

مواد پلیمری خودترمیم: مروری بر پیشرفت‌های اخیر

1. مقدمه

پلیمرها و ترکیب‌های ساختاری در محدوده گسترده‌ای از کاربردها، شامل خودروهای حمل و نقل (ماشین‌ها، هواپیماها، کشتی‌ها، و فضاپیماها)، اجناس ورزشی، مهندسی عمران و برق بکار می‌روند. با این وجود، این مواد مستعد آسیب‌های مکانیکی، شیمیایی، گرمایی، تابش UV یا ترکیب این فاکتورها [1] می‌باشند. این امر ممکن است منجر به شکل‌گیری میکروتترک‌های عمیق در داخل ساختار شود که در آن شناسایی و دخالت بیرونی بسیار مشکل و یا غیرممکن می‌باشد. حضور میکروتترک‌ها در ماتریس پلیمری می‌تواند بهره‌دو ویژگی غالب الیاف و ماتریس ترکیب تاثیر بگذارد. [2] Riefsnider et al کاهش در ویژگی‌های غالب الیاف مانند مقاومت کششی و عمر خستگی ناشی از بازتوزیع بارها که از آسیب ماتریسی ناشی می‌شود، پیش‌بینی کرده‌است. Chamis and Sullivan [3] و اخیراً [4] Wilson et al نشان دادند که ویژگی‌های غالب ماتریسی مانند مقاومت تراکمی نیز از مقدار آسیب ماتریسی تاثیر می‌پذیرند. [5] Jang et al و [6] Morton and Godwin به طور گسترده‌ای عملکرد ضربه‌ای را در ترکیب‌های پلیمری سخت مطالعه و بررسی کردند و نشان دادند که ترک خوردگی ماتریس موجب لایه‌لایه شدن و متعاقباً شکست الیاف می‌شود. در مورد وسایل نقلیه، انتشار میکروتترک‌ها ممکن است بر یکپارچگی ساختاری اجزای پلیمری، کوتاه‌کردن طول عمر وسیله و به طور بالقوه بر سازش و ایمنی مسافران تاثیر بگذارد.

در ترکیب‌ها و پلیمرهایی که به طور فزاینده در کاربردهای ساختاری در هواپیما، ماشین‌ها، کشتی‌ها، صنایع ساخت و صنایع دفاع بکار می‌روند، چندین روش توسعه یافته‌است و توسط صنعتگران برای تعمیر یا شناسایی آسیب‌ها در ساختارهای پلیمری پذیرفته شده‌است. با این وجود، این روش‌های تعمیر معمول برای شفافبخشی میکروتترک‌های غیرقابل رؤیت در داخل ساختارها در طی عمر خدماتی آن مؤثر نیستند. در عمل، مفهوم مواد پلیمری خودشفا در دهه [8] 1980 به عنوان وسیله شفافبخش میکروتترک‌های غیرقابل رؤیت برای گسترش عمر

کاری و ایمنی اجزای پلیمری مطرح شد. انتشارات اخیر در این موضوع توسط [8] Dry and Sottos در سال 1993 و سپس [9] White et al. در سال 2001 علاقه بیشتری از عموم را به این مواد جذب کرد [10]. مثالی از چنین علاقه‌هایی سرمایه‌گذاری‌های نیروی هوایی US [11] و آژانس فضایی اروپا [12] در پلیمرهای خودشفا و حضور قوی پلیمرها در اولین کنفرانس بین‌المللی مواد شفاف‌بخش که توسط دانشگاه فناوری Delft هلند در فوریه 2007 سازماندهی شد، می‌باشد.

از نظر مفهومی، مواد پلیمری خودشفا این قابلیت ذاتی را دارند که توانایی انتقال بار خود را پس از آسیب به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود بخشند. چنین بهبودی به طور خودکار رخ می‌دهد و یا پس از بکارگیری برانگیختگی خاص (برای مثال گرما، تابش) فعال می‌شود. همچنین، انتظار می‌رود این مواد به طور چشمگیری در ایمنی و پایداری ترکیب‌های پلیمری بدون هزینه بالا از مانیتورینگ فعال یا تعمیر بیرونی سهم داشته باشند. با پیشرفت سراسری این محدوده جدید از مواد هوشمند، تقلید سیستم‌های بیولوژیکی به عنوان منبع الهام بکار رفته است [13]. مثالی از شفاف‌بخشی بیومیمتیک در خونریزی سبک عروقی است که در آن عامل‌های شفاف‌بخشی پس از ترکیب‌های خودشفا اصلی که توسط [8] Dry and Sottos ارائه شد، جریان می‌یابند. این مواد قادر به شفای آسیب ناشی از ورود دیگر سنسورها/فعال‌کننده‌ها، ترک‌خوردگی ناشی از تنش‌های باقیمانده که این امر نیز ناشی از چندشکستگی و گسستگی الیاف هستند، می‌باشد.

یک ماده شفاف‌بخش ایده‌آل قادر به حس کردن و عملکرد مداوم نسبت به آسیب در طول عمر ترکیب‌های پلیمری و بازیابی عملکرد مواد بدون تاثیر منفی بر خواص اولیه آن‌ها می‌باشد. انتظار می‌رود این امر مواد را ایمن‌تر، مطمئن‌تر و پایدارتر سازد، و در عین حال هزینه‌ها و نگهداری را نیز کاهش می‌دهد. توسعه موفق مواد پلیمری شفاف‌بخش فرصت‌های بزرگی را برای کاربردهای گسترده این مواد سبک‌وزن در ساخت ترکیب‌های ساختاری و مهم ارائه می‌دهد.

شفاف‌بخشی مواد پلیمری می‌تواند به بازیابی خواص مانند چقرمگی شکست، مقاومت کششی، صافی سطح، خواص مانع و حتی وزن مولکولی نیز کمک کند. با توجه به محدوده‌ای از خواص که در این مواد شفا داده می‌شود، مقایسه

این امر با شفابخشی بیرونی بسیار دشوار می‌باشد. [14] Wool and O'Connor روشی اساسی را برای توصیف محدوده شفابخشی در سیستم‌های پلیمری برای محدوده خواص (معادلات 1-4) پیشنهاد کردند. همان‌طور که در بخش‌های قبلی بحث شد، این رهیافت به طور کلی پذیرفته شده‌است و به عنوان پایه برای روش مخصوص (غیرویزگی) در مقایسه با راندمان شفابخشی (معادله 5) از سیستم‌های پلیمری خودشفا بکار می‌رود.

$$R(\sigma) = \frac{\sigma_{\text{healed}}}{\sigma_{\text{initial}}} \quad (1)$$

$$R(\varepsilon) = \frac{\varepsilon_{\text{healed}}}{\varepsilon_{\text{initial}}} \quad (2)$$

$$R(E) = \frac{E_{\text{healed}}}{E_{\text{initial}}} \quad (3)$$

$$R(I) = \frac{I_{\text{healed}}}{I_{\text{initial}}} \quad (4)$$

$$\text{Healing efficiency} = 100 \times \frac{\text{Property value}_{\text{healed}}}{\text{Property value}_{\text{initial}}} \quad (5)$$

که در آن R ، σ ، ε ، E و I به ترتیب نشان‌دهنده نسبت‌های بازبایی مربوط به تنش شکست، کشیدگی در طول، انرژی شکست و پارامترهای مولکولی می‌باشند.

این مرور به طور مختصر مکانیک‌های شکست مواد پلیمری و روش‌های سنتی تعمیر آسیب در این مواد را به منظور ایجاد زمینه برای تمرکز بر برجسته‌کردن پیشرفت‌های اصلی در طراحی و توسعه مواد پلیمری خودشفا در طی 15 سال اخیر توصیف می‌کند. جداول 1 و 2 خلاصه‌هایی را از این پیشرفت‌ها فراهم کرده‌است. می‌توان دید که هردو رهیافت مولکولی و ساختاری برای ترموپلاستیک خودشفا و مواد ترموست بررسی شده‌است، اگرچه در سال‌های اخیر تمایل محققان به سیستم‌های مبتنی بر ترموست تغییر پیدا کرده‌است. همچنین رهیافت‌های مختلف ارائه‌شده به منظور آماده‌سازی و مشخص کردن سیستم‌های خودشفا، ارزیابی کارآمدی سیستم‌های

خودشفا، قابلیت کاربرد مفاهیم ترکیب‌ها و مؤلفه‌های ساختاری، چالش‌ها و فرصت‌های تحقیقاتی آینده توصیف و بررسی شده‌است.

2. مکانیک‌های شکست مواد پلیمری

اگرچه فاکتورهای حرارتی، شیمیایی و دیگر فاکتورهای محیطی می‌توانند موجب آسیب در پلیمرها شوند، اما ضربه و چرخه خستگی همراه با شکست بیشترین توجه را برای کاربردهای ساختاری مواد پلیمری دریافت می‌کنند [15]. هر دو این مکانیزم شکست از طریق انتشار ترک با بار مونوتونیک تجربه شده در طی برخوردهای نوع ضربه‌ای و بارهای چرخه‌ای تجربه شده در هنگام خستگی تداوم می‌یابند. انتشار ترک [16-18] و مکانیزم‌های ترک [19-20] همراه با این شکست‌ها در مواد پلیمری مدل‌سازی شده‌اند و به طور گسترده‌ای تحقیق و بررسی شده‌است. در انتشار ترک، انرژی آزاد شده در طی ترک‌خوردگی باید برابر با، یا بزرگتر از انرژی موردنیاز به منظور ایجاد سطوح جدید در مواد [1,21] باشد. اگرچه مدل‌های جدید برای انتشار ترک همچنان در حال توسعه می‌باشند [22, 23]، مدل‌سازی بیشتر انتشار ترک مبتنی بر پارامتری است که K_I [24, 25] نامیده می‌شود. در نوع بازشدگی ترک، رشد شکست (مد I در شکل I) مربوط به عمق ترک، هندسه ماده/ترک و تنش‌های اعمال شده می‌باشد. وقتی تنش اعمال می‌شود و هندسه ترک در خلال بارگذاری مونوتونیک یا چرخه‌ای تغییر می‌کند، فاکتور شدت تنش بحرانی (K_{I0}) بدست می‌آید و سپس رشد ترک رخ می‌دهد. در خلال برخورد آسیب ضربه‌ای (شامل بار مونوتونیک)، گسترش انتشار ترک مربوط به فاکتور شدت تنش بیشینه ($K_{I\max}$) می‌باشد. در خلال آسیب نوع خستگی انتشار ترک مربوط به $K_{I\max}$ و تغییر در K_I در خلال چرخه (ΔK) می‌باشد [26]. به منظور شفاف‌بخشی ترک‌های پلیمرها، سطح شکسته نیاز به مهر و موم دارد یا متناوباً رشد ترک باید مختل شود.

شکل 2 چندین روش برای تاخیر رشد ترک را نشان می‌دهد [24, 27]. اساساً، تاخیر رشد ترک وقتی انرژی در داخل ماده باردار بدون گسترش ترک موجود متلاشی می‌شود، رخ می‌دهد. تاخیر ذاتی رشد ترک را می‌توان از طریق انتخاب مونومر مناسب و درمان سیستم عامل [28-29]، تغییر نسبت مؤلفه‌های درمان‌کننده [30-32]، یا استفاده از افزودنی یا تصحیح‌کننده‌ها بدان دست‌یافت. این رهیافت‌های ذاتی در تاخیر رشد ترک راه جایگزینی

برای کاهش تنش در داخل ساختار اصلی فراهم می‌کند و به طور کلی به منظور بهبود ویژگی‌های ذاتی مواد خام به جای اجزای شفاف‌بخش آسیب‌بکار می‌روند. مکانیزم‌های تاخیر رشد ترک بیرونی به عنوان ابزار اولیه از تعمیر آسیب در هردو روش سنتی و خودشفا بکار می‌روند. این امر به طور کلی اتلاف انرژی از انتشار نوک ترک از طریق تغییر مکانیزم در پشت نوک ترک درگیر می‌شود. افزودنی‌ها وقتی کشیده می‌شوند یا در فضای خالی پشت نوک ترک متراکم می‌شوند، می‌توانند به عنوان سخت‌کننده‌های ذاتی عمل کنند [36]. معمول‌ترین مکانیزم سخت‌کننده بیرونی وصله کردن می‌باشد که در آن سطح ترک خورده با یک ماده سخت پوشیده یا پر می‌شود. وصله کردن، پشتیبانی مکانیکی از نوع جوش یا اتصال برای مواد آسیب‌دیده، تاخیر انداختن انتشار ترک و بازیابی شدت ساختاری به ترکیب پلیمر را فراهم می‌کند. روش‌های خارجی برای تولید مواد پلیمری خودشفا که از مکانیزم‌های سخت‌کننده بیرونی استفاده می‌کنند، تمرکز این مقاله می‌باشد.

5- خوددرمانی مواد ترموست

جستجو برای مواد ترموست خودشفا منطبق با این مواد به طور بسیار گسترده‌ای در کاربردهای ساختاری بکار می‌رود. این کاربردها به طور کلی نیازمند مواد سخت با پایداری حرارتی بالا می‌باشند که بیشتر ترموپلاستیک‌ها این خواص را ندارند. سختی و پایداری حرارتی ترموست‌ها از ساختار مولکولی حلقه عرضی آن‌ها ناشی می‌شود، به این معنا که این مواد پویایی زنجیره‌ای ندارند بنابراین به سختی در ترموپلاستیک‌های خودشفا بکار می‌روند. در نتیجه ساختار مولکولی و شیمیایی مختلف آن‌ها توسعه ترموست‌های خودشفا، به طور مجزا مسیرهای متفاوتی را طی می‌کند.

معمول‌ترین رهیافت‌ها برای مواد خودشفای خودکار مبتنی بر ترموست شامل تلفیق عامل‌های خودشفا در داخل مجرای شکننده قبل از افزودن مجراها به ماتریس پلیمری می‌باشد. این مجراها به محض بارگذاری پلیمر می‌شکنند و عامل‌های خودشفا با گرانش پایین در محل‌های آسیب‌دیده برای درمان بعدی و پرکردن میکروترک‌ها آزاد می‌کنند. ماهیت دقیق رهیافت خودشفا بستگی به 1- ماهیت و موقعیت آسیب؛ 2- نوع رزین‌های خودشفا و 3- تاثیر عملکردی محیط دارد.

5.1: رهیافت الیاف توخالی

[8,104–110] Dry and Sottos مفهوم آزاد کردن مواد شیمیایی خودشفای ذخیره شده در الیاف‌های توخالی به منظور تعمیر آسیب دیدگی را توسعه دادند. این مفهوم در ابتدا به مواد سیمانی به منظور تغییر نفوذپذیری ماتریس سیمان، تعمیر ترک‌ها، جلوگیری از خوردگی و به عنوان حس گر برای اقدامات اصلاحی بکار می‌بردند [104-108, 110]. امکان‌پذیری این رهیافت متعاقبا به مواد پلیمری نیز گسترش داده شد [8, 109].

5.1.1: ساخت و شناسایی

در رهیافت الیاف توخالی، وقتی عامل شفاف‌بخش از الیاف توخالی به منظور پر کردن جریان‌های درونی و سپس درمان درجا آزاد می‌شود، شفاف‌بخشی اتفاق می‌افتد (شکل 13). تجسم‌های مختلف از این مفهوم یک بخش از سیانوآکریلات یا دو بخش اپوکسی به ترتیب عامل‌های شفاف‌بخش در اتصال با مفتول فلزی مستحکم یا مهره شیشه‌ای بکار می‌روند. شفاف‌بخشی در هر دو مورد در حداقل دوسوم نمونه‌ها پس از در معرض بودن تکراری در برابر ضربه رخ می‌دهد و آزمون‌های پیوندی در 8-12 ماه از دوره شفاف‌بخشی انجام می‌شود. امتیاز مربوط به این مفهوم در سال 2006 اعطاشد [111].

رهیافت مشابهی توسط [112] Motuku et al در سال 1999 به منظور مطالعه عملکرد ضربات پایین ورق‌های ترکیبی شفاف‌بخش شامل لوله تعمیر توخالی و شیشه جامد S-2 فابریک مستحکم در اپوکسی و ماتریس‌های وینیل استر می‌باشد. اثر پارامترهای مختلف مانند نوع مواد لوله‌ای ذخیره‌ای، تعداد و توزیع فضایی لوله‌های تعمیر و همچنین نوع عامل‌های شفاف‌بخشی (وینیل استر 411-C50 یا EPON-862 اپوکسی) نیز بررسی و تحقیق شد. ورقه‌های تک‌سو شامل یک، دو یا سه لوله تعمیر به طور موفق با فرایند مدول‌سازی انتقال رزین به کمک خلاء ساخته شده‌است. در بین مواد لوله‌ای مختلف تحت ارزیابی، لوله شیشه‌ای (برای مثال شیشه بروسیلیکات و شیشه فلینت) به مس و لوله آلومینیومی ترجیح داده می‌شوند زیرا ترکیب آن‌ها بر رفتار شکست ضربه‌ای ورقه‌ها در محدوده انرژی موردنظر تاثیر نمی‌گذارد و در سطوح انرژی پایین که در آن به سختی آسیب قابل رؤیت رخ می‌دهد، شکسته می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که تعداد و توزیع مکانی لوله‌های تعمیر بر عملکرد میکروساختاری و ضربه‌ای

ورقه‌های خودشفا تاثیر می‌گذارد. به نظر می‌رسد افزایش فاصله بین لوله‌های تعمیر و استفاده از لوله‌های با قطر کوچکتر به منظور ورقه‌سازی، مشکل جای خالی در طی فرایند ساخت را ناشی می‌شود. چون لوله‌های شیشه‌ای مورد استفاده برای ذخیره‌سازی مواد شیمیایی شفاف‌بخش در کار در مقایسه با مورد الیاف استحکام دهنده ($12 \mu m$) در ورقه‌ها نسبتاً بزرگ (تا 1.15 mm) می‌باشد، این تردید وجود دارد که موجب بالا رفتن غلظت تنش نامطلوب و منجر به شروع شکست در داخل ساختار ترکیب شوند.

در سال 2001، Bleay et al. [113] ترکیب اپوکسی خودشفا را با استفاده از الیاف شیشه توخالی کوچکتر (با قطر بیرونی $15 \mu m$ و قطر داخلی $5 \mu m$) توسعه داد تا به عنوان استحکام‌بخش ساختاری و به عنوان محفظه-هایی برای مواد شیمیایی خودشفا (سیانواکریلات یا اپوکسی) و رنگی کردن مات اشعه X عمل کند. حضور رزین شفاف‌بخش در هسته الیاف توخالی موجب تاثیر منفی بر رفتار ضربه‌ای ترکیب‌ها نمی‌شود. با این وجود، پرکردن و آزاد کردن مواد شیمیایی شفاف‌بخش از الیاف توخالی ریز حتی با روش عمل مویرگی وابسته به خلاء توسعه یافته مخصوص نیز مشکل‌زاست. پرکردن با یک بخش رزین سیانواکریلات موفق نیست، زیرا سرعت درمان رزین شفاف‌بخش از سرعت نفوذ آن سریعتر می‌باشد که این امر منجر به مسدود شدن انتهای الیاف توخالی می‌شود. پرکردن با دویخش اپوکسی سیستم شفاف‌بخش بسیار امکان‌پذیرتر می‌باشد اگرچه کاهش چشمگیر گرانروی رزین قبل از پرکردن مورد نیاز می‌باشد. این امر با گرمادهی مواد شیمیایی و پانل‌های ترکیبی تا 60 درجه سانتیگراد و افزودن 40% استون به رزین حاصل می‌شود. چون حذف کل حلال از ترکیب مشکل می‌باشد، شانس شکل‌گیری حباب در ترکیب در طی درمان وجود دارد. اجرای عملی این رهیافت، به خصوص در مورد اجزای بزرگ، چالش نیاز به گرمادهی اجزاء و حذف حلال را ایجاد می‌کند. به دلیل مشکلات پیش‌آمده، نویسندگان استفاده از الیاف شیشه‌ای توخالی بزرگتر با قطر بیرونی $40 - 60 \mu m$ و قطر داخلی $50 \mu m$ به منظور اجتناب از برخی مشکلات تولید پیشنهاد می‌کنند.

تحقیق در تولید ترکیب‌های خودشفا مبتنی بر روش الیاف توخالی توسط Bond و همکارانش [114-117, 12] در سال‌های اخیر تداوم یافته‌است. این گروه استفاده از عامل‌های شفاف‌بخش مبتنی بر اپوکسی و رنگ UV شامل

الیاف توخالی به عنوان یک جزء چندعملکردی برای استحکام ساختاری، خودشفا و شناسایی آسیب درجا را پیشنهاد کردند. ایده درخور کردن سیستم‌های خودشفا برای کاربرد خاص با تغییر مواد شیمیایی خودشفا و تعداد و موقعیت عامل شفا بخشی شامل لایه‌های الیاف توخالی در داخل توده‌های ورقه‌ای می‌باشد. Pang and Bond [114] از یک وسیله خانگی به منظور تولید الیاف شیشه‌ای توخالی با قطر بیرونی $60 \mu m$ و 50% بخش توخالی استفاده کردند. سیستم خودشفا تحت تحقیق، الیاف شیشه توخالی تک سو را که در داخل ورقه اپوکسی/شیشه E معمولی ترکیب شده‌است، دربر می‌گیرد. رزین اپوکسی درمان نشده و سخت به عنوان عامل شفا بخش، با یا بدون حضور رنگ UV برای اهداف شناسایی انتخاب می‌شود. این مواد در داخل الیاف توخالی با استقرار اپوکسی به ترتیب در داخل لایه‌های 0 درجه سانتیگراد و سخت کننده در لایه‌های 90 درجه نفوذ می‌کنند. مطالعه بعدی [116] نشان داد که نمونه‌های آزمایش شامل 4 لایه از الیاف شیشه‌ای توخالی پر شده در 16 لایه ورقه اپوکسی/شیشه E را می‌توان به آسانی با استفاده از فرایند اتوکلاو تولید کرد.

5.1.2: ارزیابی راندمان خودشفا

تحقیق اولیه توسط Dry و همکارانش [8] بر تحقیق مکانیزم شیمیایی آزاد شده از الیاف تعمیر یگانه القاشده در ماتریس پلیمری متمرکز شده بود. ترک خوردگی کنترل شده از الیاف تعمیر و آزاد کردن مواد شیمیایی شفا بخش با اعمال پوشش پلیمری به سطح الیاف تعمیر حاصل می‌شود. با انتخاب مناسب سختی و ضخامت پوشش، کنترل چگونگی و زمان شکست الیاف تعمیر و متعاقباً آزاد کردن مواد شیمیایی خودشفا آن امکان پذیر می‌باشد. آزاد کردن مواد شیمیایی به ترک‌ها با میکروسکوپ نوری و فتوالاستیسیته مشاهده شده‌است. آزمون خارج کردن الیاف به منظور بررسی توانایی اتصال مجدد الیاف انجام شده‌است و آزمون ضربه نیز به منظور تایید توانایی پر کردن ترک‌ها استفاده شده‌است. [109] Dry مفهوم موجود در ترکیب‌های اپوکسی مهر شده مسلح شیشه‌ای را بیشتر تحقیق کرده‌است و تایید کرده‌است که گسترش آسیب در داخل ترکیب پیپت‌های شیشه‌ای $100 \mu l$ پر شده با رزین اپوکسی و سخت را پاره می‌کند و به طور جداگانه به عنوان عامل شفا بخش آن را سفت می‌کند. با این حال، هیچ مقدار مشخصی از راندمان شفا بخشی در این مطالعات اولیه گزارش نشده‌است.

[112] Motuku et al. آزادکردن و انتقال رنگ مایع همراه با رزین وینیل استر درمان نشده به عنوان عامل شفافبخش به نواحی آسیب دیده با بازرسی میکروسکوپ نوری را تایید کرده است. با این وجود، رزین شفافبخش پس از آزادکردن درمان نمی شود و خواص مکانیکی پس از خودشفایی فراهم نمی شود.

[113] Bleay et al. رنگ مات اشعه X و عامل شفافبخش اپوکسی را در الیاف توخالی کوچک ($15 \mu m$) به منظور بهبود شناسایی آسیب محصور کرد. این روش قادر به نشان دادن نواحی آسیب دیده است که با ورود رنگ به داخل منطقه آسیب دیده پس از ضربه زدن نشان داده می شود. ارزیابی راندمان شفافبخشی با آزمون ضربه (تقریباً 10٪) حتی پس از در معرض قرار گرفتن نمونه ها در ترکیبی با گرمای 60 درجه و خلاء چشم پوشی می شود.

در پیشرفت های بعدی، [114] Pang and Bond قطعات آزمون را در معرض شکستگی ضربه و ساختارهای شفافبخش مختلف قرار دادند. پرکردن و آزادکردن از الیاف توخالی با انسداد برخی از هسته های الیاف توخالی در طی آماده کردن نمونه ها همچنان یک چالش باقی مانده است. با این اوصاف، ورقه های خودشفای تازه قادر به بازیابی 93٪ مقاومت خمشی پس از آسیب ضربه ای می باشند. با این حال نشان داده شده است که توانایی خودشفایی در خلال زمان به طور چشمگیری روبه زوال می رود و نمونه ها توانایی شفافبخشی خود را پس از دوره 9 هفته ای از دست می دهند. اعتقاد بر این است که فروپاشی از حضور استون و رنگ UV در سیستم عامل شفافبخش ناشی می شود.

آزمون های راندمان شفافبخشی در نمونه های شامل 4 لایه از الیاف شیشه ای توخالی پر شده در 16 لایه ورقه اپوکسی/شیشه ای E [116] افشا کرده است که تعمیر ترک خوردگی ماتریس داخلی و لایه لایه شدگی سراسری ضخامت ورقه ها با استفاده از رزین اپوکسی دو بخشی (Cycom 823) به عنوان عامل شفافبخش انجام می شود. این عامل شفافبخش به خصوص به منظور سازگاری با پروفایل دما از شرایط مدار پایین زمین از 90 دقیقه در دمای ± 100 درجه سانتی گراد انتخاب شده است، مواد شفافبخش با توجه به کاربردهای فضایی توسعه داده می شوند. با این حال، 16٪ کاهش در مقاومت خمشی اولیه به عنوان یک نتیجه از ترکیب الیاف توخالی به ورقه های

اپوکسی/شیشه‌ای E ثبت شده است. توصیف ارائه شده این بود که حضور الیاف توخالی بزرگتر ($60 \mu m$) موجب خردشدگی جایگزیده از الیاف توخالی تحت مکان ضربه‌ای می‌شود.

Bond et al. نیز اثر حرارت بر راندمان شفابخشی از ترکیب‌های خودشفاراً بررسی کرده است [12, 116, 118].

سیستم شفابخش مبتنی بر اپوکسی بسیار سریع درمان می‌کند و به محض حرارت موجب کاهش راندمان شفابخشی به کمتر از 89٪ می‌رسد که این امر ناشی از ناکافی بودن زمان دسترسی جهت پراکندگی عامل شفابخش [116] در داخل ماتریس پلیمری قبل از شروع به درمان شدن می‌باشد. اگرچه این راندمان شفابخشی کاهش یافته هنوز هم بزرگتر از موارد گزارش شده قبلی است، اما آسیب شفایافته در این ترکیب‌ها به نقطه بحرانی شکست در مواد نمی‌رسد. تحت شرایط آزمون مورداستفاده توسط Bond و همکارانش، ترکیب‌های بدون عوامل شفابخشی نیز راندمان‌ها شفابخشی تا 87٪ دارند [115]، به این معنا که بالاترین راندمان دست‌یافته در این تحقیق در واقع نشانگر 10٪ بهبود با در نظر گرفتن نمونه آسیب‌دیده بدون حضور عامل شفابخش می‌باشد.

هرچند از لحاظ مفهومی جالب است، اما نشان داده شده است که الیاف توخالی بزرگ در ماتریس شکننده به سطح مشخصی از شفابخشی به قیمت خواص مکانیکی ذاتی سیستم‌ها ناشی از جمع‌شدگی تنش [119] می‌رسند. علاوه بر آن، مفهوم الیاف توخالی ممکن است برای شفابخشی در سطح صاف به دلیل قطرهای بزرگ الیاف‌ها مناسب نباشد. پیشرفت‌های بیشتر عملکردی و توانایی تولید این ترکیب جالب به منظور ایجاد صنعتی بادوام موردنیاز می‌باشد. این موارد شامل موارد زیر است:

- روش‌هایی برای پرکردن و مهر کردن الیاف توخالی
- تحقیق امکان‌پذیری استفاده از الیاف توخالی جایگزین مانند نانولوله‌های کربنی برای عملکرد بهتر و سازگاری با الیاف گرافیت و الیاف کربن شامل ورقه‌های ترکیبی.
- عامل‌های مهر و موم کردن مختلف
- توسعه عوامل شفابخشی به منظور سازگاری ماتریس‌های مختلف
- ماندگاری و اقتصادی بودن مواد شیمیایی مورد نیاز جهت تحلیل کاربردهای عملی

- توسعه سیستم‌های شفافبخشی مجدد، که مقاومت بالا و فعالیت زیاد را فقط در هنگام نیاز فراهم می‌کنند.
- پرکردن مؤثر و جایگذاری الیاف توخالی در کاربردهای مقیاس بزرگ
- بررسی مهرکردن مؤثر پس از باقی ماندن آسیب

5.2: رهیافت میکروانکپسولاسیون

رهیافت میکروانکپسولاسیون تاکنون بیشترین مورد مطالعاتی مفهوم خودشفا در سال‌های اخیر بوده است. جدول 3 نوع سیستم‌های شفافبخشی موردن تحقیق در متون را خلاصه کرده است و بیان کرده است که سیستم خودشفای مبتنی بر پلیمریزاسیون (بسپارش) قلب و تحریف حلقه باز (ROMP) بیشترین توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است. این رهیافت خاص شامل ترکیب عامل شفافبخش میکروانکپسولاسیون و کاتالیست پراکنده در داخل ماتریس پلیمری می‌باشد [120-122]. به محض ترک خوردگی آسیب القایی، ریزکپسول‌ها با انتشار روبه جلوی ترک ناشی پاره می‌شوند و منجر به آزاد شدن عامل شفافبخش به ترک‌ها با عمل مویرگی می‌شوند (شکل 14). واکنش شیمیایی بعدی بین عامل شفافبخش و کاتالیست القاشده ماده را مهر می‌کند و از رشد بیشتر ترک جلوگیری می‌کند. برخی تشابهات واضح بین میکروانکپسولاسیون و رهیافت‌های الیاف توخالی وجود دارد، اما استفاده از ریزکپسول‌ها ایجاد مشکلات تجربه شده در رهیافت توخالی الیاف را کاهش می‌دهند.

رهیافت میکروانکپسولاسیون به طور بالقوه در دیگر سیستم‌های مواد شکننده مانند سرامیک‌ها و شیشه‌ها نیز کاربرد دارد [9]. اگرچه امکان‌پذیری فناوری عمدتاً در ماتریس‌های اپوکسی تست شده است، اما دیگر ماتریس‌ها مانند پلی‌استر و وینیل استر نیز مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است. برخلاف رهیافت الیاف توخالی، Kumar and Stephenson [123] ادعا کرده است که رهیافت میکروانکپسولاسیون را می‌توان برای تولید سیستم‌های پوششی خودشفا نیز بکاربرد. این پوشش‌ها با تلفیق میکروکپسول‌های خودشفا ($60 - 150 \mu m$ در قطر) به منظور کنترل پوسته پوسته شدن گرد و غبار سرب و محافظت بستر زیرین از آسیب دیدگی ایجاد می‌شوند.

5.2.3: ارزیابی راندمان خودشفا

راندمان‌های خودشفا در ورقه‌های اپوکسی مستحکم الیاف و اپوکسی شست و رفته و به مقدار کمتر در پلی استر و ماتریس‌های وینیل استر با آزمون‌های کششی، شکست و خستگی ارزیابی شده‌اند. هر یک از این آزمون‌ها ویژگی‌های عملکردی مختلف از سیستم‌های خودشفا را ارزیابی کرده‌اند.

5.2.3.1: ارزیابی راندمان خودشفا با استفاده از آزمون کششی:

[136] Sanada et al. شفا بخشی جدا شدگی سطحی در اپوکسی شست و رفته و ترکیب‌های اپوکسی مستحکم الیاف کربنی تک سو را با استفاده از آزمون کششی مطالعه کردند. تهیه ترکیب‌های مستحکم الیاف خودشفا با فروردن و پوشش رشته‌های الیاف کربن با اپوکسی مخلوط شامل 30 wt% میکروکپسول DCPD و 2.5 wt% کاتالیست گراب انجام می‌شود. سپس الیاف پوشش داده شده با رزین ماتریس اپوکسی آغشته می‌شود. بیشینه راندمان شفا بخشی ارزیابی شده پس از دوره شفا بخشی 48 ساعته در دمای اتاق 14٪ بوده است. شناسایی SEM سطوح شکست از نمونه‌های شفا یافته نشان می‌دهد که راندمان پایین شفا بخشی به دلیل آزاد کردن ناقص و پوشش ناکافی عامل شفا بخش DCPD در صفحه شکست می‌باشد. پیشنهاد شده است که بالاترین راندمان شفا بخشی با کنترل زبری سطوح و قطر میکروکپسول‌ها [125] حاصل می‌شود. به عبارت دیگر، ترکیب‌های مستحکم الیافی خودشفا که در تنش‌های عمود بر الیاف تست شده‌اند، جدا شدگی سطحی به عنوان مد غالب شکست از خود نشان می‌دهند. بیشینه راندمان شفا بخشی حاصل با این نمونه‌ها 19٪ می‌باشد. به نظر می‌رسد حضور الیاف‌ها حالت تنش حول میکروکپسول‌ها را تصحیح می‌کند که این امر منجر به درصد بالای میکروکپسول‌های شکسته شده و آزاد شده در داخل صفحه شکست می‌شود.

مطالعات محدودی در رزین پلی استر خودشفا با ایجاد کوپن‌های کششی، شکستن آن‌ها در بخش {گج} و تعمیر دستی آن‌ها با استفاده از سیستم شفا بخش مبتنی بر استایرن [162] انجام شده است. تقریباً 75٪ از مقاومت اصلی پس از تعمیر با 1.3 wt% (1.3 درصد وزنی) نفتنات کبالت، 1.3 wt% DMA و 0.01 wt% TBC بازآیابی می‌شود. استفاده از کبالت و آغازگرهای DMA به منظور دسترسی به این سطح از تعمیر ضروری می‌باشد. بدون آغازگرها سرعت نفوذ استایرن به داخل شبکه پلی استر بسیار بالا است به طوری که استایرن بسیار کمی در

سطح ترک پس از 24 ساعت خارج می‌شوند. حضور آغازگرها سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و منجر به پرشدن 100٪ ترک می‌شود. متناوباً پلی استایرن‌های وزنی-مولکولی به داخل مواد شیمیایی خودشفا تلفیق می‌شوند تا سرعت نفوذ استایرن به داخل ماتریس پلی استر کاهش یابد. خیلی واضح نیست که آیا عامل‌های شفابخش استایرنیک در واقع در ماتریس پلی استر محصور و القا می‌شوند (یا به جریان‌ها تزریق می‌شوند)، با این حال راندمان شفابخشی 40٪ با سیستم شفابخش دارای PS 23 wt% ($M_w = 250.000$)، TBC 0.01 wt% و 76.99 wt% استایرن گزارش شده است.

5.2.3.2: ارزیابی راندمان شفابخشی با آزمون شکست

تزریق دستی عامل شفابخش و آزمون شکست به منظور تایید این امر که ROMP از DCPD به عنوان یک روش شفابخش در اپوکسی شست و رفته [128, 133] و ترکیبات اپوکسی مستحکم الیاف [134, 163] کار می‌کند، بکار رفته است. راندمان‌های شفابخشی برحسب چقرمگی شکست در محدوده 75% [9] تا 90% [128] در اپوکسی‌های شست و رفته و از 7% [133] تا 66% [135] در اپوکسی‌های مستحکم فیبری تغییر می‌کند. راندمان‌های شفابخشی چقرمگی شکست برطبق پروتکل ایجادشده قبلی [9, 128] ارزیابی شده‌اند. در این آزمون یک نمونه تیر طره‌ای دوگانه مخروطی [TDCB] به طور کامل تحت بارگذاری مد I شکسته می‌شود. هندسه نمونه تعیین مد I چقرمگی شکست نمونه از مدول‌های الاستیک، اطلاعات شکل هندسی و بار اوج بدست آمده در خلال آزمون شکست را امکان‌پذیر می‌سازد. راندمان شفابخشی ترک، η ، به عنوان توانایی نمونه شفا یافته به منظور بازیابی چقرمگی شکست [14] تعریف می‌شود:

$$\eta = K_{IC \text{ healed}} / K_{IC \text{ virgin}} \quad (6)$$

که در آن $K_{IC \text{ healed}}$ و $K_{IC \text{ virgin}}$ به ترتیب چقرمگی شکست نمونه‌های خام و شفا یافته را نشان می‌دهد. خودشفایی موفق برای رزین اپوکسی شست و رفته حاوی 5-25 WT% مونومر DCPD میکروکپسول و 2.5 WT% کاتالیست گراب نشان داده شده است. [9] White et al. بازیابی 75% از بار شکست خام برای ترکیب

اپوکسی خودشفا که با کاتالیست گراب و میکروکپسول DCPD توزیع شده است، را گزارش کرده است. این امر متناظر با متوسط راندمان شفاف‌بخشی 60% می‌باشد. [128] Brown et al. مقدار زمان مورد نیاز برای بازیابی چقرمگی ماتریس اپوکسی را با انجام آزمون‌های شکست در نمونه‌های شفاف‌یافته در بازه‌های زمانی در محدوده 10 دقیقه تا 72 ساعت پس از رخداد شکست اولیه را تعیین و بهینه‌سازی کرده است. هیچ‌گونه بازیابی قابل اندازه‌گیری از خواص مکانیکی تا 25 دقیقه اول رخ‌نداد، که این امر تناظر نزدیکی با زمان بستگی پلی (DCPD) در دمای اتاق دارد [164]. بازیابی خواص مکانیکی در 10 ساعت پس از رخداد ترک‌های اولیه به مقادیر حالت پایداری می‌رسد. همبستگی بین راندمان شفاف‌بخشی و زمان شفاف‌بخشی نیز در کار قبلی، ترموپلاستیک‌های خودشفا [14, 73, 67] مشاهده شد. در نتیجه بهینه‌سازی، 90% بازیابی چقرمگی شکست ماده خام حاصل می‌شود. مطالعه سیستماتیک بیشتر توسط [130] Brown et al. انجام شد که اثر اندازه میکروکپسول و بارگذاری راندمان شفاف‌بخشی ماتریس اپوکسی شست و رفته را تحقیق و بررسی کرد. غلظت کاتالیست گراب در 2.5 wt% ثابت نگه داشته می‌شود در حالی که قطرهای متوسط میکروکپسول DCPD بین 50، 80 و $460 \mu m$ متغیر است و بارگذاری میکروکپسول‌ها از 5 تا 25 VOL % تغییر می‌کند. بیشینه راندمان شفاف‌بخشی برای میکروکپسول‌های DCPD در غلظت پایین (5 vol %) رخ می‌دهد، در حالی که در مورد نمونه شامل میکروکپسول‌های DCPD $180 \mu m$ ، بالاترین راندمان شفاف‌بخشی فقط در بالاترین غلظت میکروکپسول (20 vol %) رخ می‌دهد، چون بیشتر میکروکپسول‌ها نیازمند تحویل حجم یکسان از عامل شفاف‌بخشی به صفحه شکست می‌باشند. در هر دو مورد، بیش از 70% بازیابی چقرمگی شکست ماده خام از طریق انتخاب دقیق غلظت میکروکپسول DCPD بدست می‌آید.

[164] Kessler and White سینتیک شیمیایی سیستم شفاف‌بخش گراب/DCPD را مطالعه کردند و نشان دادند که درجه عکس‌العمل درمان از غلظت کاتالیست و دمای شفاف‌بخشی تاثیر می‌پذیرد. آزمایشات با مقدار معلوم از کاتالیست گراب حل شده در DCPD انجام شده بود. غلظت مؤثر کاتالیست بستگی به دسترس‌پذیری کاتالیست در معرض صفحه شکست و همچنین سرعت تجزیه کاتالیست در مونومر DCPD می‌باشد. حتی با مقادیر بالا از

کاتالیست در معرض صفحه شکست، اگر سرعت تجزیه کاتالیست آهسته باشد، غلظت مؤثر کاتالیست گراب در عامل شفابخشی DCPD ممکن است نسبتاً پایین باشد.

در تلاش برای جلوگیری از تجزیه کاتالیست گراب توسط آمین عامل درمان کننده و دسترسی به پراکندگی بهتر کاتالیست در ماتریس اپوکسی، [127] Rule et al. کاتالیست گراب را با واکس پارافین به منظور فراهم کردن یک لایه محافظ غیر حلال محصور کرد. نمونه‌های شکسته آماده شد و با 5 wt% میکروکپسول DCPD امتحان گردید و مقدار کاتالیست در میکروکپسول‌ها از 0 تا 2.5% تغییر می‌کند، که این امر متناظر با 0 تا 1.25 wt% کاتالیست در نمونه‌های اپوکسی می‌باشد. خودشفایی القایی با میکروکپسول‌های کاتالیست یک رفتار الاستیک غیر خطی از خود به دلیل پلاستیک‌سازی پلی (DCPD) توسط واکس نشان می‌دهند. همین‌طور پروتکل چقرمگی شکست بحرانی توصیف شده در معادله (6) را نیز نمی‌توان بکاربرد.

بنابراین نویسنده‌ها راندمان شفابخشی را به عنوان کار درونی (یا انرژی کششی) نمونه شفایافته تقسیم بر کار درونی نمونه خام تعریف کردند که هر مورد با مساحت سطح جدید ایجاد شده به محض شکست هنجار می‌شود. تحت این فرضیات، متوسط بیشینه راندمان شفابخشی 93% با بارگذاری کاتالیست 0.75 wt% گزارش شده است. وقتی DCPD به داخل صفحه ترک رها می‌شود، واکس را حل می‌کند تا کاتالیست را آزاد سازد، و سپس پلیمر شود، شفابخشی در این مورد رخ می‌دهد. از این رو انجام تحلیل بسیار دقیق از خواص شکست پس از شفایافتگی به منظور درک بهتر نقش واکس بر عملکرد و قابلیت پایداری این سیستم خودشفا ضروری می‌باشد.

آزمون شکست نیز برای ارزیابی راندمان‌های شفابخشی سیستم مبتنی بر HOPDMS و PDES بکار می‌رود [148]. بیشینه راندمان شفابخشی 46% با نمونه حاوی 12 wt% PDMS، 4 wt% methylacryloxypropyl triethoxysilane (پروموتور چسبندگی) و 3.6 wt% میکروکپسول DBTL (کاتالیست) حاصل شده است. این راندمان شفابخشی نسبتاً پایین مربوط به سختی و چقرمگی شکست بسیار پایین PDMS در مقایسه با مورد ماتریس وینیل استر می‌باشد. علی‌رغم پایداری بهتر این ماده شیمیایی شفابخش

خاص در محیط مرطوب/نم‌دار، نمونه شکسته این ماده در معرض آب در خلال فرایند شفافبخشی منجر به کاهش راندمان شفافبخشی (25٪) نسبت به نمونه‌های شفاف‌یافته در هوا می‌شود.

Kessler and White [122,163] مطالعات آزمون شکست در ورقه‌های اپوکسی خودشفای مستحکم با الیاف شیشه-E موجدار را آغاز کردند. این دانشمندان بر شفافبخشی آسیب‌های شکست بین ورقه‌ای در ورقه‌های موجدار تمرکز کردند، زیرا لایه لایه شدگی شکست بین ورقه‌ای اغلب به دلیل انرژی ضربه‌ای پایین یا انحرافات تولید رخ می‌دهد. راندمان شفافبخشی ورقه‌های شفاف‌یافته درجا با آزمون DCB ارزیابی می‌شود، که راندمان شفافبخشی 20٪ [163] حاصل می‌شود که به طور قابل توجهی کمتر از راندمان شفافبخشی 51-67٪ بدست آمده با نمونه‌های کاتالیزشده دستی کمتر می‌باشد. این اختلاف راندمان شفافبخشی مربوط به سرعت و درجه بسپارش متفاوت سیستم‌های خودشفا بین شفافبخشی درجا و نمونه‌های کاتالیزشده درجا می‌باشد.

عامل‌های شفافبخش مبتنی بر سیانوآکریلات و اپوکسی نیز در ماتریس اپوکسی خودشفای مستحکم با الیاف شیشه-E موجدار [163] (با استفاده از روش تزریق دستی) بررسی و تحقیق شده‌است. نتایج این آزمون‌ها متوسط 12٪ راندمان شفافبخشی را برای اپوکسی و 122٪ برای عامل شفافبخش سیانوآکریلات نشان می‌دهند. راندمان شفافبخشی بدست آمده با سیستم شفافبخش مبتنی بر پلی (DCPD) جایی بین عامل‌های شفافبخش اپوکسی و سیانوآکریلات قرار دارد.

رفتار خودشفای نمونه‌های بافت جلا و بافت ورقه‌ای ساده توسط Kessler and White [122,163] مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نمونه‌های بافت ساتن (جلا) راندمان‌های شفافبخش پایین با مقادیر در محدوده 0 تا 10% نشان می‌دهند. مد غالب شکست برای این نمونه‌ها شکست سطحی است، که منجر به کاتالیز بسیار کوچک می‌شود که به طور مستقیم در معرض صفحه شکست می‌باشد. فرض می‌شود که بسپارش درجای عامل شفافبخش در نمونه‌های بافت ساتن بسیار آهسته یا غیرموجود می‌باشد.

به عبارت دیگر، نمونه‌های بافت ساتن نواحی بینابینی بزرگی را دارا هستند که در آن کاتالیز گراب به طور مستقیم در معرض صفحه شکست می‌باشد. چندین عامل تاثیرگذار بر راندمان شفافبخشی ورقه‌های خودشفا شناسایی شده‌اند

[163]. عامل شفافبخش باید به هردو ماده الیاف شیشه و ماتریس اپوکسی به منظور دستیابی به تعمیر کامل متصل شود. پیشنهاد شده است که بهبود بیشتر راندمان شفافبخشی با کنترل سطح الیاف یا عامل جفت‌شدگی مناسب یا با انتخاب سیستم عامل/الیاف شفافبخش سازگار امکان‌پذیر می‌باشد. راندمان شفافبخشی نیز از هردو مورد سرعت و درجه بسپارش سیستم عامل شفافبخش تاثیر می‌پذیرد، به طریقی که باید به قدر کافی سریع باشد تا از نفوذ مونومر از نواحی شکسته به ماتریس جلوگیری نماید. تحقیقات بیشتر [122, 134] به خودشفایی در ورقه‌های اپوکسی مستحکم الیاف کربن گسترش یافته‌است و شفافبخشی مستقلی از لایه‌لایه شدگی را در دمای اتاق نشان داده شده‌است. نمونه‌های DCB مخروطی عریض با تراکم قالب‌ریزی پیش‌آغشتگی الیاف کربن بافته‌شده در ماتریس اپوکسی ساخته می‌شوند. لایه‌های مرکزی که در آن لایه لایه‌شدگی پدیدار می‌شود، با 20 wt% میکروکپسول‌های DCPD و 5 wt% کاتالیزگر گراب پرمی‌شود. نمونه‌های تازه شکسته‌شده با فشار متوسط و مجاز برای شفافبخشی در دمای اتاق برای 48 ساعت جمع می‌شوند. به محض آزمون‌گیری مجدد، راندمان شفافبخشی تا 45٪ بالا می‌رود. با بالا بردن دمای شفافبخشی تا 80 درجه، راندمان شفافبخشی نیز به بیش از 80٪ افزایش می‌یابد. ظاهراً افزایش در دمای شفافبخشی منجر به افزایش کلی راندمان شفافبخشی مواد خودشفا در نتیجه افزایش سرعت بسپارش و درجه درمان سیستم شفافبخشی می‌شود. با این حال آزمایشات در رزین اپوکسی خودشفا 90٪ بازیابی در دمای اتاق را نشان می‌دهد [128]. ورقه‌های ساختاری توصیف‌شده در این مقاله شامل جرم حرارتی بالا از الیاف تقویت‌کننده و جرم کسری کم از ماتریس خودشفا می‌باشند. هردو مورد می‌توانند منجر به دمای محلی پایین در سطح ترک شوند که در آن شفافبخشی شروع می‌شود، و به اندازه ناچیزی به راندمان شفافبخشی پایین کمک می‌کند. دیگر عوامل کمک‌کننده به راندمان شفافبخشی پایین شامل افزایش ضخامت بین لایه‌ای و پراکندگی ضعیف کاتالیست می‌باشد. متوسط ضخامت لایه‌های مرکزی تقریباً 60٪ بالاتر از لایه‌های بیرونی است که شامل کاتالیزها و میکروکپسول‌های DCPD نمی‌شود. افزایش ضخامت ناحیه بین ورقه‌ای منجر به چقرمگی پایین می‌شود. بهبود بیشتر چقرمگی ورقه و راندمان شفافبخشی با کاهش غلظت کاتالیزگر و بهبود پراکندگی کاتالیزگر قبل از شکل‌گیری ورقه امکان‌پذیر می‌باشد.

5.2.3.3: ارزیابی راندمان خودشفا با آزمون خستگی

خصوصیات عملکرد خستگی بسیار پیچیده‌تر از شکست مونوتونیک است زیرا این خصوصیات بستگی به تعداد عامل‌ها مانند محدوده شدت تنش اعمال‌شده، فرکانس بارگذاری، نسبت شدت تنش اعمالی، سینتیک‌های شفابخش و بکارگیری دوره‌های باقیمانده می‌باشد [135]. تحقیقات شفابخشی موفق را بازیابی سختی ازدست داده ناشی از آسیب القایی توسط بارگذاری چرخه به جای تغییرات در سرعت رشد ترک یا عمر خستگی مطلق در نظر می‌گیرند. رزین‌های اپوکسی شامل سیستم کاتالیزگر گراب/DCPD در معرض بارگذاری چرخه قرار می‌گیرند و بررسی می‌شوند [133, 135]. مکانیزم‌ها برای تاخیر و تعمیر آسیب خستگی در ابتدا با تزریق دستی عامل شفابخش به داخل سطوح شکسته [133] قبل از بررسی شفابخشی درجا [135] ارزیابی می‌شود. رفتار انتشار ترک/خستگی اپوکسی خودشفا با استفاده از پروتکل مطرح‌شده توسط [128] Brown et al. ارزیابی می‌شود. راندمان خستگی-شفابخشی با طول عمر خستگی تعریف می‌شود:

$$\eta = (N_{\text{healed}} - N_{\text{control}}) / N_{\text{control}} \quad (7)$$

که در آن N_{healed} عدد کل چرخه‌های منجر به شکست برای نمونه خودشفا و N_{control} عدد کل چرخه‌های منجر به شکست برای نمونه مشابه بدون شفابخشی می‌باشد.

در خلال رشد ترک تحت بارگذاری خستگی (چرخه‌ای)، رقابت بین انتشار ترک و سینتیک بسپارش عامل شفابخشی عملکرد نهایی سیستم پلیمری خودشفا را تعیین می‌کند [126]. رشد آهسته ترک خستگی را می‌توان به طور کامل در طی فرایند بارگذاری متوقف کرد، اگرچه رشد سریع ترک خستگی ممکن است نیازمند چندین دوره به منظور دستیابی به طول عمر چشمگیر باشد [135]. تاخیر و تعمیر آسیب خستگی از طریق تزریق‌های دستی با استفاده از ترکیب DCPD با 2 g/l کاتالیزگر گراب به عنوان سیستم شفابخش [133] ارزیابی می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که محافظت از نوک ترک با جوش پلیمری خودشفا یک توقف موقت ترک ایجاد می‌کند و عمر خستگی را بیش از 20 مرتبه گسترش می‌دهد. چنین تاخیر ترک-خستگی با بسته‌کردن مصنوعی ترک

القایی ناشی از شکل‌گیری جوش عامل شفابخش پلیمرشده (DCPD) در نوک ترک حاصل می‌شود و از خالی-کردن کامل نوک-ترک جلوگیری می‌کند. علاوه بر آن، بسته‌شدن موفق ترک مستقل از مقاومت چسبندگی سطح رابط می‌باشد. بسته‌شدن ترک از جوش پلیمری تا تاخیر طولانی رشد ترک پس از شروع ترک ادامه و از طریق ناحیه شفایافته انتشار می‌یابد. موفقیت این مکانیزم‌ها برای تاخیر خستگی رشد اقتصادی نشانگر پتانسیل بالقوه برای شفابخشی درجا از آسیب خستگی می‌باشد.

[135] Brown et al. تحقیق در شفابخشی درجا از آسیب خستگی نمونه‌های اپوکسی با 20 wt% میکروکپسول‌های 180 μm DCPD و 2.5 wt% کاتالیزگر گراب را ادامه داد. توقف چشمگیر ترک و طول عمر وقتی سرعت شفابخشی درجا سریع‌تر از سرعت رشد ترک باشد، حاصل می‌شود. در مواردی که ترک بسیار سریع رشد می‌کند، دوره‌های استراحت زمان‌دار دقیق به منظور دستیابی به طول عمر بسیار طولانی مورد نیاز می‌باشد. در غیر این صورت طول عمر خستگی تقریباً نزدیک به صفر خواهد بود. تحت شرایط خستگی کم چرخه، طول عمر خستگی برای اپوکسی خودشفای درجا با دوره استراحت متغیر از 73٪ تا 118٪ بدست می‌آید. در مورد شرایط خستگی با چرخه بالا ($N_{healed} > 10000$)، طول عمر کل خستگی نمونه‌ها در محدوده 89٪ تا 213٪ گزارش شده است.

به طور خلاصه، کاربرد سیستم خودشفای کاتالیزگر گراب/DCPD برای تعمیر آسیب ناشی از خستگی در تعدادی از موارد [165-168] تحقیق و بررسی شده است و راندمان‌های شفابخشی تا 213٪ بدست آمده است [135]. آزمون‌ها نشان می‌دهند که شفابخشی و تاخیر رشد ترک در شرایط خستگی تنش پایین به آسانی اتفاق می‌افتد. در تقابل با این، اگر دوره‌های استراحت در چرخه خستگی شامل شود، شفابخشی فقط در شکست‌های نوع خستگی تنش بالا اتفاق می‌افتد، و تعیین عامل شفابخش را مجاز می‌کند، درحالی‌که ترک خستگی باز نگه داشته می‌شود [135]. پتانسیل کامل فناوری بعداً با تحقیق بیشتر به منظور غلبه بر برخی مشکلات فنی مانند دسترس‌پذیری محدود عامل شفابخش در مکان آسیب‌دیده، پایداری محیطی محدود از عوامل شفابخش، مشکلات بالقوه با قابلیت

انتقال الیاف مستحکم، عدم تحرک عوامل شفافبخشی در دماهای پایین، طول عمر عامل‌های شفافبخشی، و شفافبخشی شکستگی‌های متعدد بیشتر درک خواهد شد.

5.7: دیگر رهیافت‌ها

در طی توسعه ترموست‌های خودشفا شامل استفاده از آلیاژ حافظه‌دار، افزودنی‌های اثرناپذیر و ماتریس‌های جاذب آب، چندین رهیافت دیگر نیز انجام شد. این رهیافت‌ها را می‌توان از موارد مطرح شده در بخش‌های قبلی جدا کرد، زیرا موارد قبلی انحرافات ساختاری را تعمیر نمی‌کردند، اما خواص دیگر مانند صافی سطح یا نفوذپذیری را نشان می‌دادند. تمرکز این فناوری‌ها بر تعمیرهای غیرساختاری مقایسه‌هایی را با مشکلات پلیمرهای خودشفای سنتی ایجاد کرد. با این وجود، این رهیافت‌ها توسعه خلاقانه راه‌های باز را به کاربردهای جایگزین از سیستم‌های پلیمری خودشفا نمایش داد.

5.7.1: خودشفایی با مواد حافظه‌دار

روش تولید سطوح خودشفا براساس استفاده از مواد حافظه‌دار در سال 2004 توسط Cheng et al. [193] ارائه شد. این گروه بازبایی کامل سطوح دنانه‌دار یا خراشیده را با گرمادهی (تا 150 درجه) و سپس خنک کردن با مواد توصیف کردند. اگرچه مثال‌های توصیف شده به آلیاژهای نیکل-تیتانیوم [193-195] محدود شده است، اما پلیمرهای حافظه‌دار مانند موارد توصیف شده توسط Lendlein and Kelch [196] را نیز می‌توان بکاربرد. این فناوری احتمالاً نیازمند گرمادهی برای رخداد شفافبخشی می‌باشد و در تعمیر سطوح خراشیده نیز کاربرد دارد. دیگر فناوری‌های خودشفا شامل آلیاژ حافظه‌دار نیز گزارش شده است، با این وجود این مواد نیز شامل سیستم‌های غیرپلیمری [197-198] هستند یا به منظور کمک به دیگر فرایندهای تعمیر به جای کامل کردن تعمیر خود بکار می‌روند [199-200].

5.7.2: خودشفایی از طریق مواد متورم

Easter [201] یک کابل کم هزینه را توسعه داد که قادر به خودشفایی آسیب از طریق عمل انبساط مواد جاذب آب حول رسانا می‌باشد. مواد جاذب آب را می‌توان در هر یک از لایه‌ها پوششی کابل جایگذاری کرد. وقتی کابل

آسیب می‌بیند و آب ورودی به ترکیب جاذب آب می‌رسد، مواد جاذب آب گسترش می‌یابند و تمام منافذ، سوراخ‌ها یا ترک‌های حاضر را پر می‌کنند، بنابراین آسیب را در کابل مهر می‌کنند. ماده جاذب آب، در بردارنده پرکننده جاذب آب مانند سدیم بنتونیت یا اکسید پلی‌اتیلن پرکننده در پلیمر جاذب غیرآب مانند پلی‌ایزوبوتن یا پلی‌ایزوپرن یا پلیمر جاذب آب، یعنی پلی‌اتیلن وینیل کلراید یا رزین‌های پلی‌آکرلیک می‌باشد. راندمان شفابخشی در حق امتیاز بحث و بررسی نشده است. همچنین بیان این نکته ارزشمند است که این مکانیزم خودشفا فقط برای تعمیر آسیب‌دیدگی وقتی آب در محیط حاضر باشد، مؤثر می‌باشد.

مطالعه جزئی‌تر به منظور تعیین 1-مقدار آستانه آب برای راه‌اندازی شفابخشی و 2- اثر محتوای آب در عملکرد خودشفایی و گسترش شفابخشی حاصل موردنیاز می‌باشد.

5.7.3: خودشفایی از طریق غیرفعالی

در سال 1998، Sanders et al. [202] امتیازی را منتشر کرد که در آن یک پوشش مانع پلیمری منعطف را تعریف کرد که به طور خودکار آسیب‌هایی که از در معرض بودن تابش UV، اکسیژن و در اکسیژن اتمی خاص در محیط مداری پایین زمین ناشی می‌شوند، شفا می‌دهد. لایه پلیمری خودشفا یک ماده سیلیکون-آلی است، که با فراهم کردن سیلیکون به منظور واکنش با اکسیژن از محیط جهت تشکیل ترکیب SiO_x که در انحرافات و همچنین در محصور کردن ناخالصی‌ها و پرکردن منافذ، ترک‌ها و دیگر نقایص متراکم می‌شود، عمل می‌کند. این ساختار خودشفا را می‌توان با خود ترکیب بکاربرد یا بر بالای بستر حساس UV برای مثال بکار برد. در یک تجسم، پوشش پلیمری خودشفایی به ماده پایه دنبال‌شده با لایه‌ای از سیلیکون-اکسید اعمال می‌شود. پلیمر خودشفای مبتنی بر سیلیکون ادعا کرده است که با اکسیژن و غیرفعال‌سازی مورد زیرین هنگام رخداد هر آسیب در سیلیکون-اکسید، تعمیر هرگونه ترک، سوراخ‌ها یا نقایص موجود در مانع UV انجام می‌شود.

7. نتایج

تحقیقات در مواد پلیمری خودشفا یک زمینه فعال و جذاب می‌باشد. وراى علاقه شدید هردو گروه محققان آکادمیک و تجاری به رهیافت‌های الیاف توخالی و میکروکپسولاسیون در توسعه پلیمری خودشفا، انواع جدیدی

از فناوری خودشفا با سرعت فزاینده‌ای در دهه اخیر در حال ظهور می‌باشد. روش‌های تلفیق قابلیت‌های خودشفایی در مواد پلیمری در حال حاضر به طور مؤثری مکانیزم‌های آسیب متعددی را در سطوح مولکولی و ساختاری نشان داده‌است. فعالیت‌های این زمینه نه تنها بر رهیافت‌های مکانیکی و شیمیایی به منظور بهبود قابلیت پایداری مواد تمرکز می‌کند، بلکه شامل روش‌های جدید شناسایی آسیب درجا در مواد نیز می‌باشد. تحقیق در این حوزه در 5 سال اخیر منجر به پیشرفت پلیمرهای جدید، مخلوط‌های پلیمری، ترکیب‌های پلیمری و مواد هوشمند شده‌است، اگرچه هیچ یک از این موارد از لحاظ تجاری در حال حاضر به دلیل ناپایداری‌های ساختاری/شیمیایی سیستم‌های شفاف‌بخشی یا استفاده از افزودنی‌های گران مناسب نیست.

علاوه بر مطالعات بسیار درباره رهیافت‌های الیاف توخالی و میکروانکپسولاسیون، فناوری‌هایی که از شفاف‌بخشی با حرارت اولیه (مانند درون نفوذی مولکولی، حلقه‌های عرضی قابل برگشت حرارتی و افزودنی‌های ترموپلاستیک) استفاده می‌کنند، مسیر جایگزینی را برای توسعه پلیمرهای خودشفا در بین دیگر موارد فراهم می‌کنند. این فناوری‌ها پتانسیل بالایی در فراهم کردن توانایی‌های شفاف‌بخشی چندگانه در چارچوب زمانی گسترده دارند. پیشرفت‌های اخیر به سمت توسعه و بهینه‌سازی شبکه‌های انتقال عامل شفاف‌بخشی مویرگی [209-211] نانوکپسول‌های پرکننده عامل شفاف‌بخش که در اتصال با این شبکه‌های مویرگی بکار می‌روند، می‌باشد [212]. با مرور پیشرفت‌های اخیر مواد پلیمری خودشفا آشکار می‌شود که پیشرفت‌های چشمگیر به سمت تولید واقعی مواد خودشفای مناسب برای کاربردهای ساختاری و بازرگانی بوده‌است.