

واژه‌های کلیدی:

پوشش پلی‌اوره،
خودترمیمی،
سازوکار خودترمیمی،
بهینه‌سازی فرمول‌بندی

مروری بر بهینه‌سازی فرمول‌بندی و سازوکار خودترمیمی پوشش‌های پلی‌اوره

معین بهزادپور*، مهدی همتیان دامغانی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

چکیده ...

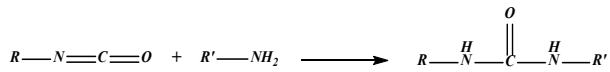
پلیمرهای خودترمیم شونده به‌عنوان دسته‌ای از پلیمرهای هوشمند طبقه‌بندی می‌شوند که قابلیت محافظت و جلوگیری از ایجاد نقص ساختاری در سطوح مختلف را دارند. پلی‌اورتان و پلی‌اوره از جمله پوشش‌هایی هستند که امروزه در کاربردهای صنعتی گوناگون مورد توجه قرار گرفته‌اند. پوشش‌های پلی‌اوره در مقایسه با پوشش‌های پلی‌اورتان با وجود فرایند شکل‌گیری مشابه دارای خواص متفاوتی هستند که از جمله آن می‌توان به مقاومت کششی بالاتر و زمان پخت کوتاه‌تر پلی‌اوره اشاره کرد. اساس عملکرد سازوکار خودترمیمی در پلی‌اوره شامل موارد گوناگونی است که ناشی از معرفی روزافزون اجزایی با قابلیت پلیمری شدن و در نهایت ترمیم آسیب‌های به‌وجود آمده در مواد هستند. راه‌حل کاربردی دیگر، استفاده از واکنش‌های شیمیایی پیوسته است که باعث شکل‌گیری پیوندهای شیمیایی و جبران آسیب‌های به‌وجودآمده بر روی مواد مختلف می‌شود. در این گزارش به‌منظور یافتن فرایندهای موثر خودترمیمی به بررسی سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی مرتبط با پوشش‌های پلی‌اوره پرداخته شده است. همچنین، بهینه‌سازی و اصلاح فرمول‌بندی در جهت دستیابی به پوشش‌های خودترمیمی با خواص مکانیکی بالا در کوتاه‌ترین زمان ممکن مورد بحث قرار خواهد گرفت. انتخاب نوع و نسبت دی‌ایزوسیانات‌ها، همچنین گسترش‌دهنده زنجیر می‌تواند تأثیر قابل‌توجهی در تسریع فرایند خودترمیمی و بهبود کارایی این نوع پوشش‌ها در طی فرایند آماده‌سازی پوشش‌های پلی‌اوره داشته باشد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

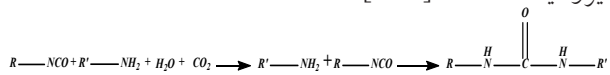
mo.behzadpour@alumni.um.ac.ir

مقدمه

بسیاری که بین این دو پلیمر وجود دارد تفاوت هایی نیز دارند که باعث شده هر یک از آنها در کاربردهای گوناگون موثرتر عمل کنند. پلی اوره در واقع از واکنش بین پلی آمید و ایزوسیانات به وجود می آید



در حالی که پلی اورتان ناشی از واکنش بین پلی آل، کاتالیزور و ایزوسیانات است [۱۲، ۳]



پلی اوره در مقایسه با پلی اورتان دارای مقاومت کششی بالاتر و زمان پخت کمتری است. با وجود خواص قابل توجه، تحقیقات در سال های اخیر صرفاً بر روی پوشش های خودترمیم شونده بر پایه پلی اورتان متمرکز بوده است. لی (Lee) [۹]. هو و همکارانش (Hu) [۱۳] با استفاده از آزومتین دی آل (Azomethine Diols) موفق به سنتز پلی اورتان الاستومر با قابلیت خودترمیمی شدند که دارای مقاومت کششی حداقل ۴۰ مگاپاسکال است. لی (Li) و همکارانش، همچنین ونگ (Wang) و همکارانش با استفاده از ساختارهای دیلز آلدردر (Diels-Alder Structure) موفق به سنتز پلی اورتان خودترمیم شونده با بازیابی خودترمیمی در حدود ۹۵ درصد شدند. [۱۶] با وجود اینکه استفاده از این نوع پوشش می تواند هزینه ها و تعداد عملیات حفظ و نگهداری از سازه ها را در برابر عوامل محیطی [۱۷، ۱۸] و به خصوص خوردگی [۱۹] به میزان قابل توجهی کاهش دهد. تحقیقات بسیار محدودی تاکنون بر روی پوشش های خودترمیم شونده بر پایه پلی اوره صورت گرفته است. پوشش های پلی اوره غالباً به عنوان پوشش های مقاوم به خوردگی ناشی از آب دریا [۲۰] شناخته می شوند. همچنین این پوشش ها توانایی مقاومت در برابر انفجار را هنگامی که به عنوان لایه های زیرین در سازه های زیر آبی و زمینی مورد استفاده قرار می گیرند نیز دارند [۲۱].

علاوه بر تغییر در ساختار شیمیایی، به منظور دستیابی به خواص و عملکرد دلخواه می توان از فرمول بندی و افزودنی های گوناگون نیز استفاده کرد که این مهم با انتخاب انواع مختلفی از مواد اولیه امکان پذیر است. با این حال، انتخاب مواد اولیه مناسب برای پوشش های پلی اوره می تواند بسیار پیچیده باشد. به طور کلی فرمول بندی این نوع از پوشش ها شامل دو بخش اصلی می شود (بخش اول شامل ایزوسیانات و رقیق کننده فعال؛ بخش دوم شامل پلی اتر آمین ها، گسترش دهنده زنجیر، افزودنی ها و رنگدانه ها). از جمله رایج ترین دی ایزوسیانات های مورد استفاده در بخش اول می توان به تولوئن ۲ و ۴ دی

در بسیاری از مواقع ساختارهایی که نیاز به محافظت دارند دور از دسترس هستند که این موضوع فرایند محافظت و نگهداری را با مشکل مواجه می کند. پلیمرهای خودترمیمی در واقع جزء مواد هوشمند صنعتی طبقه بندی می شوند که توانایی بازسازی ساختارهایی که معمولاً با مشکل ذکر شده روبرو هستند را بدون نیاز به شناسایی و دخالت دست (Manual Intervention) فراهم می کنند [۱]. مفهوم خود ترمیمی برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ میلادی مطرح شد [۲]. تحقیقاتی که توسط ساتوس (Sottos) [۳] در سال ۱۹۹۳ و وایت (White) و همکارانش [۴] در سال ۲۰۰۱ صورت گرفت توجه بسیاری را به پلیمرهای خودترمیمی معطوف کرد. در نهایت مزایای این پوشش آژانس فضایی اروپا [۵] و نیروی هوایی آمریکا [۶] را بر آن داشت تا به سرمایه گذاری در جهت پیشرفت پلیمرهای خودترمیم شونده بپردازند. اولین کنفرانس بین المللی با محوریت پلیمرهای خودترمیم شونده در سال ۲۰۰۷ برگزار شد [۷، ۸] در سال های اخیر مطالعات زیادی به منظور بهبود خواص مکانیکی پوشش های خودترمیم شونده بر پایه پلی اورتان و پلی اوره از طریق تغییر در پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار پلیمرها صورت گرفته است. هدف اصلی از انجام این تحقیقات دستیابی به بالاترین خواص مکانیکی و بیشترین بازده خودترمیمی به طور هم زمان بوده است. دانشمندی به نام لی (Lee) [۹] با اضافه کردن گروه های عاملی آزومتین (Azomethine) به ساختار پلی اورتان موفق به سنتز پوششی با بازدهی خودترمیمی ۸۶ درصد و مقاومت کششی ۵۰ مگاپاسکال شد. کیان (Qian) [۱۰] با اضافه کردن ترکیب آلکیل دی سلنید (Alkyl Diselenide) به ساختار پلی اورتان در نهایت موفق به بازیابی خواص مکانیکی پلیمر به میزان ۱۰۰ درصد شد. در حقیقت پوشش های خودترمیم شونده این قابلیت را به وجود آورده اند که بدون نیاز به مشخصه یابی های شناسایی و دخالت دست و حتی بدون نیاز به بازدیدهای دوره ای رایج بتوان از سطوح در برابر پدیده هایی نظیر خوردگی در بلند مدت محافظت کرد. این پوشش ها همچنین باعث کاهش هزینه های بالای ناشی از پدیده خوردگی و هزینه های نگهداری تجهیزاتی که دسترسی به آنها آسان نیست، می شوند. با توجه به مزایای پوشش های خودترمیم شونده انتظار می رود بازار این نوع از پوشش ها تا سال ۲۰۲۵ میلادی رشد قابل توجهی را تجربه کنند [۲۰]. پوشش های پلی اوره و پلی اورتان دارای وجه اشتراک بسیار زیادی هستند که از جمله آنها می توان به این موضوع اشاره کرد که از هر دو این پلیمرها در پوشش های محافظ در برابر خوردگی، رطوبت، خراش و مواد شیمیایی استفاده می شود. با وجود شباهت های

آن‌ها بهبود یافته است. منحنی c نشان‌دهنده مواد خودترمیم‌شونده است. هنگامی که مواد دچار آسیب می‌شوند این موضوع بر روی عملکرد آن‌ها تأثیر منفی می‌گذارد. بعد از ترمیم، عملکرد آن‌ها مجدداً افزایش می‌یابد ولی با گذشت زمان کارایی این مواد به دلیل فرسایش کاهش می‌یابد و با آسیب‌های بیشتر این چرخه مرتباً تکرار می‌شود. مواد خودترمیم‌شونده به دلیل توانایی در بهبود عملکرد خود بعد از ترمیم قادر خواهند بود تا مدت زمان عملکردی مفید را به میزان قابل‌توجهی افزایش دهند.

اساس عملکرد سازوکار خودترمیمی در پلی‌اوره شامل موارد بسیار گوناگونی است که ناشی از معرفی روزافزون اجزایی است که قابلیت پلیمری شدن و در نهایت ترمیم آسیب‌های به‌وجود آمده در مواد را دارند. همچنین یکی دیگر از راه‌حل‌های کاربردی استفاده از واکنش‌های شیمیایی پیوسته است که باعث شکل‌گیری پیوندهای شیمیایی و جبران آسیب‌های به‌وجود آمده بر روی مواد مختلف می‌شود.

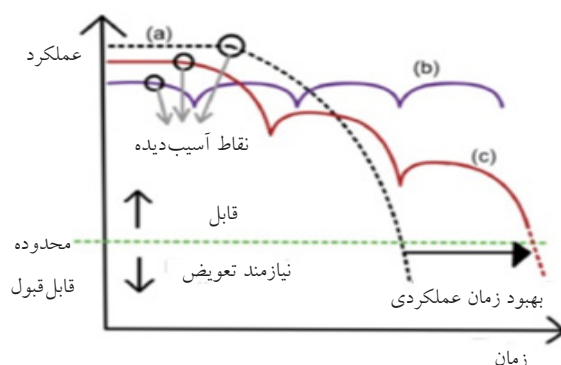
سازوکارهای چندگانه‌ای وجود دارد که از طریق آن فرایند خودترمیمی در ترکیبات بر پایه پلی‌اوره اتفاق می‌افتد. فرایند خودترمیمی می‌تواند در ترکیباتی که شامل عوامل ترمیم‌کننده (Healing Agent) که به‌صورت کیسوله شده در ماتریکس پلیمری قرار گرفته‌اند رخ دهد [۲۳، ۴]. این عوامل ترمیم‌کننده می‌توانند در ادامه به‌وسیله شکسته شدن کیسوله‌ها آزاد شوند. علاوه بر این، فرایند خودترمیمی می‌تواند به‌وسیله نفوذ درون مولکولی (Molecular Interdiffusion) [۲۴، ۲۵]، برهمکنش‌های غیر کووالانسی درشت مولکول‌ها [۲۶] یا پیوندهای کووالانسی دینامیکی (Dynamic Covalent Bonding) نیز اتفاق افتد [۱۵، ۲۷]. به‌طور کلی سازوکار خودترمیمی پلی‌اوره به دو دسته سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی یا سازوکارهای خودبه‌خودی

ایزوسیانات (TDI) و دی‌فنیل‌متان‌دی‌ایزوسیانات (MDI) اشاره کرد. TDI در واقع پیش‌پلیمری حاوی ۴۵ تا ۵۵ درصد وزنی ایزوسیانات است درحالی‌که MDI استاندارد برای آماده‌سازی پوشش‌های اسپری پلی‌اوره استفاده می‌شود و حاوی ۱۴ تا ۱۷ درصد وزنی از ایزوسیانات است. در نقطه مقابل، بخش دوم یا بخش فعال (Part R) قرار دارد که معمولاً مخلوطی از رزین‌ها یا بخش پلی‌اتری است که شامل اتیلن‌اکسید/پروپیلن‌اکسید پلی‌اتر با محدوده جرم مولکولی ۲۰۰ تا ۵۰۰۰ گرم بر مول است که دارای گروه‌های انتهایی آمینی است. پلی‌اتر آمین همچنین به‌عنوان بهبوددهنده انعطاف‌پذیری، سختی، آب‌دوستی و آب‌گریزی استفاده می‌شود. همچنین این ترکیبات باعث ایجاد واکنش‌پذیری، پایداری حرارتی مناسب، شفافیت و کاهش گرانبوی می‌شوند.

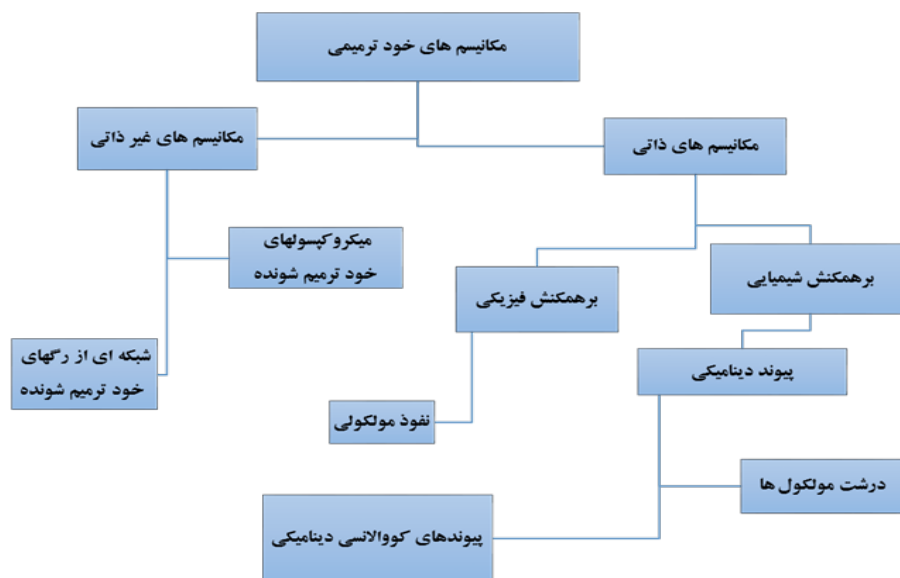
هدف از این پژوهش مروری بر سازوکارهای خودترمیمی و همچنین بهینه‌سازی فرمول‌بندی پوشش‌های پلی‌اوره است که در نهایت منجر به تسریع در فرایند خودترمیمی و بهبود بازیابی خودترمیمی می‌شود. علاوه بر این، در این گزارش به توصیف کاربردها و استراتژی‌های عملی خواهیم پرداخت که از طریق آن بتوان پوشش‌های پلی‌اوره خودترمیم‌شونده را در کوتاه‌ترین زمان ممکن و با هدف محافظت از لایه زیرین تهیه کرد. توانایی پلی‌اوره به‌عنوان ترکیب خودترمیم‌شونده که قابلیت ترمیم و بازیابی خواص مکانیکی را در کمترین زمان ممکن داشته باشد به منظور کاهش اثرات ناشی از گسترش خوردگی از اهمیت قابل‌توجهی برخوردار است. با این حال واکنش‌های جانبی ناخواسته نظیر کاهش پیوندهای دی‌سولفیدی یا پیوندهای هیدروژنی اشباع می‌تواند باعث ایجاد تداخل در انجام فرایند خودترمیمی شوند.

۲ سازوکارهای خودترمیمی پلی‌اوره

شکل شماره ۱ عملکرد مواد اصلی را در مقایسه با مواد خودترمیم‌شونده در طی گذشت زمان نشان می‌دهد. عملکرد اصلی این مواد به صورت خواصی نظیر مقاومت کششی، سختی و مقاومت در برابر خوردگی تعریف شده است. مدت زمان کارکرد مفید نیز به‌عنوان بازه زمانی تفسیر می‌شود که در آن مواد مورد استفاده در بالاتر از محدوده‌های قابل اطمینان و در شرایط عملکردی باشند که نیاز به جایگزینی نداشته باشند. منحنی a نشان‌دهنده مواد اصلی هستند که با گذشت زمان کیفیت عملکرد آن‌ها کاهش می‌یابد و مدت زمان عملکردی آن‌ها نیز محدود می‌شود. منحنی b نشان‌دهنده موادی است که به کمک روش‌های رایج اصلاح شده و به مقدار ناچیزی زمان عملکردی



شکل ۱ نمودار عملکرد بر حسب زمان را برای منحنی a (مواد معمولی)، منحنی b (مواد خودترمیم‌شونده ایده‌آل) و منحنی c (مواد خودترمیم‌شونده) نشان می‌دهد [۲۲].



شکل ۲ انواع سازوکارهای خودترمیمی را برای پلی اوره نشان می دهد.

استفاده از عوامل ترمیمی است که به صورت محبوس شده در داخل کپسول قرار گرفته اند تا در نهایت باعث ترمیم و بهبود ترک های ایجاد شده در مواد شوند. وایت (White) و همکارانش [۴]. میکروکپسول هایی بر پایه اوره-فرمالدئید با اندازه ذرات ۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر تهیه کردند که غنی از دی سیکلو پنتادی ان (DCPD) بود. این میکروکپسول های سنتز شده در ادامه به کمک کاتالیزور گراب (Grubb's Catalyst) در داخل ماتریس پلیمری قرار گرفته اند. طی دوره استفاده از این ماتریس ترک هایی بر روی بدنه آن ایجاد شد. هنگامی که ترک ها شروع به گسترش کردند میکروکپسول ها شکسته شدند و محتویات داخل آن ها (DCPD) آزاد شد. ترکیب DCPD از کپسول ها خارج و به درون ماتریس جریان می یابد. در نهایت، هنگامی که DCPD با کاتالیزور گراب برهم کنش می کند فرایند پلیمری شدن آغاز می شود و ترک ایجاد شده ترمیم می شود. در نتیجه، فرایند خودترمیمی اتفاق می افتد. طرح واره ای از این فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است.

در سال های اخیر، مطالعات متعددی بر روی سازوکار غیرذاتی و استفاده از میکروکپسول ها انجام شده است [۳۱]. با این حال، یکی از بزرگ ترین معایب این سازوکار حساسیت نسبت به رطوبت است. به عبارت دیگر، رطوبت می تواند به درون پوشش های سالم نفوذ کرده و با عوامل ترمیم شونده واکنش دهد. به منظور حل مشکل نفوذ رطوبت و کاهش درصد عوامل ترمیم شونده، Sun و همکارانش [۳۲]. از میکروکپسول های دودیواره استفاده کردند. دیوار اولیه یا دیوار داخلی به وسیله

و غیرخودبه خودی طبقه بندی می شوند. در واقع در سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی به منظور رسیدن به قابلیت خودترمیمی از عوامل ترمیم کننده استفاده می شود [۲۸]. وجه تمایز بین سازوکار ذاتی و غیرذاتی در این موضوع است که سازوکارهای غیرذاتی بر خلاف سازوکارهای ذاتی از عوامل ترمیم کننده به عنوان افزودنی استفاده می کنند. سازوکارهای خودبه خودی و غیرخودبه خودی نیز مرتبط با استفاده از عوامل خارجی برای رسیدن به قابلیت خودترمیمی است [۳۰، ۲۹]. در واقع سازوکار خودبه خودی به عوامل خارجی نظیر گرما و نور نیاز ندارد؛ در حالی که این عوامل برای سازوکار غیرخودبه خودی ضروری است. در این گزارش بیشتر به وجه تمایز بین سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی پرداخته می شود. تقسیم بندی این سازوکارها در شکل ۲ نشان داده شده است.

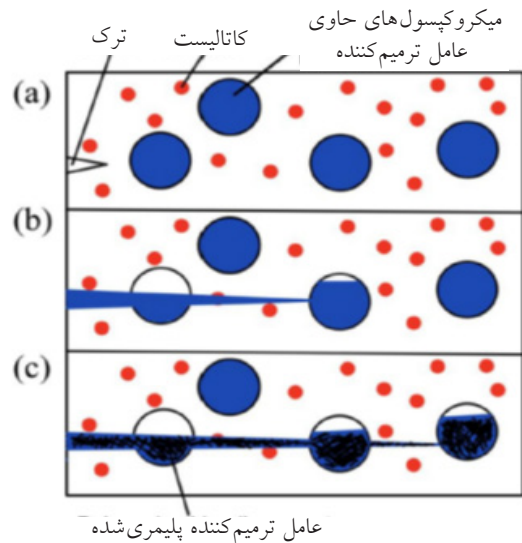
۲-۱ سازوکارهای غیرذاتی

سازوکارهای غیرذاتی در واقع به عنوان فرایندهای خودترمیمی تعریف می شوند که از محفظه های پر شده (کپسول) با عوامل ترمیمی که در بستر ماتریس پلیمری قرار گرفته اند، استفاده می کنند. به عبارت دیگر، این نوع از سازوکارها شامل خودترمیم شونده های میکروکپسولی و شبکه ای از رگ های خودترمیم شونده هستند.

۲-۱-۱ خودترمیم شونده های میکروکپسولی

فرایند استفاده از خودترمیم شونده های میکروکپسولی شامل

عوامل ترمیم‌کننده [۳۸]. در میکروکانال‌هایی که مشابه رگ‌های بدن انسان هستند ذخیره می‌شوند. این سازوکار برای اولین بار توسط دانشمندی به نام درای (C. Dry) معرفی شد [۲۳، ۲۴]. اساس عملکرد این سازوکار در شکل ۴ نشان داده شده است. میکروکانال‌های پلیمری به همراه کاتالیزور در داخل ماتریس قرار می‌گیرند. در ادامه منومرها به داخل میکروکانال‌ها نفوذ می‌کنند. هنگامی که میکروکانال‌ها از طریق رشد ترک‌ها آسیب می‌بینند منومرها از طریق ترک ایجادشده به درون ماتریس نشر پیدا می‌کنند و در تماس با کاتالیزور قرار می‌گیرند [۴۰]. در نتیجه، فرایند پلیمری شدن رخ می‌دهد و ترک ایجادشده ترمیم پیدا می‌کند. به عبارت دیگر فرایند خودترمیمی اتفاق می‌افتد. بر اساس شیوه قرارگیری میکروکانال‌ها در ماتریس پلیمری سامانه‌های خودترمیمی بر اساس مجاری شبکه‌ای را می‌توان به انواع گوناگونی نظیر یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی تقسیم‌بندی کرد. سامانه شبکه‌ای مجاری یک‌بعدی به معنی ماتریس بر پایه کامپوزیت پلیمری است که شامل خطوط لوله یک‌بعدی است. (شکل ۵ a). رزین و سخت‌کننده هر دو می‌توانند در داخل خطوط لوله یک‌بعدی متفاوتی کپسوله شوند. سامانه‌های شبکه‌ای مجاری دو و سه‌بعدی دارای اتصالات درونی بین مجاری در ابعاد میکرو و خطوط لوله رزین و سخت‌کننده هستند که در دوبعد (شکل ۵ b) یا سه‌بعد (شکل ۵ c) جریان پیدا کرده است. با استفاده از ساختارهای مجاری در ابعاد میکرو دوبعدی و سه‌بعدی، از آنجایی که جریان ثابتی از عوامل ترمیمی وجود دارد دستیابی به حلقه‌های ترمیمی چندگانه امکان‌پذیر می‌شود. با این حال، قابلیت شبکه‌های مجاری در دستیابی به حلقه‌های ترمیمی چندگانه به میزان زیادی به ساختار شبکه‌ها بستگی دارد [۴۱]. هنگامی که عوامل ترمیم‌کننده در درون خطوط لوله نفوذ می‌کنند، شبکه‌ها مستعد لخته‌شدن می‌شوند. در ادامه این لخته‌های حاوی عامل ترمیم‌کننده از خطوط لوله به سمت بخش آسیب‌دیده به جریان می‌افتند. در نتیجه توانایی خودترمیمی از بین می‌رود. به‌منظور بهبود ساختارهای شبکه‌ای که در نهایت منجر به ارتقای فرایند خودترمیمی می‌شوند، مطالعات اخیر در

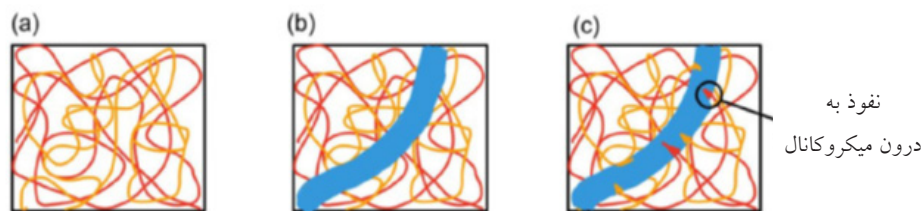


شکل ۳ (a) ترک ایجاد شده بر روی ماتریس را نشان می‌دهد، (b) گسترش ترک تخریب میکروکپسول‌ها، (c) محتویات موجود در میکروکپسول‌ها آزاد شده و در هنگام تماس با کاتالیزور پلیمری می‌شوند [۴].

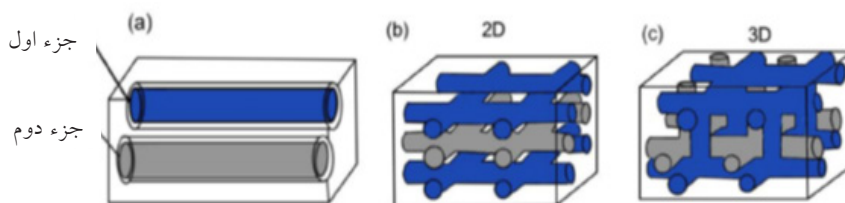
واکنش بین تترااتیلن پنتاآمین (TEPA) و ایزوسیانات تشکیل شده است و دیوار خارجی توسط پارامترهای فیزیکی منحصربه‌فرد (Physical unClonable Function (PUF)) نظیر میکروکپسول‌های دودیواره، شکل می‌گیرند. این میکروکپسول‌های دو دیواره دارای مقاومت بالاتری در برابر نفوذ آب و پدیده خوردگی بودند. پیشرفت‌هایی که در این زمینه صورت گرفت، باعث ایجاد تنوع زیادی در کاربرد میکروکپسول‌های بر پایه پلی‌اوره شد [۳۳]. امروزه میکروکپسول‌های پلی‌اوره در کاربردهای بسیار گسترده‌ای از پوشش‌های خودترمیم‌شونده ضدخوردگی [۳۴، ۳۵]. تا ذخیره انرژی استفاده می‌شوند [۳۶، ۳۷].

۲-۱-۲-۲ مجاری شبکه‌های خودترمیم‌شونده

بر خلاف سازوکار خودترمیم‌شونده میکروکپسولی، در این روش عامل ترمیم‌کننده در داخل کپسول محبوس نمی‌شود.



شکل ۴ (a) شبکه مجاری که در ماتریس کاپوزیت پلیمری قرار گرفته است. (b) برشی بر روی بدنه ماتریس اتفاق افتاده است (منطقه آبی رنگ، C) منومرهای موجود در میکروکانال‌ها به درون ماتریس نفوذ می‌کنند [۳۹].



شکل ۵ (a) سامانه‌های شبکه‌ای بر پایه مجاری یک‌بعدی، (b) سامانه‌های شبکه‌ای بر پایه مجاری دو‌بعدی، (c) سامانه‌های شبکه‌ای بر پایه مجاری سه‌بعدی [۲۸].

۸۰ تحقیقات گسترده‌ای بر روی این موضوع صورت گرفت [۲۶، ۲۷، ۴۷]. در میان تحقیقات انجام‌شده مدل وول و اکانر (Wool, O'Conner) که به توضیح فرایند بهبود ترک یا آسیب بر روی پلیمر پرداخته بودند بسیار مورد توجه قرار گرفت. با این حال در دهه ۹۰ تحقیق در این زمینه به میزان قابل توجهی کاهش یافت [۴۴]. فرایند ترمیم ترک بر اساس این سازوکار به پنج مرحله کلی تقسیم می‌شود که در جدول ۱ خلاصه شده است. بازآرایی سطحی اولین مرحله از فرایند خودترمیمی است که از طریق سازوکار برهم‌کنش فیزیکی اتفاق می‌افتد. هنگامی که سطحی که دچار نقص شده است در تماس با عامل ترمیم‌کننده قرار می‌گیرد، توپوگرافی سطح با گذشت زمان، تغییر دما و فشار تغییر خواهد کرد. این پدیده به دلیل نفوذ در توزیع زنجیر انتهایی رخ می‌دهد. زنجیر انتهایی می‌تواند به منظور بهبود در کارایی ترمیم ترک به‌طور ویژه طراحی شود [۴۹]. به عنوان مثال، بخش‌های با تنش سطحی پایین‌تر روی زنجیرهای انتهایی قرار می‌گیرند. به عبارت دیگر گونه‌های با جرم مولکولی پایین‌تر اجازه می‌دهند تا زنجیرهای انتهایی با سرعت بیشتری از بخش توده به سطح نفوذ کنند تا در نهایت بتوانند با عوامل ترمیم‌کننده برای ترمیم ترک‌های ایجادشده واکنش دهند. با این حال، اکسایش و پیوندهای عرضی با انجام واکنش‌های شیمیایی می‌توانند در سینتیک نفوذ اختلال ایجاد کنند. این پدیده در نهایت مانع از انجام فرایند خودترمیمی و ترمیم آسیب‌های ایجاد شده

راستای استفاده از فنون صنایع افزودنی (AM) حرکت کرده است [۴۲، ۴۳]. از جمله این روش‌ها می‌توان به چاپ سه‌بعدی اشاره کرد که به تولید داربست‌های موقت در سامانه‌های ترمیمی اشاره دارد.

۲-۲ سازوکارهای ذاتی

سازوکارهای ذاتی به عنوان فرایندهای خودترمیمی تعریف می‌شوند که نیازی به کاتالیزور یا عامل ترمیم‌کننده ندارند. این سازوکارها بر پایه وجود پیوندهای شیمیایی ذاتی برگشت‌پذیر در ماتریس پلیمری عمل می‌کنند که قابلیت بازچینش را دارند [۲۸، ۲۹]. سازوکارهای ذاتی به دو دسته برهم‌کنش‌های فیزیکی و برهم‌کنش‌های شیمیایی طبقه‌بندی می‌شوند. در روش برهم‌کنش‌های فیزیکی، نفوذ درونی مولکولی نیز اتفاق می‌افتد؛ درحالی‌که در برهم‌کنش‌های شیمیایی پیوندهای دینامیکی به‌وجود می‌آیند.

۲-۲-۱ برهم‌کنش فیزیکی

پدیده نفوذ درونی مولکولی برای اولین بار هنگامی کشف شد که دو پلیمر مشابه تحت دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای در تماس با یکدیگر قرار گرفتند [۴۴]. با گذشت زمان فصل مشترک بین پلیمرها از بین رفت و استحکام مکانیکی مخلوط نیز بهبود یافت [۴۴، ۴۵]. پس از این مشاهدات بود که در دهه

جدول ۱ توصیف مراحل پنج‌گانه ترمیم ترک و اهمیت آن [۴۸، ۴۹].

مراحل	توضیح
مرحله اول-بازآرایی سطح	سختی یا توپوگرافی سطح به وسیله عوامل خارجی نظیر فشار، زمان و یا دما تغییر می‌کند.
مرحله دوم-نزدیکی به سطح	ترمیم زمانی اتفاق می‌افتد که سطوح به یکدیگر نزدیک شوند یا فاصله بین آن‌ها توسط سیال ترمیم‌کننده پر شود.
مرحله سوم-ترشدگی	سطوح بایستی یکدیگر را تر کنند و قبل از اینکه فرایند ترمیم رخ بدهد باید با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند.
مرحله چهارم-نفوذ	مهم‌ترین مرحله در رشد استحکام
مرحله پنجم-آرایش تصادفی	اشاره به ایجاد تعادل در شیمی فضایی زنجیرهای غیرتعادلی که در نزدیکی سطح قرار دارند.

می‌شود [۱۶].

مرحله دوم نزدیکی سطح نامیده می‌شود. این مرحله مهم‌ترین مرحله در طی فرایند خودترمیمی است. به عبارت دیگر، این مرحله برای فرایند خودترمیمی ضروری است [۴۲]. سطوح آسیب‌دیده یا باید در کنار یکدیگر قرار بگیرند یا توسط عوامل ترمیم‌کننده احاطه شوند. هنگامی که سطوح آسیب‌دیده به یکدیگر نزدیک می‌شوند بایستی به منظور ایجاد برهم‌نش یکدیگر را ترک کنند. مفهوم ترکنندگی یا رطوبت‌پذیری (Wetability) و گسترش سیال توسط دانشمندی به نام بروچارد (Brochard) مورد بررسی قرار گرفت [۵۰]. از آن‌جایی که برخی از سیالات قدرت ترکنندگی بالاتری در مقایسه با سایر سیالات دارند قدرت ترکنندگی سطوح می‌تواند به عنوان معیاری از توانایی خودترمیمی مواد در نظر گرفته شود [۴۹]. مرحله ترکنندگی این اطمینان را ایجاد می‌کند که مواد تحرک زنجیری کافی را به منظور پیشرفت به سمت مرحله چهار دارند [۴۲]. در مواردی که سطوح آسیب‌دیده متحمل واکنش‌های شیمیایی نظیر اکسایش می‌شوند، سیال قادر به ترک کردن این سطوح نیست که در نهایت باعث ایجاد اخلال در فرایند خودترمیمی می‌شود. نفوذ، چهارمین مرحله از سازوکار ترمیم ترک است. نفوذ زنجیرها به درون ماتریس پلیمری منجر به ایجاد گره در زنجیرهای پلیمری می‌شود. این مرحله باعث بهبود خواص مکانیکی مواد ترمیم‌شده می‌شود [۴۲]. گره‌های موجود در زنجیرهای پلیمری در حال حرکت که در نزدیکی سطح قرار دارند دارای حرکات تصادفی هستند که این حرکات در طی فرایند نفوذ اتفاق می‌افتد. در ادامه، نزدیکی به سطح و ترشدگی راه را برای نفوذ به سمت سطوح آسیب‌دیده و نفوذ درونی به داخل مواد حاوی ماتریس آسیب‌نندیده هموار می‌کند. آرایش تصادفی، آخرین مرحله از سازوکار ترمیم ترک است که توسط وول و اُکانر توضیح داده شده است. این مرحله در واقع اشاره به تعادل شیمی فضایی نامتعادل زنجیرهایی دارد که در نزدیکی سطوح آسیب‌دیده قرار دارند [۵۱]. همچنین در این مرحله توزیع وزنی و جهت‌گیری بخش‌های مختلف زنجیری که در نزدیکی بخش آسیب‌دیده قرار دارد بازیابی می‌شود.

۲-۲-۲ برهم‌کنش شیمیایی

پیوندهای دینامیکی (Dynamic Bands) اشاره به هر نوع پیوندی می‌کنند که می‌تواند متحمل چندین بار شکست و تغییر شکل در نسبت تعادلی شود [۵۲]. پیوندهای دینامیکی در ادامه می‌توانند به درشت‌مولکولها و خودترمیم‌شونده دینامیک کووالانسی تبدیل شوند. خودترمیم‌شونده درشت‌مولکولی همچنین می‌توانند

در نقطه تعادلی یا زمانی که خودترمیم‌شونده‌های کووالانسی نیازمند عوامل بیرونی نظیر دما یا پرتوهای فرابنفش هستند اتفاق بیفتند [۲۸].

۱. درشت‌مولکول‌ها

درشت‌مولکول‌های خودترمیمی در واقع پیوندهای غیرکووالانسی و پیوندهای انتقالی نظیر پیوند هیدروژنی، پیوندهای غیراشباعی ($\pi-\pi$ Stacking) و پیوندهای اشتراکی فلز لیگاند هستند که به منظور تشکیل شبکه از آن‌ها استفاده می‌شود. این شبکه در ادامه می‌تواند به دفعات متحمل شکست و بازیابی شود. به عبارت دیگر پدیده ترمیم چندین بار می‌تواند در این نوع مواد رخ دهد. پیوندهای هیدروژنی این قابلیت را به صورت خودبه‌خودی تحت شرایط مطلوب و از طریق ایجاد پیوندهای اشتراکی و غیراشتراکی دارا هستند [۵۳]. این موضوع پیوند هیدروژنی را برای استفاده در موادی که از سازوکار خودترمیمی ذاتی استفاده می‌کنند به گزینه‌ای مطلوب تبدیل می‌کند. پلیمرهای خودترمیمی بر پایه پیوندهای هیدروژنی برای اولین بار توسط دانشمندی به نام لیبلر (Leibler) توسعه یافت [۵۴]. این دانشمند با استفاده از اسیدهای چرب و اوره مولکول‌هایی را سنتز کرد که در ادامه از طریق پیوندهای هیدروژنی شبکه‌ای از پیوندهای عرضی را تشکیل دادند. لیبلر کشف کرد که نمونه‌های آسیب‌دیده قادر به ترمیم خود در دمای اتاق (در حدود ۲۰ درجه سانتی‌گراد) هستند و این فرایند تا زمانی ادامه می‌یابد که بخش آسیب‌دیده غیرقابل مشاهده باشد [۵۵]. به محض اینکه فرایند شکست و ترمیم تکرار می‌شود، نمونه‌های ترمیم‌شده همچنان در امتداد بخش آسیب‌دیده متحمل شکست می‌شوند مگر اینکه فرایند ترمیم در بازه زمانی طولانی‌تری اتفاق بیفتد. همین‌طور، آن نمونه‌ها می‌توانند از طریق پیوندهای شیمیایی مکرر فرایند شکست و ترمیم را انجام دهند. در مقایسه با اوره‌های دارای پیوندهای هیدروژنی تک‌دندانه و دودندانه، اوره دودندانه توانایی ایجاد پیوند هیدروژنی قوی‌تری را دارد. در نتیجه در دمای بالاتری نزدیک به دمای تخریب پلیمر از هم گسسته می‌شوند [۵۸].

۲. پیوندهای کووالانسی دینامیکی

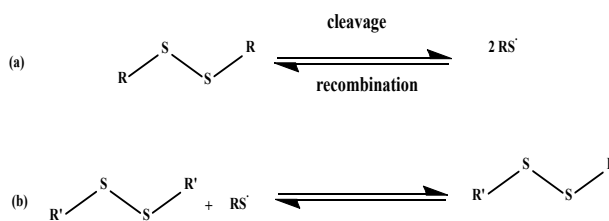
در فرایند خودترمیمی بر پایه پیوندهای کووالانسی دینامیکی، از پیوندهایی کووالانسی نظیر پیوندهای دی‌سولفیدی، واکنش‌های دیلز آلدِر و پیوندهای ایمین استفاده می‌شود. شکل ۶ برگشت‌پذیر بودن و سازوکار سه‌مرحله‌ای تبدیل پیوندهای دی‌سولفیدی را نشان می‌دهد [۵۸]. در ابتدا، گروه عاملی تیول یونیزه شده و از طریق مرحله اولیه به شکل آنیونی تیولیت تغییر می‌یابد. در مرحله دوم اتم سولفور در گروه دی‌سولفید

جدول ۳ به تفکیک عواملی که بر روی کارایی و عملکرد برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی هنگامی که از سازوکارهای خودترمیمی ذاتی استفاده می‌شود را نشان می‌دهد. به‌منظور دستیابی به حد معینی از بازده خودترمیمی در کوتاه‌ترین زمان ممکن بایستی به درک درستی از عوامل موثر بر پیوندهای دینامیکی و فرایند ترمیمی پنج‌مرحله‌ای ترک‌ها دست یابیم. ترمیم سریع ترک‌ها و شکل‌گیری مجدد پیوندهای دینامیکی می‌تواند منجر به کارایی بهتر فرایند خودترمیمی شود. علاوه بر این، جدایی فاز در ریزساختارهای پلی‌اوره همچنین می‌تواند بر روی فرایند خودترمیمی تأثیر بگذارد. در نتیجه، عواملی که می‌توانند باعث بهبود بازده فرایند خودترمیمی شوند شامل تحرک زنجیرها، جدایی فاز، بازه زمانی قبل از قرار گرفتن در تماس با سطح و تعادل سینتیکی.

۳-۱ تحرک زنجیرها

تحرک زنجیر در واقع توصیف‌کننده راحتی در حرکت زنجیرهای پلیمری در ماتریس است. با توجه به مراحل ترمیم ترک، تحرک زنجیرها در مرحله اول (بازآرایی سطوح)، مرحله سوم (ترک‌ندگی) و مرحله چهارم (نفوذ) اتفاق می‌افتند. هر چه زنجیرها راحت‌تر حرکت کنند، گروه‌های انتهایی فعال راحت‌تر با یکدیگر واکنش می‌دهند و ترک زودتر ترمیم می‌یابد که در نهایت منجر به بهبود بازده خودترمیمی می‌شود. در نتیجه، تحرک زنجیرها می‌تواند به‌عنوان یک عامل بسیار مهم در ارتقای بازده فرایند خودترمیمی در نظر گرفته شود.

بیشترین میزان جابه‌جایی که زنجیرهای ترک‌خورده می‌تواند برای برهم‌کنش‌های مربوطه داشته باشند کاملاً وابسته به میزان تحرک زنجیرها است. محیط اطراف زنجیرهای ترک‌خورده را می‌توان به سه منطقه مجزا طبقه‌بندی کرد [۶۰]. اولین ناحیه



شکل ۶ (a) شکست و بازتشکیل پیوند دی‌سولفید. (b) سازوکار سه‌مرحله‌ای تبادل پیوندهای دی‌سولفید.

توسط آنیون تیولیت در مرحله انتشار متحمل حمله هسته‌دوستی می‌شود. این فرایند باعث شکست پیوند اصلی گوگرد-گوگرد و تشکیل پیوندهای دیگر می‌شود. در مرحله سوم، فرایند پروتون‌دار کردن باعث شکل‌گیری تیول از طریق سازوکار اختتام می‌شود که در نتیجه پیوند دی‌سولفید مجدد تشکیل می‌شود.

مقایسه سازوکارهای ذاتی و غیرذاتی

به‌طور کلی، سازوکارهای غیرذاتی یا استفاده از میکروکپسول‌ها با مشکل یک‌بارمصرف بودن روبرو هستند. همچنین سازوکارهای شبکه‌ای از رگ‌های خودترمیم‌شونده با احتمال مسدود کردن الیاف موجود در هسته مواجه هستند که به‌خاطر وجود خواص خودترمیمی شبکه است. از سوی دیگر، پیوندهای دینامیکی (ذاتی) امکان ایجاد چرخه نامحدودی از فرایند خودترمیمی را دارند. این گزارش با هدف یافتن فرمول‌بندی بهینه پلی‌اوره خودترمیمی ارائه شده است که قابلیت ترمیم کردن حتی بعد از بارها شکست یا ترک را داشته باشد. این موضوع به رفع نیازهای صنعت کمک قابل توجهی می‌کند. در نتیجه این گزارش بر روی سازوکارهای خودترمیمی ذاتی متمرکز می‌شود.

۳ عوامل موثر بر کارایی خودترمیمی

جدول ۲ به‌طور خلاصه به معرفی چالش‌های پیش‌رو در هنگام استفاده از سازوکارهای ذاتی و بیرونی پرداخته است [۱۴،۳۰].

سازوکار	مزایا	معایب
میکروکپسول‌ها (غیرذاتی)	- کپسول‌ها به راحتی در ماتریس توزیع می‌شوند - سازوکار ترمیمی قابل درک	- فقط یک‌بار توان ترمیم ترک یا آسیب را دارد - از حلال‌های سمی استفاده می‌شود.
شبکه مجاری (غیرذاتی)	امکان ترمیم چندین بار عوامل ترمیم‌کننده نیز توزیع می‌شوند	ماتریس‌ها حمل‌کننده سیالات ترمیم‌کننده هستند که این موضوع باعث کاهش استحکام کامپوزیت می‌شود.
پیوندهای دینامیکی (ذاتی)	به کاتالیزور یا عامل ترمیم‌کننده نیاز ندارد فرایند ترمیم به‌صورت نامحدود رخ می‌دهد.	نیاز به محرک بیرونی دارد.

جدول ۳ عوامل موثر بر بازده فرایند خودترمیمی را نشان می‌دهد.

پارامتر	اهمیت	مراحل	
تحرك زنجير	تأکید بر اهمیت دمای انتقال شیشه و زمان استراحت مولکول‌های سطح	۱. بازآرایی سطوح	برهم‌کنش فیزیکی (ذاتی): مرحله ۳- ترمیم ترک
زمان قبل از ایجاد تماس بین سطوح	تأکید بر ضرورت در تماس قرار گرفتن بخش‌های جداشده	۲. نزدیکی به سطح	
تحرك زنجير	تعیین نسبت بازآرایی سطوح	۳. ترکندگی	
تحرك زنجير	این پدیده توسط تعداد زنجیرها و تعداد منوهرهای نفوذ کرده تحت تأثیر قرار می‌گیرند.	۴. نفوذ	
سیستیک تعادل (از گسترش دهنده‌های زنجیر استفاده شده است)	بازایی توزیع جرم مولکولی و جهت‌گیری نامنظم بخش‌های زنجیر	۵. آرایش تصادفی	
سیستیک تعادل (از گسترش دهنده‌های زنجیر استفاده می‌شود)	پیوندهای دینامیکی قابلیت تحمل چندین بار شکست و شکل‌گیری مجدد را دارند.		برهم‌کنش شیمیایی (ذاتی): پیوندهای دینامیکی

در این معادله k_B ثابت بولتزمن (Boltzmann Constant)، n_i عدد قسمت‌های کوهن (Number of Kuhn Segments) است که در ارتباط با طول زنجیر است. و ζ ضریب کسر رز (Rose Friction Coefficient) است. با توجه به معادله فوق، تحرک مولکولی با افزایش طول زنجیر کاهش می‌یابد. هنگامی که تحرک مولکولی بالاست بازده خودترمیمی در بهترین حالت خود قرار دارد و احتمالاً جرم مولکولی پلیمر نیز کاهش می‌یابد. ترکیبی از بخش‌های نرم و سخت در زنجیره پلیمری، به پلی‌اوره اجازه می‌دهد تا به‌طور هم‌زمان علاوه بر حفظ خصوصیات مکانیکی قابلیت خودترمیمی از طریق نفوذ زنجیرها را نیز داشته باشد. در دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه، بخش نرم به حالت لاستیکی تبدیل می‌شود. بخش سخت تنها بخش ممانعت‌کننده از تحرک مولکولی است. به دلیل آنکه بخش‌های نرم و سخت از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند دچار جدایی فاز می‌شوند [۶۵]. بخش‌های نرم و سخت از دو راه می‌توانند از یکدیگر جدا شوند: ترکیب فازها و جدایی فازها. در شکل‌شناسی (Morphology) ترکیب فازها بخش نرم به‌طور مستقیم به بخش سخت متصل شده است. با این حال، شکل‌شناسی جدایی فاز به‌طور واضح از بخش سخت جدا شده است [۶۶].

ساختار جدایی فاز در پلی‌اوره باعث می‌شود تا خودترمیمی

واکنش بین زنجیرها اتفاق می‌افتد. ناحیه دوم، مربوط به گروه‌های فعالی است که از یکدیگر دور افتاده‌اند ولی احتمال انجام واکنش بین آن‌ها هنوز وجود دارد. در ناحیه سوم هیچ واکنشی رخ نمی‌دهد. تعداد گروه‌های فعالی که در ناحیه اول حضور دارند بازده فرایند خودترمیمی را تعیین می‌کنند. به‌منظور دستیابی به غلظت بالاتری از گروه‌های عاملی فعال، زنجیرها بایستی از تحرک قابل‌قبولی در ناحیه اول برخوردار باشند. تحرک زنجیرها می‌تواند توسط عواملی نظیر جرم مولکولی و دمای انتقال شیشه تحت تأثیر قرار گیرد.

۲-۳ عوامل موثر بر تحرک مولکولی

جرم مولکولی

هر چه طول زنجیر افزایش پیدا کند، جرم مولکولی نیز افزایش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً عنوان شد جرم مولکولی بر روی سهولت حرکت زنجیرها تأثیر می‌گذارد. ضریب نفوذ (۱) نیز با تحرک مولکولی در ارتباط است و تحرک مولکولی نیز با طول زنجیر مرتبط است [۶۱].

$$\zeta_i = k_B T / n_i \quad (1)$$

۳-۳ هنگامه قبل از ایجاد تماس با سطح

در مسیری که در اثر برهم‌کنش قسمت‌هایی از پلی‌اوره که دچار شکستگی شده‌اند پل‌هایی ایجاد می‌شود، این مسیر را با توجه به زمان انتظار می‌توان به بخش‌های مختلفی تقسیم کرد [۶۸]. زمان انتظار به‌صورت زمان قبل از اینکه دو سطح ترک‌خورده در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند تعریف می‌شود. شکل‌گیری پل‌ها می‌تواند منجر به خودچسبی یا خودترمیمی شود. خودچسبی هنگامی اتفاق می‌افتد که غلظت گروه‌های عاملی فعال کم باشد یا تعداد پل‌های بین دو سطح به آرامی رشد یابند. از سوی دیگر خودترمیمی زمانی رخ می‌دهد که سامانه از حالت تعادل فاصله زیادی داشته باشد و تعداد گروه‌های عاملی فعال زیادی موجود باشند که در نتیجه آن سرعت رشد تعداد پل‌ها سریع خواهد بود.

با توجه به شکل ۷، خودترمیمی زمانی رخ می‌دهد که زمان انتظار از طولانی‌ترین زمان استراحت سوسپانسیون زنجیرها کوتاه‌تر باشد. با کوتاه شدن زمان انتظار، غلظت گروه‌های عاملی فعال در سطوح آسیب‌دیده بالا خواهد رفت. به‌منظور کاهش انرژی سامانه، گروه‌های عاملی فعال از طریق نفوذ غیرعادی بازترکیب خواهند شد و احتمالاً باعث شکل‌گیری پل‌هایی می‌شوند که منجر به ترمیم ترک خواهد شد. هنگامی که زمان افزایش می‌یابد، گروه‌های عاملی فعال با زنجیرهای آویزان لوب‌هایی را شکل می‌دهند که منجر به کاهش

به‌خوبی انجام نشود و این موضوع به‌خاطر عدم برهم‌کنش دینامیکی کافی در بخش سخت است. در نتیجه، شکل‌شناسی ترکیب فازها می‌تواند منجر به بازده خودترمیمی بالا شود. با این حال، هنگامی که بخش سخت به درون بخش نرم نفوذ می‌کند، این پدیده از تحرک بخش نرم ممانعت به عمل می‌آورد [۶۶] که منجر به کاهش تحرک مولکولی و درنهایت پایین بودن بازده خودترمیمی می‌شود. در نتیجه، به‌نظر می‌رسد که نیاز به بهینه‌سازی جدایی فازها ضروری باشد. در واقع این موضوع در نهایت منجر به ایجاد تعادل مابین برهم‌کنش‌های دینامیکی و تحرک زنجیر برای دستیابی به بیشترین بازده خودترمیمی می‌شود. به‌منظور دستیابی به شکل‌شناسی ترکیب فازها، از گسترش‌دهنده زنجیر با پیوندهای دینامیکی در بخش سخت که شامل برهم‌کنش‌های دینامیکی است، استفاده می‌شود. جدول ۴ برخی از گسترش‌دهنده‌های زنجیر را که به‌منظور بهبود برهم‌کنش‌های دینامیکی در راستای ارتقا بازده خودترمیمی استفاده شده است را نشان می‌دهد. درجه جدایی فاز می‌تواند بر اساس تغییر در نوع یا نسبت بخش‌های سخت تغییر کند [۶۷]. استفاده از دی‌ایزوسیانات با نسبت‌های مختلف در سنتز پلی‌اوره می‌تواند تعداد نسبی پیوندهای هیدروژنی موجود در ساختار پلی‌اوره را تغییر دهد. حضور انواع مختلفی از پیوندهای هیدروژنی در بخش سخت می‌تواند بر روی چگونگی جدایی فاز در پلی‌اوره موثر باشد که در نهایت بر روی بازده خودترمیمی اثر می‌گذارد.

جدول ۴ فهرست گسترش‌دهنده‌های زنجیر را نشان می‌دهد [۷۰].

اسم شیمیایی	ساختار شیمیایی	مخفف پلی‌اوره شکل رفته	$K_{eq} (M^{-1})$	$K_{-1} (h_{-1})$
۲ و ۶ و ۶-تترا متیل پی پیریدین		TMPCA	88	-
ترسیو بوتیل-اتیل آمین		TBEU	$10^5 \times 7.9$	0.21
دی‌اتیل آمین		DEU	$10^7 <$	0.0011

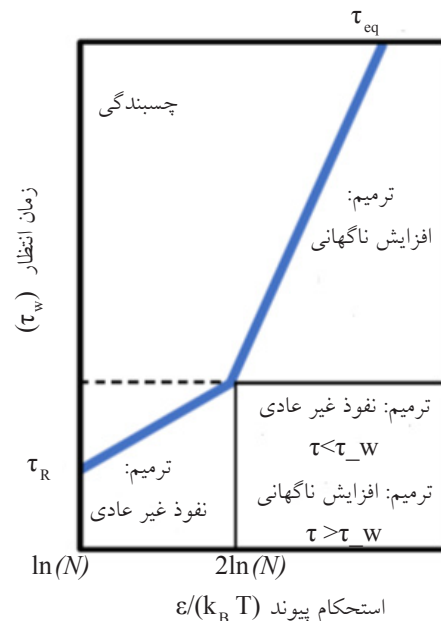
و ثابت سرعت واکنش برگشتی باید بزرگ باشند. با این حال، ثابت سرعت واکنش رفت بایستی سریع‌تر از واکنش برگشت باشد. این موضوع به این دلیل است که همواره تمایل به تشکیل پلیمر بیشتر از گسست آن بوده است و فرایند خودترمیمی در راستای ترمیم و پرکردن ترک‌ها اتفاق می‌افتد. بنابراین، ثابت تعادل بایستی بزرگ باشد. در نتیجه، برگشت‌پذیری واکنش نقش بسیار پررنگی در بهبود عملکرد خودترمیمی ایفا می‌کند. به منظور دستیابی به سینتیک تعادلی ایده‌آل و رسیدن به بازده خودترمیمی بالا، انتخاب گسترش‌دهنده زنجیر برای سنتز پلی‌اوره از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در واقع استفاده از گسترش‌دهنده‌های گوناگون زنجیر به دلیل تفاوت در ساختار و بزرگی، سینتیک تعادلی متفاوتی را نیز به وجود می‌آورد. به منظور دستیابی به ثابت تعادل بالا ترکیب آمینی مورد استفاده نباید دارای ساختار حجیم و بزرگی باشد.

با استناد به جدول ۵، ازدحام فضایی و بزرگی آمین‌ها از دی‌اتیل‌آمین (Diethylamine) تا ترشیو بوتیل اتیل آمین (Tert-butyl-ethylamine) و ۲ و ۶ و ۶ و ۶ تترا متیل پی پیریدین (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine) افزایش می‌یابد. در نتیجه، پلی‌اوره سنتز شده به کمک ۲ و ۶ و ۶ و ۶ تترا متیل پی پیریدین دارای کمترین مقدار ثابت تعادلی خواهد بود که بسیار کمتر از آن مقداری است که بتوان در عمل از آن استفاده کرد. همچنین، از آن‌جایی که پلی‌اوره خود دارای درجه پلیمری شدن بسیار پایینی است و این موضوع باعث کاهش شدید استحکام مکانیکی آن می‌شود [۷۰]. بر اساس مقدار ثابت تعادلی و ثابت‌های سرعت واکنش‌های رفت و برگشت، TBEU بزرگ‌ترین ثابت‌های سرعت را دارد که در نهایت منجر به بیشترین بازده خودترمیمی می‌شود. به‌طور کلی، انتخاب نوع گسترش‌دهنده زنجیر تأثیر بسیار زیادی بر روی سینتیک تعادلی خواهد داشت.

۴ رویکرد جدید برای سنتز پلی‌اوره خودترمیم‌شونده

۴-۱ انتخاب ایزوسیانات

بخش‌های سخت پلی‌اوره شامل ایزوسیانات است. در نتیجه، ساختار دی‌ایزوسیانات مورد استفاده در سنتز پلی‌اوره تأثیر بسیار زیادی در قابلیت خودترمیمی پلی‌اوره خواهد داشت [۶۶]. جدول ۵ دی‌ایزوسیانات‌های مرسوم در سنتز پلی‌اوره با خاصیت خودترمیمی بالا را نشان می‌دهد. IPDI دی‌ایزوسیانات با ساختار آلی حلقوی حجیم است؛ در حالی که HDI ساختار آلیفاتیک خطی دارد. از مقایسه ساختار این دو ترکیب به این نتیجه می‌رسیم که IPDI دارای ساختار حجیم‌تری در مقایسه با



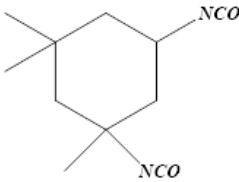

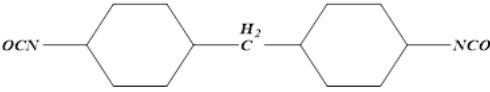
شکل ۷ نمودار بخش‌های ترمیمی و چسبندگی را نشان می‌دهد (τ_p) نشان‌دهنده طول عمر پیوند که به‌عنوان استحکام پیوندی عمل می‌کند؛ τ_{eq} که با خط سیاه ضخیم نشان داده شده است بیان‌کننده زمان تعادلی توده است که معیاری از استحکام پیوندی است؛ τ_R زمان رز (Rouse) را نشان می‌دهد.

غلظت گروه‌های عاملی فعال می‌شود. در این شرایط سامانه بسیار نزدیک به حالت تعادل خواهد بود. در نتیجه، احتمال وقوع هم‌چسبی بیشتر از خودترمیمی است. بنابراین، سطوح ترک‌خورده بایستی در بازه زمانی کوتاه با یکدیگر در تماس قرار گیرند تا از وقوع فرایند خودترمیمی اطمینان حاصل شود. این موضوع در خط مربوط به مرحله دوم (نزدیکی سطوح) سازوکارهای ترمیم ترک وجود دارد.

۴-۲ سینتیک تعادلی

سازوکارهای ذاتی به‌طور کلی مرتبط با استفاده از پیوندهای دینامیکی هستند. پلی‌اوره‌های خودترمیم‌شونده شامل این پیوندهای دینامیکی هستند. بدون حضور این نوع پیوندها پلی‌اوره، پلیمری گرماسخت می‌بود. پیوندهای دینامیکی به ترکیب اجازه می‌دهند تا واکنش‌های تعادلی رفت و برگشتی را انجام دهد. با این حال، این موضوع با شیمی معکوس (Reverse Chemistry) تفاوت دارد. شیمی معکوس همیشه منجر به خواص دینامیکی نمی‌شود [۶۹]. برای دستیابی به خاصیت خودترمیمی موثر هر دو واکنش رفت و برگشت باید سریع باشند. این موضوع بدین معنی است که ثابت سرعت رفت

جدول ۵ فهرست دی‌ایزوسیانات‌ها.

ساختار شیمیایی	مخفف	دی‌ایزوسیانات
	IPDI	ایزوفورون دی‌ایزوسیانات
	HDI72	هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات
	HMDI	۴ و ۴-دی‌سیکلوهگزیل متان دی‌ایزوسیانات

بخش‌های سخت پلی‌اوره می‌تواند بر روی نسبت بین پیوندهای هیدروژنی قوی و ضعیف تأثیر بگذارد [۶۷] که این موضوع بر روی جدایی فاز و نهایتاً بر روی بازده خودترمیمی پلی‌اوره تأثیر می‌گذارد. HMDI پیوندهای هیدروژنی قوی را شکل می‌دهند در حالی که IPDI تمایل به تشکیل پیوندهای ضعیف هیدروژنی دارند. در نتیجه، HMDI می‌تواند باعث ایجاد خواص مکانیکی قابل قبول ولی ظرفیت خودترمیمی پایین شود در حالی که IPDI دقیقاً برعکس عمل می‌کند. از سوی دیگر، ژانگ (Zhang) [۶۷] گزارش کرده است که حضور تعداد کمی از پیوندهای هیدروژنی قوی در ساختار IPDI می‌تواند منجر به ناپایداری ساختارهای پیچیده و همچنین کاهش بازده خودترمیمی شود. بنابراین، پیدا کردن راهی برای ایجاد تعادل در نسبت بخش‌های سخت پلی‌اوره برای بهینه‌کردن بازده خودترمیمی در کنار خواص مکانیکی مطلوب بسیار ضروری به نظر می‌رسد. براساس یافته‌های ژانگ نسبت IPDI:HMDI ۲:۱ مناسب‌ترین نسبت برای پلی‌اوره خودترمیم‌شونده است.

۳-۴ انتخاب گسترش‌دهنده زنجیر

گسترش‌دهنده‌های زنجیر (جدول ۶) به‌منظور بهبود خاصیت خودترمیمی پلی‌اوره مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقایسه‌ای بین پلی‌اوره حاوی گسترش‌دهنده زنجیر که دارا و فاقد دی‌سولفید بود صورت گرفت. پلی‌اوره حاوی گسترش‌دهنده زنجیر دارای گروه‌های دی‌سولفید از بازده بهتری در فرایند خودترمیمی برخوردار بود [۶۵، ۷۳]. اگرچه، موثر بودن پیوندهای هیدروژنی

HDI است. ساختار حجیم IPDI مانع از جمع شدن بخش‌های سخت می‌شود. از سوی دیگر، بخش‌های سخت HDI به دور یکدیگر جمع شده و ساختارهای سخت در هم گره خورده را ایجاد می‌کنند. به‌عنوان مثال، ایلگور (Yilgor) و همکارانش [۷۱] گزارش کردند که بخش‌های سخت در هم تنیده می‌توانند از حرکت موضعی زنجیر جلوگیری کنند. با کم شدن تحرک زنجیرها بازده سازوکارهای ترمیم ترک در مراحل ۱، ۳ و ۴ محدود شده است و در نهایت منجر به کاهش بازده خودترمیمی می‌شود. به‌طور مشابه، HMDI نیز بازده پایین خودترمیمی را از خود نشان می‌دهد [۷۲]. HMDI دارای پیوندهای هیدروژنی بسیار قوی است که به‌خاطر ساختارهای سخت خود باعث ایجاد تجمع یا کلوخه می‌شود. پیوندهای قوی هیدروژنی در دمای اتاق به‌سختی از هم گسسته می‌شوند. بنابراین تحرک زنجیرها و همچنین بازده خودترمیمی توسط HMDI با اختلال روبرو می‌شود. علاوه بر سه نوع دی‌ایزوسیانات اشاره‌شده، IPDI از قابلیت بالایی در شکل‌گیری پلی‌اوره با خاصیت خودترمیمی بالا برخوردار است.

۴-۲ نسبت ایزوسیانات‌های مختلف

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، بخش‌های سخت پلی‌اوره از ایزوسیانات‌ها تشکیل شده‌اند. ساختار ایزوسیانات‌های مورد استفاده در سنتز پلی‌اوره تأثیر قابل‌توجهی بر روی تحرک موضعی زنجیر دارد که در نهایت باعث کاهش بازده خودترمیمی می‌شود. تغییر در نسبت ترکیب ایزوسیانات‌های مختلف در

جدول ۶ فهرست گسترش‌دهنده‌های زنجیر برای خود ترمیمی پلیمر.

اسم شیمیایی	مخفف	ساختار شیمیایی
بیس (۴-آمینوفنیل) دی‌سولفید	AFD	
۴ و ۴' - دی‌آمینو دی‌بنزیل	MDA	

دی‌ایزوسیانات که از جمله مهم‌ترین مواد برای سنتز پلی‌اوره با بازده خودترمیمی بالا است، انتخاب کرده‌اند. IPDI شامل حلقه آلیفاتیک حجیم است که می‌تواند مانع درهم تنیده شدن بخش‌های سخت و در نتیجه مانع کاهش تحرک مولکولی شود. از آنجایی که از جمله مهم‌ترین عوامل در بهبود بازده خودترمیمی تحرک زنجیرها است، IPDI می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای بهینه‌سازی فرمول‌بندی برای دستیابی به بازده خودترمیمی بالا در پلی‌اوره باشد.

در ارتباط با نسبت دی‌ایزوسیانات‌ها، نسبت IPDI/HMDI بایستی معادل $\frac{1}{2}$ باشد تا بهترین نتیجه در سنتز پلی‌اوره با بازده خودترمیمی بالا حاصل شود. ژانگ با استفاده از آمین حجیم به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر و با استفاده از نسبت‌های مختلفی از دو دی‌ایزوسیانات موفق به یافتن بهترین نسبت دو دی‌ایزوسیانات شد. کار تحقیقاتی وی ثابت می‌کند که نسبت دو دی‌ایزوسیانات پارامتری است که می‌تواند بر روی بازده خودترمیمی پلی‌اوره تأثیرگذار باشد.

در ارتباط با انتخاب گسترش‌دهنده زنجیر گزارش‌های متعددی [۶۶، ۷۳] به‌طور مشترک از گسترش‌دهنده زنجیر دی‌سولفیدی به‌عنوان بهترین انتخاب یاد می‌کنند. گسترش‌دهنده‌های زنجیر آمینی که فاقد پیوندهای دی‌سولفیدی هستند و همین‌طور از لحاظ حجیم بودن و ساختار با یکدیگر متفاوت هستند مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند با این حال این دسته از گسترش‌دهنده‌های زنجیر توانایی ایجاد خاصیت خودترمیمی در کنار خواص مکانیکی مطلوب را ندارند [۶۹]. با توجه به این مشاهدات می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای دی‌سولفیدی موجود در گسترش‌دهنده‌های زنجیر نقش بسیار مهمی را در دستیابی به پلی‌اوره با بازده خودترمیمی بالا ایفا می‌کنند.

بر روی قابلیت خودترمیمی تأیید شده است؛ ولی حضور تعداد زیادی از هر دو نوع پیوند هیدروژنی بلند و کوتاه می‌تواند تأثیر منفی داشته باشد [۶۰]. به عبارت دیگر، حضور تعداد زیادی از پیوندهای هیدروژنی می‌تواند منجر به ایجاد ماتریس سخت با حداقل تحرک زنجیری می‌شود. حضور تعداد بسیار کمی از پیوندهای هیدروژنی در ساختار پلی‌اوره باعث ایجاد ماتریسی با قابلیت روان‌شدگی بالا می‌شود که تحرک زنجیرهای آن بسیار زیاد است که این تحرک زیاد تعداد گروه‌های فعالی را که قابلیت تشکیل پیوند دارند را محدود می‌کند. تعداد پیوندهای هیدروژنی که بازده خودترمیمی را به بیشترین میزان خود می‌رساند نیاز به بهینه‌سازی دارند. استفاده از گسترش‌دهنده زنجیر دی‌سولفیدی می‌تواند برخی از پیوندهای هیدروژنی در بخش‌های سخت را با پیوندهای سولفیدی جایگزین کند. این پیوندهای سولفیدی به کاهش بخش‌های سخت و ارتقا بازده خودترمیمی کمک می‌کند. از سوی دیگر، استفاده از آمین‌های حجیم باعث می‌شوند تا در مدت زمان کوتاه‌تری پیوندهای کووالانسی دینامیکی تشکیل شوند [۷۰]. این موضوع بدین معنی است که توانایی پیوندها در تحمل شکست و شکل‌گیری مجدد سریع را دارند که در نهایت منجر به ارتقا بازده خودترمیمی در پلی‌اوره می‌شود. با این حال، آمین‌ها نیز دارای پیوندهای با استحکام پایین هستند که برای موارد کاربردی نمی‌تواند مطلوب باشند. در نتیجه، گسترش‌دهنده زنجیر دی‌سولفیدی نظیر AFD (جدول ۶) می‌تواند بهترین انتخاب برای پلی‌اوره خودترمیم‌شونده کارآمد باشد.

۵ نتیجه‌گیری

در ارتباط با انتخاب دی‌ایزوسیانات، مقالات متعددی [۷۳، ۶۷، ۶۶] به‌صورت یکپارچه IDPI را به‌عنوان مناسب‌ترین

مراجع

1. Li Y., Liu Y., Yao B., Narasimalu S., Dong Z., Rapid Preparation and Antimicrobial Activity of Polyurea Coatings with RE-Doped nano-Zno, *Microb. Biotechnol.*, 15, 548-560, **2022**.
2. Li Y., Fang C., Zhuang W.-Q., Wang H., Wang X. Antimicrobial Enhancement via Cerium (II)/Lanthanum (III)-doped TiO₂ for Emergency Leak Sealing Polyurea Coating System, *npj Mater. Degrad.*, 6, 41, **2022**.
3. Rong Z., Li Y., Lim R.Z., Wang H., Dong Z., Li K., Wang X., Fire-Retardant Effect of Titania-Polyurea Coating and Additional Enhancement via Aromatic Diamine and Modified Melamine Polyphosphate, *NPJ Mater. Degrad.*, 6, 38, **2022**.
4. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic Healing of Polymer Composites, *Nature*, 409, 794-797, **2001**.
5. ESA, Enabling Self-Healing Capabilities—A Small Step to Bio-Mimetic Materials, 4476, **2006**, Issue 1. Available online: http://esamultimedia.esa.int/docs/gsp/materials_report_4476.pdf (accessed on 1 March 2007).
6. Carlson H.C., Goretta K. Basic Materials Research Programs at the U.S. Air Force Office of Scientific Research, *Mater. Sci. Eng. B.*, 132, 2-7, **2006**.
7. Schmets A.J.M., Zwaag S.v.d. International Conference on Self-Healing. In Proceedings of the First International Conference on Self-Healing Materials, Noordwijk aan Zee, *The Netherlands*, 18-20, **2007**.
8. Asnaashari M., Grafton R.J., Johnnie M. Precast Concrete Design-Construction of San Mateo-Hayward Bridge Widening Project. *PCI J.*, 50, 26-43, **2005**.
9. Polyurea Market Size, Share & Trends Analysis Report By Raw Material, by Product (Coating, Lining, Adhesives & Sealants), by Application (Construction, Industrial, Transportation), and Segment Forecasts, 2019-2025. Grand View Research. Available online: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurea-market> (accessed on 5 September 2019).
10. Zechel S., Geitner R., Abend M., Siegmann M., Enke M., Kuhl N., Klein M., Vitz J., Gräfe S., Dietzek B., Intrinsic Self-Healing Polymers with a High E-Modulus Based on Dynamic Reversible Urea Bonds, *NPG Asia Mater.*, 9, e420, **2017**.
11. Lee D.-W., Kim H.-N., Lee D.S. Design of Azomethine Diols for Efficient Self-Healing of Strong Polyurethane Elastomers, *Molecules*, 23, 2928, **2018**.
12. Qian Y., An X., Huang X., Pan X., Zhu J., Zhu X. Recyclable Self-Healing Polyurethane Cross-Linked by Alkyl Diselenide with Enhanced Mechanical Properties, *Polymers*, 11, 773, **2019**.
13. Hu J., Mo R., Sheng X., Zhang X. A Self-Healing Polyurethane Elastomer with Excellent Mechanical Properties Based on Phase-Locked Dynamic Imine Bonds, *Polym. Chem.*, 11, 2585-2594, **2020**.
14. Li Y., Yang Z., Zhang J., Ding L., Pan L., Huang C., Zheng X., Zeng, C., Lin C. Novel Polyurethane with High Self-Healing Efficiency for Functional Energetic Composites, *Polym. Test.* 76, 82-89, **2019**.
15. Yang Z., Yang H., Fairbanks B.D., Liang H., Ke J., Zhu C. Fast Self-Healing Engineered by UV-Curable Polyurethane Contained Diels-Alder Structure, *Prog. Org. Coatings*, 131, 131-136, **2019**.
16. Jiang L., Liu Z., Lei Y., Yuan Y., Wu B., Lei J. Sustainable Thermosetting Polyurea Vitrimers Based on a Catalyst-Free Process with Reprocessability, Permanent Shape Reconfiguration and Self-Healing Performance, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 1, 3261-3268, **2019**.
17. Xu J., Chen P., Wu J., Hu P., Fu Y., Jiang W., Fu J. Notch-Insensitive, Ulstretchable, Efficient Self-Healing Supramolecular Polymers Constructed from Multiphase Active Hydrogen Bonds for Electronic Applications, *Chem. Mater.*, 31, 7951-7961, **2019**.
18. Guan S.W. 100% Solids Polyurethane and Polyurea Coatings Technology, *Coat. World*, 04, 49-58, **2003**.
19. Iqbal N., Sharma P., Kumar D., Roy P., Protective Polyurea Coatings for Enhanced Blast Survivability of Concrete, *Constr. Build. Mater.*, 175, 682-690, **2018**.
20. Nagaraj S., Babu S.K. Protective Polyurea Coating for Enhanced Corrosion Resistance of Sole Bars in Railway Coaches. *Mater. Today Proc.*, 27, 2407-2411, **2019**.
21. Ping L., Jing L., Mingliang M., Yilong, S. Research on Seawater Corrosion Resistance of Spray Polyurea Protective Coating, *Mater. Sci. Eng.*, 436, 012017, **2018**.
22. Dai L.H., Wu C., An F.-J., Liao S.S. Experimental Investigation of Polyurea-Coated Steel Plates at Underwater Explosive Loading, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 1264276, **2018**.
23. Garcia S.J. Effect of Polymer Architecture on the Intrinsic Self-Healing Character of Polymers, *Eur. Polym. J.*, 53, 118-125, **2014**.

24. Dry, C. Passive Tuneable Fibers and Matrices, *Int. J. Mod. Phys. B*, 6, 2763–2771, **1992**.
25. De Gennes P.G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles, *J. Chem. Phys.*, 55, 572–579, **1971**.
26. Wool R.P., O'Connor K.M., A Theory Crack Healing in Polymers, *J. Appl. Phys.*, 52, 5953–5963, **1981**.
27. Li T., Zhang C., Xie Z., Xu J., Guo B.H., A Multi-Scale Investigation on Effects of Hydrogen Bonding on Micro-Structure and Macro-Properties in a Polyurea, *Polymer*, 145, 261–271, **2018**.
28. Chen T., Fang L., Li X., Gao D., Lu C., Xu Z., Self-Healing Polymer Coatings of Polyurea-Urethane/Epoxy Blends with Reversible and Dynamic Bonds, *Prog. Org. Coat.*, 147, 105876, **2020**.
29. Hia I.L., Vahedi V., Pasbakhsh P. Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications, *Polym. Rev.*, 56, 225–261, **2016**.
30. Willocq, B., Odent, J., Dubois, P., Raquez, J.-M. Advances in Intrinsic Self-Healing Polyurethanes and Related Composites, *RSC Adv.*, 10, 13766–13782, **2020**.
31. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., Li X. Self-Healing Mechanisms in Smart Protective Coatings: A Review, *Corros. Sci.*, 144, 74–88, **2018**.
32. Ullah H., Azizli K.A.M., Man Z.B., Ismail M.B.C., Khan M.I. The Potential of Microencapsulated Self-Healing Materials for Microcracks Recovery in Self-Healing Composite Systems: A Review, *Polym. Rev.*, 56, 429–485, **2016**.
33. Sun D., Zhang H., Tang X.-Z., Yang J. Water Resistant Reactive Microcapsules for Self-Healing Coatings in Harsh Environments, *Polymer*, 91, 33–40, **2016**.
34. Thorne M.F., Simkovic F., Slater A.G. Production of Monodisperse Polyurea Microcapsules Using Microfluidics, *Sci. Rep.*, 9, 17983, **2019**.
35. Gite V.V., Tatiya P.D., Marathe R.J., Mahulikar P.P., Hundiwale D.G., Microencapsulation of Quinoline as a Corrosion Inhibitor in Polyurea Microcapsules for Application in Anticorrosive PU Coatings, *Prog. Org. Coatings*, 83, 11–18, **2015**.
36. Njoku C.N., Bai W., Arukalam I.O., Yang L., Hou B., Njoku D.I., Li Y. Epoxy-Based Smart Coating with Self-Repairing Polyurea-Formaldehyde Microcapsules for Anticorrosion Protection of Aluminum Alloy AA2024, *J. Coat. Technol. Res.*, 17, 797–813, **2020**.
37. Zhou J., Xu W., Wang Y.-N., Shi B. Preparation of Polyurea Microcapsules Containing Phase Change Materials in a Rotating Packed bed, *RSC Adv.*, 7, 21196–21204, **2017**.
38. Guang-Long Z., Xiao-Zheng L., Zhi-Cheng T., Li-Xian S., Tao Z. Microencapsulation of n-Hexadecane as a Phase Change Material in Polyurea, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 20, 90–93, **2004**.
39. Williams H., Trask R., Knights A., Bond I. Biomimetic Reliability Strategies for Self-Healing Vascular Networks in Engineering Materials, *J. R. Soc. Interface*, 5, 735–747, **2008**.
40. An S., Lee M.W., Yarin A.L., Yoon S.S., A Review on Corrosion-Protective Extrinsic Self-Healing: Comparison of Microcapsulebased Systems and Those Based on Core-Shell Vascular Networks, *Chem. Eng. J.*, 344, 206–220, **2018**.
41. Toohey, K.S., Sottos, N.R., Lewis, J.A., Moore, J., White, S. Self-Healing Materials with Microvascular Networks, *Nat. Mater.*, 6, 581–585, **2007**.
42. Qamar I.P.S., Sottos N.R., Trask R.S. Grand Challenges in the Design and Manufacture of Vascular Self-Healing, *Multi-funct. Mater.*, 3, 013001, **2020**.
43. Almutairi M.D., Aria A.I., Thakur V.K., Khan M.A. Self-Healing Mechanisms for 3D-Printed Polymeric Structures: From Lab to Reality, *Polymers*, 12, 1534, **2020**.
44. Sanders P., Young A., Qin Y., Fancey K.S., Reithofer M.R., Guillet-Nicolas R., Kleitz F., Pamme N., Chin J.M. Stereolithographic 3D Printing of Extrinsic Self-Healing Composites, *Sci. Rep.*, 9, 388, **2019**.
45. Wu D.Y., Meure S., Solomon D., Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 479–522, **2008**.
46. Billiet S., Hillewaere X.K.D., Teixeira R.F.A., Du Prez F.E. Chemistry of Crosslinking Processes for Self-Healing Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 34, 290–309, **2013**.
47. Doi M., Edwards S.F. Dynamics of Concentrated Polymer Systems. Part 1. —Brownian Motion in the Equilibrium State, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 2, 74, 1789–1801, **1978**.
48. Prager S., Tirrell M. The Healing Process at Polymer–Polymer Interfaces, *J. Chem. Phys.*, 75, 5194–5198, **1981**.
49. Kim S.M., Jeon H., Shin S.H., Park S.A., Jegal J., Hwang S.Y., Oh D.X., Park J. Superior Toughness and Fast Self-Healing at Room Temperature Engineered by Transparent Elastomers, *Adv. Mater.*, 30, 1705145, **2018**.
50. Wool R.P., Self-Healing Materials: A Review, *Soft Matter*, 4, 400–418, **2008**.
51. Brochard F., Spreading of Liquid Drops on Thin Cylinders: The “Manchon/Droplet” Transition, *J. Chem. Phys.*, 84, 4664–4672, **1986**.
52. Wool R.P. Chapter 8—Diffusion and autohesion. In Adhesion Science and Engineering, Dillard D.A., Pocius A.V., Chaudhury M., Eds., Elsevier Science B.V: Amsterdam, The

- Netherland, 351–401, 2002.
53. Wojtecki R.J., Meador M.A., Rowan S. Using the Dynamic Bond to Access Macroscopically Responsive Structurally Dynamic Polymers, *Nat. Mater.*, 10, 14–27, **2011**.
54. He M., Chen X., Liu D., Wei D. Two-Dimensional Self-Healing Hydrogen-Bond-Based Supramolecular Polymer Film, *Chin. Chem. Lett.*, 30, 961–965, **2019**.
55. Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L. Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly, *Nature*, 451, 977–980, **2008**.
56. Ionita D., Gaina C., Cristea M., Banabic D. Tailoring the Hard Domain Cohesiveness in Polyurethanes by Interplay Between the Functionality and The Content of Chain Extender, *RSC Adv.*, 5, 76852–76861, **2015**.
57. Tahir M., Heinrich G., Mahmood N., Boldt R., Wießner S., Stöckelhuber K.W., Blending in Situ Polyurethane-Urea with Different Kinds of Rubber: Performance and Compatibility Aspects., *Materials*, 11, 2175, **2018**.
58. Nevejans S., Ballard N., Miranda J.I., Reck B., Asua J.M., The Underlying Mechanisms for Self-Healing of Poly(disulfide)s, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 27577–27583, **2016**.
59. Black S.P., Sanders J.K.M., Stefankiewicz A.R. Disulfide Exchange: Exposing Supramolecular Reactivity Through Dynamic Covalent Chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 43, 1861–1872, **2014**.
60. Formoso E., Asua J.M., Matxain J.M., Ruipérez F. The Role of Non-Covalent Interactions in the Self-Healing Mechanism of Disulfide-Based Polymers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 18461–18470, **2017**.
61. Javierre E. Modeling Self-Healing Mechanisms in Coatings: Approaches and Perspectives, *Coatings*, 9, 122, **2019**.
62. Nunes R.W., Martin J.R., Johnson J.F. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers, *Polym. Eng. Sci.* 22, 205–228, **1982**.
63. Balani K., Verma V., Agarwal A., Narayan R., Physical, Thermal, and Mechanical Properties of Polymers. In *Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective*, John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, USA, 329–344, **2014**.
64. Shrivastava A., 1—Introduction to Plastics Engineering. In *Introduction to Plastics Engineering*, Shrivastava, A., Ed., William Andrew Publishing: Norwich, NY, USA, 1–16, **2018**.
65. Qu Q., Wang H., He J., Qin T., Da Y., Tian X., Analysis of the Microphase Structure and Performance of Self-Healing Polyurethanes Containing Dynamic Disulfide Bonds, *Soft Matter*, 16, 9128–9139, **2020**.
66. Li T., Zheng T., Han J., Liu Z., Guo Z.X., Zhuang Z., Xu J., Guo B.H. Effects of Diisocyanate Structure and Disulfide Chain Extender on Hard Segmental Packing and Self-Healing Property of Polyurea Elastomers, *Polymers*, 11, 838, **2019**.
67. Zhang L., Wang D., Xu L., Zhang X., Zhang A., Xu Y.A., Highly Stretchable, Transparent, Notch-Insensitive Self-Healing Elastomer for Coating, *J. Mater. Chem. C*, 8, 2043–2053, **2020**.
68. Stukalin E.B., Cai L.H., Kumar N.A., Leibler L., Rubinstein M. Self-Healing of Unentangled Polymer Networks with Reversible Bonds, *Macromolecules*, 46, 7525–7541, **2013**.
69. Ying H., Zhang Y., Cheng J., Dynamic Urea Bond for The Design of Reversible and Self-Healing Polymers, *Nat. Commun.*, 5, 3218, **2014**.
70. Liu J., Li Y., Influence of 12Cr1MoV Material on Tissue Properties at High Temperature and Long Operating Time, *Processes*, 10, 192, **2022**.
71. Das S., Cox D.F., Wilkes G.L., Klinedinst D.B., Yilgor I., Yilgor E., Beyer F.L., Effect of Symmetry and H-bond Strength of Hard Segments on the Structure-Property Relationships of Segmented, Nonchain Extended Polyurethanes and Polyureas, *J. Macromol. Sci. Part B*, 46, 853–875, **2007**.
72. Ma Y., Zhang Y., Liu J., Ge Y., Yan X., Sun Y., Wu J., Zhang P., GO-modified Double-Walled Polyurea Microcapsules/Epoxy Composites for Marine Anticorrosive Self-Healing Coating, *Mater. Des.*, 189, 108547, **2020**.
73. Li T., Xie Z., Xu J., Weng Y.X., Guo B.H., Design of A Self-Healing Cross-Linked Polyurea with Dynamic Cross-Links Based on Disulfide Bonds and Hydrogen Bonding, *Eur. Polym. J.*, 107, 249–257, **2018**.