) و برای یک بازه سه ساله موثر است. این پوشش، حاوی رزین‌های بسیار الاستیک است که از رسیدن خراش به لایه‌های زیرین سطح خودروی رنگ شده جلوگیری می‌کنند. بازبازی کامل بین ۱ تا ۷ روز، بسته به عمق خراش و دمای محیط، اتفاق می‌افتد. مثال دیگر در این طبقه‌بندی شفاف‌پوشه‌های دو جزئی پلی یورتان از شرکت مواد شیمیایی بایر است. این پوشش، خراش‌های کوچک را تحت تاثیر حرارت (نور خورشید) ترمیم می‌کند.

روش‌های دیگری برای ترمیم خراش‌هایی که به سطح زمینه فلزی می‌رسند نیز پیشنهاد گردیده است. این روش که بر پایه استفاده از پلیمر حافظه‌دار بوده و قابلیت بازبازی شکل اولیه خود را دارد، دارای دو بخش سخت و نرم بوده و که با حرارت بخش‌های نرم تحرک بالایی به دست آورده و قادر به ترمیم خراش‌های پهن نیز است [۳۲، ۳۳]. این مفهوم هر چند بسیار جذاب است ولی هنوز در مراحل اولیه توسعه و تحقیق هستند. تازه‌ترین روشی که ابداع شده بر پایه اختلاطی از یک فاز گرماسخت ثابت و پایدار و یک فاز پلیمر گرمانرم است. وقتی تخریب رخ می‌دهد، با اعمال حرارت فاز گرمانرم ذوب شده و محل تخریب را ترمیم می‌کند. اگر چه این مفهوم بسیار ساده است ولی با ذوب جزء گرمانرم کلیه خواص تحت تاثیر قرار گرفته و در کاربردهای پوششی ممکن است منجر به جداسدن پوشش از زمینه شود و یا در نواحی غیرصاف به از دست رفتن ماده (در اثر جاری‌شدن مواد پوششی) منجر شود. این روش برای کاربردهای کامپوزیتی بسیار مناسب است.

۲-۲-۴- گروه‌های واکنش نداده

در سازوکار گروه‌های فعال واکنش نداده، فرآیند ترمیم به کمک پرتو فرابنفش صورت می‌گیرد [۳۴]. خراش به مدت چند دقیقه بعد از قرارگیری در معرض پرتو فرابنفش بسته می‌شود. این بازسازی به این صورت انجام می‌گیرد که مولکول‌های پلیمری در نواحی لبه تخریب شده انرژی فرابنفش را جذب کرده و آن را صرف ایجاد پیوندهای عرضی جدید در این نواحی کرده و به این ترتیب شبکه مولکول خود را بازسازی می‌کند. این روش که توسط محققان دانشگاه می‌سی‌سی‌پی جنوبی ابداع گردیده است برای یک پوشش پلی یورتان اصلاح شده با یک پلیمر شبیه کیتوسان که خود با یک ساختار حلقه‌ای شکل (که اوگزتان^۱ نام دارد و از

^۱ Oxetane



شکل ۷- ترمیم یک سامانه پوششی پلی اورتانی بر اساس سازوکار گروه‌های واکنش نداده [۳۴].

پوشش‌های سطح خودرو با تابش معمولی نور خورشید محو گردند. یافته‌های جدید پژوهشگران با کمک پلیمرهای بر پایه اتصالات بازگشت‌پذیر غیر کووالانسی نظیر پیوندهای هیدروژنی، آنها را برای دستیابی به این هدف بسیار امیدوار کرده است [۳۵]. چالش دیگر پیشروی این گونه اتصالات ایجاد تعادل بین خواص مکانیکی و خواص خودترمیمی است. وجود اتصالات بازگشت‌پذیر غیر کووالانسی نظیر پیوندهای هیدروژنی اگرچه سبب بهبود بازده خواص خود ترمیمی می شود ولی توسعه بیش از اندازه این اتصالات می تواند افت خواص مکانیکی را در پی داشته باشد. پژوهشگران در تلاش هستند تا به کمک نانوذرات تقویت کننده بستر پلیمری، بکارگیری اتصالات کووالانسی بازگشت‌پذیر و یا ایجاد تعادل بین اتصالات کووالانس غیر بازگشت‌پذیر و اتصالات غیر کووالانس بازگشت‌پذیر به پوشش‌های خودترمیم‌شونده با دوام مکانیکی دست یابند [۳۵، ۲۸].

تا به امروز، کلیه روش‌های بکارگرفته شده در سامانه‌های حاوی کپسول به اندازه‌های میکرونی محدود بوده است، در حالیکه بهتر است که اندازه کپسول‌ها به مقیاس‌های نانو توسعه داده شود. اندازه‌های میکرونی می‌تواند به فضاهای خالی بزرگی در پوشش منجر شود که خواص مکانیکی و سدکنندگی بستر پلیمری را به مخاطره اندازد. در کنار تلاش برای دستیابی به مقیاس‌های نانو، کوشش برای ساخت کپسول‌های با دیواره چقرمه با حفظ خواص خودترمیمی نیز مد نظر پژوهشگران است. بیشتر کپسول‌هایی که تاکنون ساخته شده‌اند یا چقرمه بوده‌اند یا با خواص ترمیمی بسیار خوب [۳۶، ۳۷]. ایده آل این است که کپسول به صورت هم‌زمان هر دو این ویژگی‌ها را داشته باشد که با پژوهش‌های کنونی این هدف تاکنون محقق نگردیده است. علاوه بر این، در سامانه‌های

خرایش بحث شده در مبحث قبلی، در محدوده چند میکرومتر است که به طور واضح با چشم غیر مسلح قابل مشاهده است و بنابراین این محصولات برای جلوه ظاهری پوشش، مناسب هستند. بخش صنعتی دیگری که کاربردهای مواد خودترمیم‌شونده دیده می‌شود، صنعت هوایی است. استفاده از کامپوزیت‌ها در هواپیما در سال‌های گذشته به شدت رشد کرده است. کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف تو خالی یک راه حل ممکن برای بازیابی ترک یا صدمه است. پلیمرهای خودترمیم‌شونده راه خود را در کاربردهای فضایی نیز یافته‌اند. در صنعت ساختمان نیز کاربردهای مختلفی از مواد خودترمیم‌شونده راه یافته است. برای مثال، بتن‌های خودترمیم‌شونده به زودی به واقعیت خواهد پیوست. پوشش‌های خودترمیم‌شونده مقاوم در برابر خوردگی برای اجزای فلزی ساختمان مانند فولاد برای رسیدن به طول عمر طولانی با هزینه‌های تعمیر کمتر، مفید هستند.

۴- جمع‌بندی و دورنمای پوشش‌های خودترمیم‌شونده

بی‌شک تخریب پوشش‌ها توسط عوامل مختلف محیطی نظیر تنش‌های مکانیکی و شیمیایی پدیده‌ای اجتناب‌ناپذیر است. از آنجاییکه این تخریب‌ها عمدتاً از تخریب‌های موضعی نانومقیاس آغاز می‌شوند و سپس به مقیاس‌های میکرونی و در نهایت تخریب‌های فاجعه بار منتهی می‌شوند، پژوهشگران قصد دارند که به محض وقوع تخریب در بعد نانویی، این تخریب‌های نانومقیاس را بلوکه کرده و از گسترش آن جلوگیری کرده و به این ترتیب خواص حفاظتی و زیبایی پوشش را به آن بازگردانند. در دورنمای توسعه پوشش‌های خودترمیم‌شونده خوردرویی سعی بر آن است که خراش‌های ریز سطح

راهبردها و سازوکارهایی که به کمک آنها می‌توان ویژگی خودترمیم‌شوندگی را به یک پوشش داد، به اجمال معرفی شد. این روش‌ها، شامل اضافه کردن یک سری افزودنی‌ها حاوی مواد ترمیم‌فعال، وارد کردن پیوندهای بازگشت‌پذیر کووالانسی و غیرکووالانسی به ساختار شیمیایی پوشش است. بیشتر سازوکارهای معرفی شده برای پوشش‌های سطح در مراحل اولیه تحقیقات و توسعه بوده و موارد معدودی از تجاری سازی این فناوری‌ها گزارش شده است.

خودترمیم بر پایه نگهدارنده‌های توخالی، نانولوله‌های کربنی افق جدیدی برای نگهداری مواد ترمیم‌کننده در ابعاد نانویی و توسعه این گونه فناوری‌ها در ساخت سامانه‌های پوششی خودترمیم در برابر پژوهشگران گشوده است.

۵- نتیجه‌گیری

سامانه‌های پوششی هوشمند خودترمیم‌شونده در این مقاله مورد بررسی قرار گرفت. تعاریف و اصطلاحات این سامانه‌ها معرفی گردید. مهم‌ترین

۶- مراجع

- C. Dry, "Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials", *Compos. Struct.* 35, 263-269, **1996**.
- S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, "Autonomic healing of polymer composites.", *Nature*. 409, 794-7, **2001**.
- S. J. García, H. R. Fischer, S. van der Zwaag, "A critical appraisal of the potential of self healing polymeric coatings", *Prog. Org. Coatings*. 72, 211-221, **2011**.
- S. K. Ghosh, "Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications", John Wiley & Sons, **2009**.
- S. Zwaag, "Self healing materials"- An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials |Springer, (n. d.)
- S. Benita, "Microencapsulation: methods and industrial applications", CRC Press, **2005**.
- R. Arshady, "Microspheres, Microcapsules and liposomes: general concepts and criteria", *MML Ser.* 1, 11, **1999**.
- J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, "Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers", *Macromol.* 41, 9650-9655, **2008**.
- E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, "In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *J. Microencapsul.* 20, 719-730, **2003**.
- M. Motuku, U. K. Vaidya, G. M. Janowski, "Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact", *Smart Mater. Struct.* 8, 623-638, **1999**.
- S. Bleay, C. Loader, V. Hawyees, L. Humberstone, P. Curtis, "A smart repair system for polymer matrix composites", *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 32, 1767-1776, **2001**.
- R. S. Trask, I. P. Bond, "Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres", *Smart Mater. Struct.* 15, 704, **2006**.
- H. R. Williams, R. S. Trask, I. P. Bond, "Vascular self-healing composite sandwich structures", in: Fifteenth United States Natl. Congr. Theor. Appl. Mech. 25th-31st June, **2006**.
- N. Bai, K. Saito, G. P. Simon, "Synthesis of a diamine cross-linker containing Diels-Alder adducts to produce self-healing thermosetting epoxy polymer from a widely used epoxy monomer", *Polym. Chem.* 4, 724-730, **2013**.
- N. Bai, G. P. Simon, K. Saito, "Investigation of the thermal self-healing mechanism in a cross-linked epoxy system", *RSC Adv.* 3, 20699-20707, **2013**.
- X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, "A thermally re-mendable cross-linked polymeric material", *Sci.* 295, 1698-1702, **2005**.
- X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, "New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials", *Macromol.* 36, 1802-1807, **2003**.
- B. Gyarmati, Á. Némethy, A. Szilágyi, "Reversible disulphide formation in polymer networks: A versatile functional group from synthesis to applications", *Eur. Polym. J.* 49, 1268-1286, **2013**.
- J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicolaÿ, Y. Zhang, Anna C. Balazs, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, "Self-Healing polymer films based on thiol-disulfide exchange reactions and self-Healing kinetics measured using atomic force microscopy", *Macromol.* 45, 142-149, **2012**.
- J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, "Self-Healing Materials Based on Disulfide Links", *Macromol.* 44, 2536-2541, **2011**.
- L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, "Supramolecular polymers", *Chem. Rev.* 101, 4071-4098, **2001**.
- J. Fox, J. J. Wie, B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, H. M. Colquhoun, M. E. Mackay, S. J. Rowan, "High-strength, healable, supramolecular polymer nanocomposites", *J. Am. Chem. Soc.* 134, 5362-5368, **2012**.
- A. W. Bosman, R. P. Sijbesma, E. Meijer, "Supramolecular polymers at work", *Mater. Today.* 7, 34-39, **2004**.
- T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, "Materials science: supramolecular polymers", *Nature.* 453, 171-173, **2008**.
- P. Krol, "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers", *Prog. Mater. Sci.* 52, 915-1015, **2007**.
- J. M. Vega, A. M. Grande, S. van der Zwaag, S. J. Garcia, "On the role of free carboxylic groups and cluster conformation on the surface scratch healing behaviour of ionomers", *Eur. Polym. J.* 57, 121-126, **2014**.
- R. F. M. Lange, E. W. Meijer, "Supramolecular polymer interactions using melamine", *Macromol. Symp.* 102, 301-308, **1996**.
- H. Yari, M. Mohseni, M. Messori, Z. Ranjbar, "Tribological properties and scratch healing of a typical automotive nano clearcoat modified by a polyhedral oligomeric silsesquioxane compound", *Eur. Polym. J.* 60, 79-91, **2014**.
- S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M.E. Mackay, I.W. Hamley, S.J. Rowan, "A healable supramolecular polymer blend based on aromatic pi-pi stacking and hydrogen-bonding interactions", *J. Am. Chem. Soc.* 132, 12051-12058, **2010**.
- S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, et al., "A self-repairing, supramolecular polymer system: healability as a consequence of donor-acceptor pi-pi stacking interactions", *Chem. Commun. (Camb).* 6717-6719, **2009**.
- L. R. Hart, J. H. Hunter, N. A. Nguyen, J. L. Harries, B. W. Greenland, M. E. Mackay, H.M. Colquhoun, W. Hayes, "Multivalency in healable supramolecular polymers: the

- effect of supramolecular cross-link density on the mechanical properties and healing of non-covalent polymer networks," *Polym. Chem.* 5, 3680-3688, **2014**.
32. X. Luo, P. T. Mather, "Shape memory assisted self-healing coating", *ACS Macro Lett.* 2, 152-156, **2013**.
33. H. Jeon, P. Mather, T. Haddad, "Shape memory and nanostructure in poly (norbornyl-POSS) copolymers," *Polym. Int.* 49, 453-457, **2000**.
34. B. Ghosh, M. W. Urban, "Self-repairing oxetane-substituted chitosan polyurethane networks", *Sci.* 323, 1458-60, **2009**.
35. A. Hashemi, N. Jouault, G. A. Williams, D. Zhao, K. J. Cheng, J. W. Kysar, Z. Guan, S.K. Kumar, "Enhanced glassy state mechanical properties of polymer nanocomposites via supramolecular interactions", *Nano Lett.* 15, 5465-71, **2015**.
36. H. Wei, Y. Wang, J. Guo, N. Z. Shen, D. Jiang, X. Zhang, X. Yan, J. Zhu, Q. Wang, L. Shao, H. Lin, S. Wei, Z. Guo, Advanced micro/nanocapsules for self-healing smart anticorrosion coatings, *J. Mater. Chem. A.* 3, 469-480, **2015**. doi:10.1039/C4TA04791E.
37. D. Y. Zhu, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, In press, doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002.