

واژه‌های کلیدی:

پلی یورتان،
خودترمیم‌شوندگی،
پیوند کووالانسی پویا،
حافظه شکلی،
فاز نرم و سخت

مروری بر خودترمیم‌شوندگی پلی یورتان‌ها با استفاده از پیوندهای شیمیایی و فیزیکی پویا

محمود حیدری*

دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

سازوکارهای خودترمیم‌شوندگی در پلی یورتان‌ها شامل استفاده از پیوندهای کووالانسی پویا همچون پیوندهای دی‌سولفیدی، ایمینی، بوروکسینی، آلوکسی‌آمین و پیوندهای غیرکووالانسی فیزیکی پویا همچون پیوندهای هیدروژنی یگانه و چندگانه، کوئوردیناسیونی فلزی، یونی و ... مورد بررسی و مرور قرار گرفتند. شرایط ترمیم‌شوندگی و عوامل محرک خارجی مورد نیاز برای آغاز خودترمیم‌شوندگی این سازوکارها بررسی شد. نتایج نشان داد در بسیاری از سازوکارها همچون استفاده از پیوندهای پویای بوروکسینی و یا ایمینی بهره‌گیری از عامل محرک خارجی همچون تغلیظ سطحی با محلول اتانول و یا اعمال دماهای بالا ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. مرور منابع علمی نشان داد استفاده از پلی‌ال‌های با قابلیت تعویض‌کننده در فاز نرم موجب بهره‌گیری از قابلیت حافظه‌شکلی و تسهیل بیشتر خودترمیم‌شوندگی و عدم نیاز به نیرو و فشار خارجی برای تماس و نزدیک کردن سطوح ترک‌خورده خواهد شد. نتایج نشان داد ترکیب سازوکارهای کووالانسی پویا و غیرکووالانسی پویا در دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب و شرایط خودترمیم‌شوندگی تسهیل‌شده راهگشاست. اصول حاکم بر انتخاب هریک از قطعه‌های نرم و سخت برای بیشینه شدن خواص خودترمیمی در شرایط محیطی مرور شد. نتایج نشان داد فازهای سخت با حداقل برهم‌کنش حاصل از عوامل پخت یا گسترش‌دهنده زنجیر نامتقارن ایزوفورن دی‌ایزوسیانات یا ایزوفورن دی‌آمین منجر به تسهیل خودترمیم‌شوندگی خواهد شد. استفاده از پلی‌ال‌های دارای اکسیژن همچون پلی‌ترامتیلن‌اترگلیکول موجب سهیم‌شدن فاز نرم در خودترمیم‌شوندگی با سازوکار پیوند هیدروژنی خواهد شد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Mahmoud.heydari@ihu.ac.ir

۱ مقدمه

با انجام واکنش‌هایی همچون شبکه‌ای شدن موجب ترمیم ناحیه آسیب‌دیده می‌شوند، (شکل ۱). داس و همکاران با استفاده از ریزپوشینه‌های دی‌سیکلوپنتادی‌ان (DCPD) و کاتالیزور گرابس پایه روتیم (Ru-based Grubbs) موفق به ایجاد سازوکار خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) و عامل پخت تولوئن‌دی‌ایزوسیانات (TDI) شدند [۵]. پوسته ریزپوشینه‌ها از ملامین/فرمالدهید بوده و در حضور عوامل امولسیون‌کننده سدیم لوریل سولفات (SLS) و پایدارکننده پلی‌وینیل‌الکل (PVA) بر روی هسته دی‌سیکلوپنتادی‌ان قرار گرفتند. اندازه ریزپوشینه‌ها از ۱۰ تا ۱۵۰ میکرون متغیر بوده و بیشترین توزیع آن در محدوده ۴۰ تا ۶۰ میکرون بود. این ریزپوشینه‌ها پس از بازشدن در حضور کاتالیزور واکنش پلیمری شدن انجام داده و باعث پرشدگی محل ترک می‌شوند. نتایج نشان داد بازده خودترمیم‌شوندگی در حضور مقادیر ۲/۵، ۵ و ۷/۵٪ وزنی از ریزپوشینه و ۰/۲ وزنی از کاتالیزور گرابس پایه روتیم به ترتیب ۲۰٪، ۴۹٪ و ۳۵٪ بود. هیچ یک از اجزای دی‌سیکلوپنتادی‌ان و کاتالیزور گرابس پایه روتیم به‌تنهایی قابلیت ترمیم بستر را نداشتند. در مجموع تعداد مواد اولیه و عوامل فرایندی تأثیرگذار در ضخامت پوسته، اندازه و توزیع آن‌ها، بازده پایین خودترمیم‌شوندگی و ایجاد لایه ناهمگون با بستر را می‌توان از معایب اصلی این روش دانست. در مقایسه با روش خودترمیم‌شوندگی بیرونی، خودترمیم‌شوندگی درونی صرفاً با استفاده از ساختار ذاتی و درونی زنجیرها منجر به ترمیم سریع، با تکرارپذیری و بازده بالا می‌شود [۴، ۶]. در سال‌های اخیر استفاده از پیوندهای کووالانسی پویا به‌عنوان روش پیشرو در تهیه پلی‌یورتان‌های خودترمیم‌شونده معرفی شده‌اند. این پیوندهای کووالانسی پویا قابلیت شکست و تعویض و بازآرایی در شرایط ویژه‌ای برخلاف سایر پیوندهای کووالانسی دارند [۷]. از این موارد می‌توان به پیوندهای دی‌سولفیدی، کارباماتی، ایمین‌های متصل به گروه‌های اوره و دیلز-آلدر اشاره کرد. در برابر پیوندهای کووالانسی پویا، می‌توان به پیوندهای غیرکووالانسی پویا اشاره کرد. انتظار می‌رود



شکل ۱ مراحل خودترمیم‌شوندگی بستر (قرمز) با روش بیرونی با ایجاد ترک و بازشدن و شکسته‌شدن پوسته (زرد رنگ) و انجام واکنش عامل خودترمیم‌کننده (سبز) و کاتالیزور (آبی) [۴].

امروزه پلیمرها به علت ارزانی، سبک بودن، سهولت شکل‌دهی و خواص مطلوب از از اصلی‌ترین مواد مورد استفاده بشر هستند. با این حال، هرگونه آسیب‌دیدگی منجر به پایان یا کاهش قابل توجه طول عمر این مواد می‌شود. ترمیم آسیب دیدگی با روش‌هایی همچون جوش، وصله‌گذاری و . . . امکان‌پذیر است. یکی از روش‌های نوین و نوظهور مورد علاقه محققان، ترمیم محل آسیب‌دیدگی پلیمرها به‌صورت خودبه‌خودی همچون ترمیم بافت موجودات زنده در حیوانات و گیاهان است. پلی‌یورتان‌ها به‌عنوان یکی از پرکاربردترین و متنوع‌ترین پلیمرها از واکنش ماکروپولی‌ال‌ها با پلی‌ایزوسیانات‌ها در حضور گسترش‌دهنده زنجیر (Chain Extender) تهیه می‌شوند. ماکروپولی‌ال‌ها (پلی‌اتردی‌ال، پلی‌استردی‌ال، پلی‌بوتادین‌دی‌ال و . . .) به‌عنوان فاز نرم با دمای انتقال شیشه‌ای پایین هستند [۱]. پلی‌ایزوسیانات (آروماتیک یا آلیفاتیک) به همراه گسترش‌دهنده زنجیر (دی‌ال یا دی‌آمین) به‌دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی دارای دمای انتقال شیشه‌ای بالایی بوده و با خودچینی (Self Assembly) در کنار یکدیگر به‌عنوان فاز سخت در نظر گرفته می‌شوند. بنابراین پلی‌یورتان‌ها با دارا بودن ساختار چندقطعه‌ای (Multi-Block) به علت ایجاد قابلیت طراحی مولکولی به‌منظور دستیابی به خواص متنوع از پرکاربردترین پلیمرها هستند. در واقع پلی‌یورتان‌ها کولپلیمرهایی با فرآیند پلیمری شدن سهل بوده و در نتیجه امکان طراحی خواص برحسب انتخاب هر قطعه زنجیر امکان‌پذیر است [۲]. این مواد در پوشش‌ها، چسب‌ها، جوهرهای چسب، منسوجات و . . . استفاده می‌شوند. ایجاد قابلیت خودترمیم‌شوندگی با قرار دادن عوامل گوناگون در قطعه‌های پلی‌یورتان مورد توجه دانشمندان است. بر مبنای نوع و سازوکار ترمیم، دو نوع خودترمیم‌شوندگی درونی و بیرونی امکان‌پذیر است [۳]. در سازوکار خودترمیم‌شوندگی بیرونی از افزودنی‌های ترمیم‌کننده (Healing Agent) استفاده می‌شود. مواد خودترمیم‌شونده بیرونی به دو نوع میکروکپسول‌دار شدن (Microencapsulated) و ریزمویرگی (Self-healing agent) تقسیم‌بندی می‌شوند [۴]. سادگی و بازده بالا از مزایای روش بیرونی است، با این حال، از معایب این روش می‌توان به محدودیت زمان خودترمیم‌شوندگی اشاره کرد. سازوکار عملکرد خودترمیم‌شوندگی بیرونی شامل قرارگرفتن عامل خودترمیم‌کننده در پوسته‌هایی همچون ریزپوشینه‌های در مقیاس میکرو یا نانو، الیاف توخالی یا ریزمویرگ‌ها و توزیع آن به همراه کاتالیزور در داخل بستر است. در صورت ایجاد آسیب، این پوسته‌ها باز شده و عامل خودترمیم‌کننده به همراه کاتالیزور

و دی‌تلوریدی در ساختار گسترش‌دهنده زنجیر منجر به ایجاد فرایند خودترمیمی با عامل محرک نور مرئی در پلی‌یورتان بر پایه پلی‌ترامتیلن اترگلیکول به‌عنوان پلی‌ال (PTMG)، ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) به‌عنوان عامل پخت و بیس‌هیدروکسی‌متیل‌پروپیونیک‌اسید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده شد. انرژی پیوند دی‌تلوریدی کمتر از انرژی پیوند دی‌سولفیدی و دی‌سلنیدی است. نتایج نشان داد حضور تابش مرئی موجب شکست پیوند دی‌تلوریدی یا دی‌سلنیدی شده و با تشکیل ماکرورادیکال فرایند تعویض تسریع می‌شود. با این حال، نتایج نشان داد حذف تابش مرئی موجب کاهش ۶۰٪ فرایند ترمیم در دمای محیط شد.

۲-۳ پیوند ایمینی

از دیگر پیوندهای پویا با قابلیت ایجاد خودترمیم‌شوندگی پیوند ایمینی است. منظور از پیوند ایمینی اتصال کربن و نیتروژن با پیوند دوگانه با یکدیگر است. سه نوع پیوند ایمینی الف) آب‌گریز/تراکمی شدن، ب) انتقال آمین-ایمین و ج) واکنش متاسیس ایمین از نوع پویا بوده و در ساختار زنجیر پلیمر قابلیت خودترمیم‌شوندگی ایجاد می‌کند [۹]. در این میان، پیوند ایمینی آروماتیک شیف (Aromatic Schiff Base یا ASB) که در آن اتم‌های کربن و نیتروژن با پیوند دوگانه با یکدیگر متصل بوده و هرکدام از طرف دیگر به گروه آریل متصل هستند قابلیت ایجاد خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط را داراست. این پدیده مربوط به جابه‌جایی الکترون‌های پای بر روی حلقه آروماتیک است. با این حال مشاهده رفتار خودترمیم‌شوندگی با استفاده از این نوع پیوند در دمای اتاق نیز مستلزم استفاده از نور مرئی به‌عنوان عامل محرک بیرونی است. خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان بر پایه پلی‌ترامتیلن اترگلیکول (PTMG) به‌عنوان پلی‌ال و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) به‌عنوان عامل پخت و دی‌متیل‌پروپیونیک‌اسید (DMPA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده و بوتان دی‌ال (BDO) و هیدروکسی‌بنزیدین آنیلین (DiASB-Di-OH) به‌عنوان گسترش‌دهنده‌های زنجیر توسط فن و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۱۰]. ترکیب هیدروکسی‌بنزیدین آنیلین (DiASB-Di-OH) دارای پیوند ایمینی آروماتیک شیف (ASB) است. آنان دریافتند خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان در مدت زمان ۲۴ ساعت در حضور نور مرئی ۸۳٪ بوده و در حالت تاریک (بدون عامل محرک خارجی) در این مدت ۴۹٪ بود. نتایج نشان داد فرایند خودترمیمی در شش ساعت نخست با شیب تند افزایش یافته و سپس تا مدت زمان ۲۴ ساعت با شیب کمتری ادامه یافت. نتایج نشان داد بازده خودترمیمی نسبت به مقدار

پیوندهای غیرکووالانسی پویا دارای بازده خودترمیم‌شوندگی بالایی هستند زیرا انرژی پیوندهای غیرکووالانسی پایین‌تر از پیوندهای کووالانسی است. علاوه بر این، انتخاب ترکیبات متفاوت غیرکووالانسی همچون لیگاند-فلز یا پیوندهای هیدروژنی دستیابی به خواص متنوع را امکان‌پذیر می‌سازد.

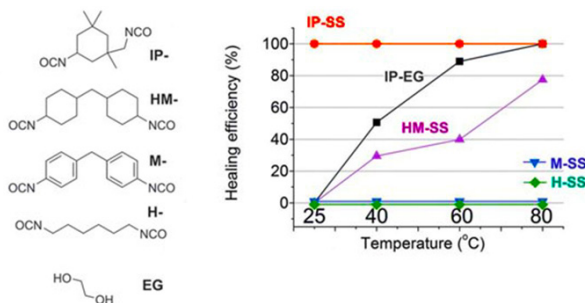
۲ پیوندهای کووالانسی پویا

۲-۱ پیوندهای دی‌سولفیدی

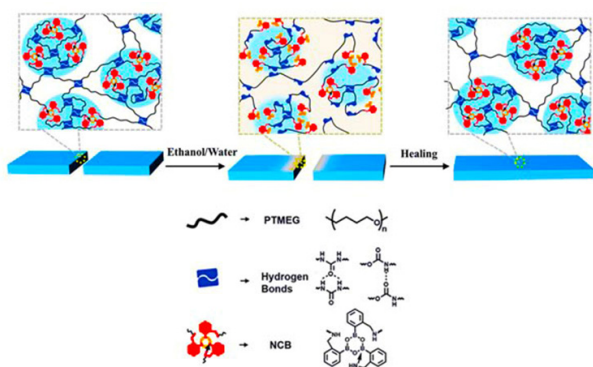
استفاده از گسترش‌دهنده‌های زنجیری دارای گروه دی‌سولفیدی با قابلیت انجام واکنش تعویض پیوندهای سولفیدی یکی از روش‌های بسیار مورد توجه در فرایند خودترمیم‌شوندگی است. برخلاف ترکیبات آلیفاتیک دی‌سولفیدی، پیوندهای دی‌سولفیدی آروماتیک قابلیت خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط بدون عامل محرک خارجی دیگری را دارند. با این حال، کیم و همکاران [۸] دریافتند چینش متراکم با برهم‌کنش‌های نیرومند میان قطعه‌های سخت پلی‌یورتان با ترکیبات دی‌ایزوسیاناتی متقارن با قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های پای-پای یا ترکیبات دی‌ایزوسیاناتی با قابلیت بلوری شدن، تأثیر قابل توجهی بر کاهش بازدهی خودترمیم‌شوندگی از طریق پیوندهای پویای دی‌سولفیدی آروماتیک دارد، شکل ۲. آنان دریافتند چینش آزادانه و نامتراکم قطعه‌های سخت با عوامل دی‌ایزوسیاناتی نامتقارن همچون ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) منجر به افزایش تحرک پذیری و آزادی قطعات زنجیر دارای گروه‌های دی‌سولفیدی شده و قرارگیری تعداد بیشتری از آن‌ها در سطح ترک و در نتیجه ترمیم در دمای محیط را تسهیل می‌کند.

۲-۲ پیوندهای دی‌سلنیدی و دی‌تلوریدی

مشابه پیوندهای دی‌سولفیدی، استفاده از پیوندهای دی‌سلنیدی



شکل ۲ تأثیر نوع دی‌ایزوسیانات (ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات IP، متیلن‌بیس‌سیکلو‌هگزیل‌ایزوسیانات HM، متیلن‌بیس‌فنیل‌ایزوسیانات IM و هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات H و اتیلن‌گلیکول EG) بر بازده خودترمیم‌شوندگی بر پایه پیوند پویای دی‌سولفیدی در دماهای مختلف [۸]

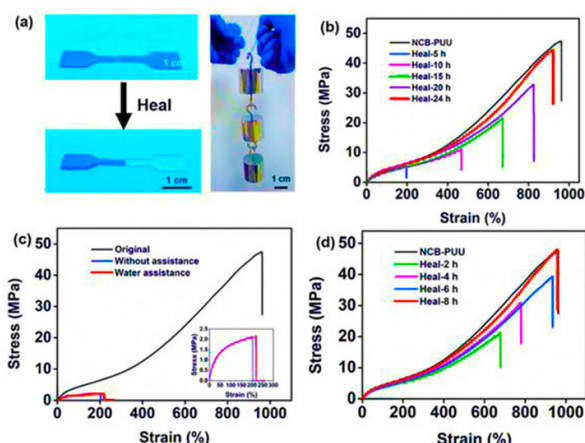


شکل ۴ سازوکار ترمیم با استفاده از پیوندهای بوروکسین احاطه شده با نیتروژن (NCB) [۱۲].

بازده خودترمیمی برای سطوح تحریک شده با ترکیب آب/اتانول در ۵ نشان داده شد. نتایج نشان داد منحنی تنش-کرنش قطعه ترمیم یافته با زمان خیس شدگی سطحی دو دقیقه در ترکیب آب/اتانول با نسبت ۱/۲ در مدت زمان ۲۰ دقیقه در دمای محیط مشابه قطعه اولیه بود. در صورتی که خیس شدگی سطحی با آب خالص، منجر به فرایند خودترمیمی نشد. خیس شدگی سطحی با اتانول خالص منجر به بازده خودترمیمی ۱۰۰٪ در طی تنها ۸ ساعت در دمای محیط شد.

۲-۵ پیوندهای آلوکسی آمین

پلی یورتان خودترمیم شونده در دمای محیط با استفاده از مشتقات آلوکسی آمین توسط ژانگ و همکاران تهیه شد. مشتقات آلوکسی (ترکیبات دارای پیوند C-ON) قابلیت تعویض پیوندی دارند. از واکنش میان پلی اتیلن گلیکول (PEG) با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول به عنوان پلی ال با عامل پخت ایزوفورون دی ایزوسیانات



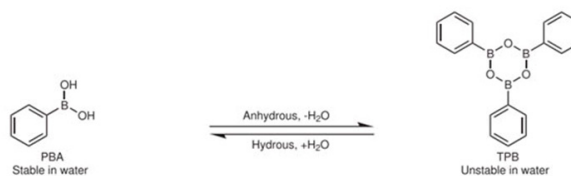
شکل ۵ تحمل وزنه ۱۵۰۰ گرمی پس از خودترمیمی (a)، منحنی تنش کرنش قطعات خودترمیم شده در زمان های مختلف با عامل محرک سطحی ترکیب آب/اتانول (b)، آب خالص (c) و اتانول خالص (d) [۱۲].

قطعه دارای پیوند ایمینی آروماتیک شیف در مقدار ۲۴٪ وزنی بیشینه بود. با افزایش مقدار پیوند ایمینی آروماتیک شیف (ASB) به بیش از ۲۴٪ وزنی در زنجیر، آزادی و تحرک زنجیر کاهش یافته و بازده خودترمیمی کاهش یافت. بازده خودترمیمی اندک (حدود ۱۵٪) بدون حضور پیوندهای ایمینی نیز مشاهده شد. این پدیده مربوط به برقراری پیوندهای هیدروژنی بود. سازوکار ارائه شده برای خودترمیم شونده توسط آنان شامل (۱) تشکیل پیوندهای هیدروژنی از دو طرف سطح آسیب دیده (۲) تشکیل ساختارهای رزونانسی میان پیوندهای ASB مجاور (۳) تشکیل حلقه چهارتایی از اتم های کربن و نیتروژن توسط الکترون های نامستقر (۴) تابش نور مرئی و تسهیل فرایند تعویض ایمینی میان دو سطح آسیب دیده بود.

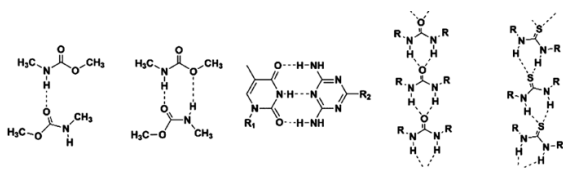
۴-۲ پیوندهای بوروکسین

ترکیبات شامل حلقه بوروکسین (حلقه شش تایی از اتم های بور و اکسیژن) با قابلیت آب کافت در حضور آب و تراکمی شدن تعادلی، قابلیت استفاده به عنوان پیوند پویا در تهیه پلی یورتان های خودترمیم شونده دارند، شکل ۳.

از واکنش پلی تترامتیلن اتر گلیکول، متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات و بوریک اسید خاتمه یافته با گروه های آمینی و ایجاد حلقه بوروکسین احاطه شده با اتم های نیتروژن (-Nitrogen-coordinated boroxines) پلی یورتان خودترمیم شونده در دمای محیط توسط گو و همکاران [۱۲] تهیه شد. عامل محرک خودترمیم شونده غوطه وری سطح شکست به مدت دو دقیقه در ترکیب آب و اتانول یا اتانول خالص بود. این غوطه وری منجر به آب کافت گروه بوروکسین شده و پس از تماس مجدد سطوح با یکدیگر و انجام واکنش تراکمی شدن، اتصال دو سطح صورت می گیرد. نفوذ ترکیب آب و اتانول موجب از میان رفتن پیوندهای هیدروژنی و آب کافت و شکست پیوندهای بوروکسین شده و در نتیجه تحرک زنجیرهای سطحی افزایش می یابد. در ادامه با تماس سطوح آسیب دیده، زنجیرها در یکدیگر نفوذ کرده و با تشکیل مجدد پیوندهای بوروکسین و هیدروژنی فرایند خودترمیم شونده صورت می گیرد، شکل ۴.



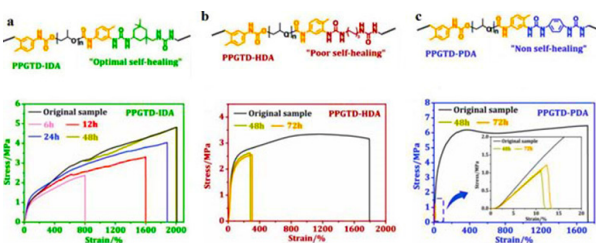
شکل ۳ واکنش تعادلی تراکمی شدن و آب کافت حلقه بوروکسین و فنیل بوریک اسید [۱۱]



شکل ۶ نمایی از پیوندچندگانه هیدروژنی [۱۳]

هیدروژنی زیگزاگی، ساختار ماده آمورف بوده و با دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب، انرژی لازم برای تبادل پیوندی در دمای اتاق فراهم خواهد بود. بازیابی خواص مکانیکی در دمای محیط طی تنها شش ساعت صورت گرفت. از طرف دیگر، استفاده از ترکیبات شیمیایی نامتقارن همچون ایزوفورن‌دی‌آمین در ساختار پلی‌یورتان بر پایه‌ی پلی‌پروپیلن‌گلیکول و تولوئن‌دی‌ایزوسیانات منجر به شکل‌گیری پیوندهای هیدروژنی چندگانه نامتقارن شد که ممانعت فضایی از شکل‌گیری آرایش منظم بلوری جلوگیری می‌کند [۱۵]. مقایسه عملکرد خودترمیمی در دمای محیط این پلی‌یورتان با گسترش‌دهنده زنجیر ایزوفورن‌دی‌آمین، هگزان‌دی‌آمین و پارافین‌دی‌آمین در شکل ۷ مشاهده می‌شود.

تفاوت محسوس در رفتار خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان با گسترش‌دهنده زنجیر ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات با دو نوع گسترش‌دهنده زنجیر دیگر به نامتقارن بودن آن و پایین‌تر بودن انرژی چسبندگی در حضور آن به سبب کاهش پیوندهای هیدروژنی نسبت داده شد. از دیگر ترکیبات مورد توجه در ایجاد رفتار خودترمیمی در پلی‌یورتان‌ها استفاده از ۲-یوریدو-۳-پیریمیدون (UPy) است. این ترکیب قابلیت ایجاد پیوند هیدروژنی چهارگانه داشته و با قرارگیری در زنجیره اصلی یا شاخه جانبی و یا حتی انتهای زنجیر، شرایط خودترمیمی در دمای محیط و خواص مکانیکی مطلوب و بالا را به صورت هم‌زمان فراهم می‌کند. پیوندهای چهارگانه هیدروژنی UPy همچون نقاط شبکه‌شده فیزیکی عمل کرده و موجب افزایش قابل توجه استحکام و افزایش طول تا شکست می‌شوند. حضور این نقاط شبکه‌شده موجب ارتقای بازشدگی زنجیرهای بین



شکل ۷ تأثیر سه‌نوع گسترش‌دهنده زنجیر ایزوفورن‌دی‌آمین، هگزان‌دی‌آمین و پارافین‌دی‌آمین بر خودترمیمی پلی‌یورتان بر پایه پلی‌پروپیلن‌گلیکول و تولوئن‌دی‌ایزوسیانات [۱۵].

در حضور ۵-هیروکسی-۲-(۴-هیدروکسی-۲،۶،۶-تترامیل پپیریدین-۱-ایلیکسی)-۲-متیل پنتانیتربیل (که بصورت مخفف CTPO نشان داده می‌شود) به‌عنوان مونومر با قابلیت تعویض پیوند، پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده در دمای محیط تهیه شد. حضور پیوند سه‌گانه نیتروژن-کربن موجب کاهش انرژی پیوند میان کربن و اکسیژن شده و در نتیجه شکست و ترکیب مجدد آن در دماهای پایین تسهیل می‌شود. بازده خودترمیمی این قطعه پلی‌یورتانی شکننده از طریق نسبت انرژی شکست ایزود قطعه ترمیم‌یافته به اولیه اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد بازده خودترمیمی در دمای ۱۵ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشابه یکدیگر بوده و محیط خشی آرگون یا حضور اکسیژن هوا بر آن بی‌تأثیر بود.

۳ روش پیوندهای پویای غیر کووالانسی ۳-۱ پیوند هیدروژنی

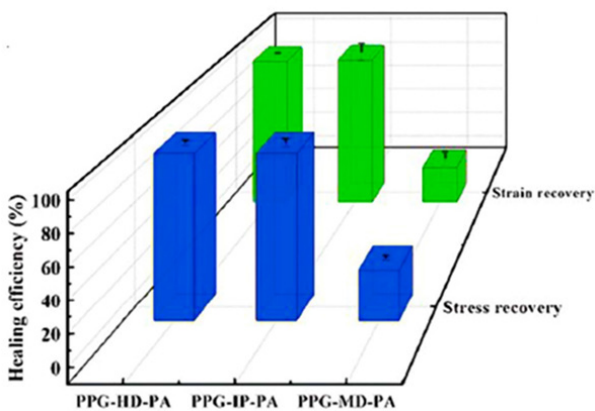
با توجه به حضور اتم‌های هیدروژن متصل به نیتروژن و اتم اکسیژن در گروه کربونیل، پیوند هیدروژنی در پلی‌یورتان‌ها به‌صورت عمومی برقرار است. پیوند هیدروژنی میان اتم هیدروژن دارای پیوند کووالانسی با اتم الکترون‌گاتیو (همچون فلئور، اکسیژن و نیتروژن) و اتم الکترون‌گاتیو دیگر شکل می‌گیرد. انرژی پیوند هیدروژنی وابسته به الکترون‌گاتیو اتم‌های متصل به آن است. در حالت کلی انرژی پیوند هیدروژنی حدود ۵٪ انرژی پیوند کووالانسی کربن-کربن بوده و انرژی پیوند قوی‌ترین پیوندهای هیدروژنی نیز کمتر از ۵۰٪ انرژی پیوند کووالانسی کربن-کربن است. بنابراین این نوع پیوند با قابلیت شکست و اتصال مجدد در دمای محیط، امکان خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط را فراهم می‌کند. عموماً پیوندهای هیدروژنی در ساختار پلی‌یورتان‌ها به‌صورت یگانه و با انرژی و استحکام پیوند پایین بوده و بنابراین نرخ بازیابی و ترمیم در دماهای پایین بسیار کند و اندک است. بنابراین استفاده از پیوندهای هیدروژنی چندگانه (Multiple Hydrogen Bonds) منجر به افزایش احتمال ترمیم و بازیابی خواص اولیه خواهد شد. نمایی از انواع پیوندهای چندگانه هیدروژنی در شکل ۶ مشاهده می‌شود [۱۳].

پیوندهای هیدروژنی چندگانه منظم احتمال شکل‌گیری بلورها را در پلی‌یورتان افزایش می‌دهند. این بلورینی منجر به افزایش خواص مکانیکی پلی‌یورتان می‌شود. با این حال، این نوع پیوندهای هیدروژنی چندگانه منجر به کاهش تحرک و آزادی قطعه‌های پلی‌یورتان نیز شده و دمای مورد نیاز برای آغاز فرایند خودترمیم‌شوندگی بالاتر خواهد بود. به‌منظور حل این مشکل، استفاده از پیوندهای هیدروژنی با نظم پایین‌تر زیگزاگی توسط آدیا و همکاران پیشنهاد شد [۱۴]. با تشکیل این نوع پیوندهای

پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) نشان دادند. استحکام کششی و قابلیت حافظه شکلی پلی یورتان با عامل پخت ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) بالاتر از پلی یورتان با عامل پخت هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] بود. رابطه مدول و استحکام کششی با بازده خودترمیم شونده معکوس بود، شکل ۸. برهم کنش های فشرده تر و نیرومندتر در فاز سخت موجب کاهش توانایی تحرک و نفوذ فاز نرم برای آغاز و تکمیل خودترمیم شونده می شود.

۲-۳ پیوندهای کوئوردیناسیونی فلزی

دسته ای از ترکیب های شیمیایی شامل یک اتم فلزی (معمولاً فلزات واسطه) در مرکز و مولکول های اطراف آن موسوم به لیگاند را ترکیبات کوئوردیناسیونی یا کمپلکس فلزی می نامند. تعداد پیوندهای متصل به لیگاندها را عدد کوئوردیناسیون کمپلکس می نامند. انرژی پیوند میان اتم فلزی و لیگاند در حدود ۵۰ تا ۲۰۰ کیلوژول بر مول است. اتم های فلزی متداول عبارتند از Fe^{2+} ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} و لیگاندهای مرسوم عبارتند از کتگول، کربوکسیلیک اسید، پیریدین و ایمیدازول. قراردادن قطعه شامل کمپلکس با هسته فلزی $+Fe$ و لیگاند پیریدین (PY) و تشکیل پیوند کوئوردیناسیونی بازگشت پذیر تحت اعمال تنش در ساختار پلی یورتان بر پایه پلی ال پلی پروپیلن گلیکول و عامل پخت هگزامتیلن دی ایزوسیانات منجر به ایجاد خواص مکانیکی مطلوب (استحکام کششی معادل با ۴/۶۴ مگاپاسکال و افزایش طول تا شکست معادل با ۵۰٪) و خودترمیمی قابل توجه شد، شکل ۹. بازده خودترمیمی پلی یورتان مذکور در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد پس از گذشت ۲۴ ساعت به بالای ۸۰٪ و پس از ۳۶ ساعت به ۹۶٪ رسید [۲۰]. در دمای ۵ درجه سانتی گراد نیز

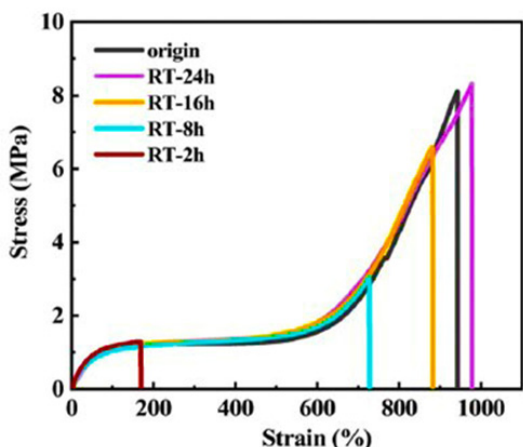


شکل ۸ بازده خودترمیم شونده در دمای محیط پلی یورتان با سه نوع عامل پخت IPDI، HDI و MDI [۱۹]

آن ها شده و در مقادیر کشش بالاتر، این برهم کنش های فیزیکی به صورت جزئی از میان می روند [۱۶]. نتایج نشان داد حضور ۰/۲ مولی از UPy در ساختار پلی یورتان بر پایه پلی تترامتیلن گلیکول و ایزوفورن دی ایزوسیانات موجب ترمیم و بازگشت پذیری خواص مکانیکی در دمای محیط در مدت ۴۸ ساعت شد [۱۶]. نتایج نشان داد قرار گرفتن گروه های UPy در انتهای زنجیر نسبت مرکز زنجیر موجب افزایش میزان بازده خودترمیمی در دمای محیط و خواص مکانیکی قابل توجه (استحکام کششی و افزایش طول تا شکست) می شود. این مسئله به آزادی بیشتر گروه های انتهایی نسبت به گروه های میانی نسبت داده شد [۱۷]. زمان بازیابی ۹۰٪ خواص مکانیکی با قرار دادن گروه های انتهایی UPy در پلی یورتان بر پایه IPDI و ترکیب پلی اتیلن گلیکول و پلی پروپیلن گلیکول (به عنوان پلی ال) حدود ۱۲ ساعت در دمای محیط بود. نتایج نشان داد UPy برای بالاترین میزان ترمیم، دارای مقادیر بهینه بوده و مقادیر بیش از حد آن موجب کندی و محدودیت حرکت زنجیرهای پلی یورتان خواهد شد. پلی یورتان های خودترمیم شونده خطی با پلی پروپیلن گلیکول با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول به عنوان پلی ال و سه نوع عامل پخت متفاوت هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸]، ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) یا دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) به همراه ایزوفورن دی آمین (IPDA) به عنوان گسترش دهنده زنجیر توسط جینگ و همکاران تهیه شد [۱۹]. سازوکار مورد استفاده در خودترمیم شونده پلی یورتان های مذکور پیوندهای هیدروژنی یگانه بود. نتایج نشان داد دمای انتقال شیشه ای سه نوع پلی یورتان با عوامل پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI)، ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) و هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] به ترتیب برابر با ۱۷-، ۳۳- و ۳۸- سانتی گراد بود. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نیز نشان دهنده جدایی فاز شدیدتر با عامل پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) نسبت به دو عامل پخت هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] و ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) بود. تأثیر ساختار متراکم تر، فشرده تر و نیرومندتر حاصل از پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش های پای-پای در بخش سخت زنجیر پلی یورتان با عامل پخت دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) نسبت به دو عامل پخت دیگر در خواص کششی نیز مشهود بود. به عبارت دیگر، پلی یورتان های با عامل پخت حلقوی آلیفاتیک ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) و خطی هگزامتیلن دی ایزوسیانات [۱۸] به دلیل ساختار نامتراکم قطعه های سخت و در نتیجه انرژی پیوند و چسبندگی کمتری میان آن ها در فاز سخت، کشش پذیری بیشتری نسبت به پلی یورتان با عامل

ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات با نسبت ۴ به ۶ بالاترین خواص کششی را نشان داد. پلی‌یورتان مذکور در مدت ۸ و ۲۴ ساعت در دمای محیط بازده خودترمیمی به ترتیب ۴۰٪ و ۱۰۰٪ نشان داد. با افزایش دما به ۶۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان خودترمیمی به ۵ ساعت کاهش یافت، شکل ۱۰.

تیم پژوهشی مذکور در بررسی دیگری به خودترمیمی پلی‌یورتان حاصل از واکنش پلی‌ال پلی‌هیدروفوران و گسترش دهنده‌های زنجیر ایزوفورن‌دی‌آمین و آمینوفیل‌دی‌سولفید با عامل پخت ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات پرداختند [۲۲]. در این پلی‌یورتان سازوکارهای (۱) پیوند هیدروژنی یگانه و (۲) تعویض پیوندهای دی‌سولفیدی در خودترمیمی سهیم بودند. نتایج نشان داد این چسب در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در طی شش ساعت خودترمیمی ۱۰۰٪ داشته و این در حالی است که بازده خودترمیمی در دمای محیط در طی ۳۶ ساعت بیش از ۹۰٪ بود. نتایج نشان داد سهم سازوکار پیوندهای هیدروژنی در فرایند خودترمیمی حدود ۴۰٪ است. ژیاوژیا و همکاران [۲۳] از تلفیق هم‌زمان پیوندهای هیدروژنی و دی‌سولفیدی برای افزایش بازده خودترمیم‌شوندگی استفاده کردند. آنان با استفاده از واکنش پلی‌ترامیلن‌اتر گلیکول (PTMG) و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات (IPDI) و هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید، پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده با بازده خودترمیمی حدود ۷۰٪ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت تهیه کردند. بازده خودترمیم‌شوندگی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲ ساعت کمتر از ۵۰٪ بود. با افزایش زمان به شش ساعت بازده خودترمیمی حدود ۱۰۰٪ بود. از طرف دیگر، افزایش دما از ۲۰ به ۳۰ درجه سانتی‌گراد منجر به افزایش دوبرابری بازده در طی ۲۴ ساعت شد. نتایج



شکل ۱۰ رفتار خودترمیمی چسب دارای عامل پخت ترکیبی متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات با نسبت ۴ به ۶ در زمان‌های مختلف [۲۱]

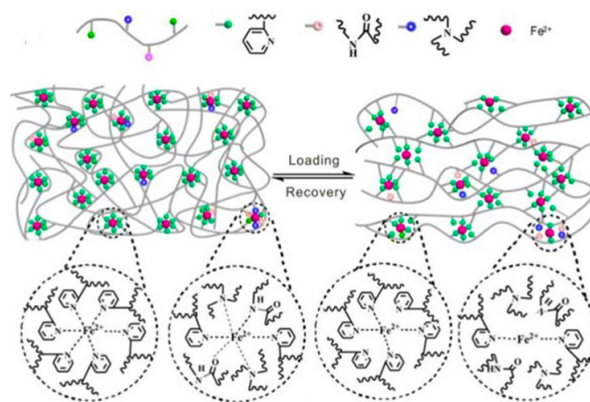
بازده خودترمیمی ۳۰٪ بود. بالاترین خواص مکانیکی در عدد کوئوردیناسیونی ۶ مشاهده شد.

۳-۳ پیوندهای یونی

پیوندهای یونی حاصل از برهم‌کنش میان ترکیب‌دهنده و گیرنده الکترون صورت پذیرفته و انرژی پیوند آن از پیوندهای هیدروژنی بیشتر است. قراردادن قطعه‌های با قابلیت ایجاد برهم‌کنش یونی بازگشت‌پذیر در ساختار پلی‌یورتان در تهیه پلیمر خودترمیم‌شونده قابل‌توجه است. دائمی و همکاران [۱۸] با قراردادن تری‌بوتیل‌آلجینات در پلی‌یورتان برپایه کاپرولاکتون‌دی‌ال‌به‌عنوان پلی‌ال و ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات به‌عنوان عامل پخت و متیل‌دی‌اتانول‌آمین به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر موفق به تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده شدند. میزان خودترمیمی ترکیب مذکور ۸۷/۳٪ در دمای محیط بود.

۴-۳ استفاده هم‌زمان از چند نوع سازوکار خودترمیمی

چینگ و همکاران، چسب خودترمیم‌شونده برپایه پلی‌تتراهیدروفوران، گسترش‌دهنده زنجیر آمینوفیل‌دی‌سولفید و دو نوع عامل پخت ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات و متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات تهیه کردند [۲۱]. قطعه‌های متیلن‌دی‌ایزوسیانات با دارا بودن حلقه‌های بنزنی منجر به بهبود خواص مکانیکی و پیوندهای هیدروژنی حاصل از ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات و پیوندهای کووالانسی دینامیکی دی‌سولفیدی منجر به ایجاد رفتار خودترمیمی شدند. نتایج نشان داد افزایش نسبت متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات به ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات موجب افزایش استحکام کششی و طولانی‌تر شدن زمان خودترمیم‌شوندگی شد. پلی‌یورتان دارای عامل پخت ترکیبی متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات و

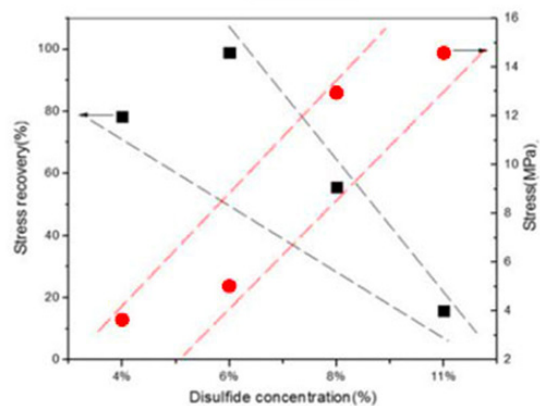


شکل ۹ سازوکار شکل‌گیری و از میان رفتن پیوند کوئوردیناسیونی بازگشت‌پذیر تحت اعمال تنش و حذف آن [۲۰].

پلی ال پلی دی متیل سیلوکسان خاتمه یافته با دی هیدروکسی اتیل پروپکسیل و عامل شبکه ای کننده IPDI استفاده کردند. نتایج نشان داد اثر هم افزایی سه سازوکار پیوند دی سولفیدی و پیوند هیدروژنی چندگانه و پیوندهای هیدروژنی یگانه تأثیر قابل توجهی بر افزایش خواص مکانیکی پلی یورتان مذکور داشت. مقایسه پلی یورتان های با مقادیر متفاوت از قطعه های مذکور نشان داد، پیوندهای هیدروژنی چندگانه حاصل از برهم کنش BNB-BNB بیشترین سهم را در کشش پذیری داشت. آنان بازده خودترمیم شونده حدود ۹۳٪ را در شرایط دمای محیط و ۲۴ ساعت گزارش کردند. نتایج نشان داد حضور هم زمان هردو نوع عامل گسترش دهنده زنجیر با نسبت مولی برابر برای مشاهده رفتار خودترمیم شونده در دمای محیط ضروری بود. این پلی یورتان با سازوکار هم افزایی در شرایط محیطی آبی، اسیدی، بازی، دمای فریز (یخ زدگی) و محیط نمکی نیز بازده خودترمیم شونده بسیار بالاتری نسبت به سایر سازوکارهای مجزای پیشین نشان داد. کای و همکاران [۲۶] خودترمیم شونده پلی یورتان شبکه ای شده حاصل از واکنش پلی تترامتلین اتر گلیکول (PTMG) و ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI) را با عامل پخت (سه عاملی) ۲ و ۴-دی آمینو-۶-هیدروکسی پرمیدین (DAHP) بررسی کردند. سازوکار خودترمیم شونده در این پژوهش نیز تلفیق پیوند دی سولفیدی و پیوند هیدروژنی بود. این پلی یورتان از سه بخش قطعه های سخت منظم، قطعه سخت نامنظم و قطعه های نرم تشکیل شده است. قطعه های نامنظم سخت امکان آزادی و تحرک بیشتر قطعه های دارای پیوندهای دی سولفیدی را فراهم می کنند. عامل پخت ۲ و ۴-دی آمینو-۶-هیدروکسی پرمیدین (DAHP) منجر به ژل شدن بالای ۹۰٪ این ترکیب پلی یورتانی شد. نتایج نشان داد افزایش میزان عامل پخت DAHP از ۲/۵ میلی مول به ۷/۵ میلی مول منجر به افزایش استحکام کششی از ۱۵ مگاپاسکال به ۳۰ مگاپاسکال شده، با این حال علی رغم افزایش زمان ترمیم شونده از ۲۴ به ۴۸ ساعت به علت کاهش درجه آزادی و تحرک زنجیرها، فرایند خودترمیم شونده در دمای محیط صورت پذیرفت. میزان بازیابی این پلی یورتان شبکه ای شده با استحکام کششی بیش از ۳۰ مگاپاسکال در دمای محیط در طی ۴۸ ساعت تقریباً حدود ۱۰۰٪ بود. نتایج نشان داد با حذف قطعه های دی سولفیدی نیز بازده خودترمیم شونده بالا بوده ولی کمتر از پلی یورتان های دارای پیوند دی سولفیدی بود. پلی یورتان خودترمیم شونده بر پایه پلی بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل (HTPB) با ترکیب شبکه فیزیکی پیوندهای هیدروژنی یگانه و پیوند دی سولفیدی حاصل از قطعه گسترش دهنده زنجیر آمینوفیل دی سولفید توسط خطیب

نشان داد خودترمیم شونده در ۶٪ وزنی از غلظت هیدروکسی اتیل دی سولفید دارای بالاترین مقدار بود. با افزایش این مقدار به ۱۱٪ وزنی، بازده خودترمیم شونده زیر ۲۰٪ بود. از طرف دیگر بالاترین استحکام کششی در ۱۱٪ وزنی از هیدروکسی اتیل دی سولفید مشاهده شد. با توجه به ماهیت گسترش دهنده زنجیر بودن هیدروکسی اتیل دی سولفید و افزایش جرم مولکولی در حضور آن، افزایش استحکام کششی توجیه پذیر بود، شکل ۱۱. آنان سهم حدود ۴۶٪ پیوند هیدروژنی را در فرایند خودترمیم شونده تخمین زدند.

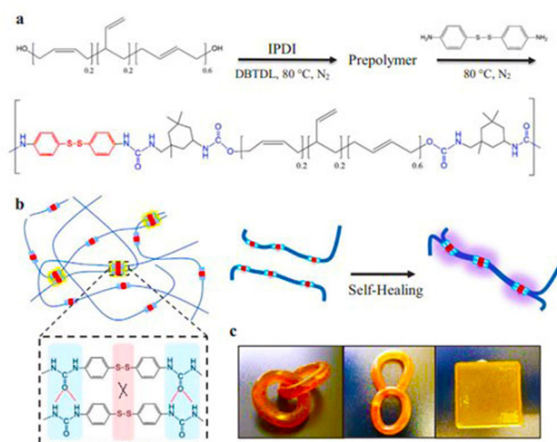
چن و همکاران [۲۴] از ترکیب پیوند دی سولفیدی (با استفاده از عامل گسترش دهنده زنجیر آلیفاتیک هیدروکسی اتیل دی سولفید) و پیوندهای هیدروژنی چندگانه (با استفاده از عوامل گسترش دهنده زنجیر (UPy) برای بهبود هم زمان خواص مکانیکی و بازده خودترمیمی در پلی یورتان بر پایه پلی ال پلی تترامتلین اتر گلیکول و عامل پخت متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات استفاده کردند. نتایج نشان داد با افزایش نسبت مولی عامل گسترش دهنده زنجیر UPy به عامل گسترش دهنده زنجیر هیدروکسی اتیل دی سولفید از صفر به ۰/۳، استحکام کششی و چقرمگی به ترتیب ۴ و ۵ برابر شد. با این حال ازدیاد طول تا شکست نصف شد. بازده خودترمیمی پلی یورتان برش داده شده با نسبت مولی عامل گسترش دهنده زنجیر UPy به عامل گسترش دهنده زنجیر هیدروکسی اتیل دی سولفید برابر با ۰/۲، در دمای محیط و در طی ۴۸ ساعت حدود ۹۲/۷۶٪ بود. گو و همکاران [۲۵] نیز از ترکیب پیوند دی سولفیدی (با استفاده از عامل گسترش دهنده زنجیر آروماتیک آمینوفیل دی سولفید) و پیوندهای هیدروژنی چندگانه (با استفاده از عامل گسترش دهنده زنجیر بیس هیدروکسی متیل پیریدین (BNB) برای بهبود هم زمان خواص مکانیکی و خودترمیم شونده پلی یورتان بر پایه



شکل ۱۱ بازده خودترمیمی استحکام کششی و استحکام کششی پلی یورتان اولیه بر حسب مقدار هیدروکسی اتیل دی سولفید [۲۳]

بود. ترکیب پیوند هیدروژنی چندگانه (UPy) و پیوند دیلز-آلدر توسط زی و همکاران در تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده مورد بررسی قرار گرفت [۲۹]. پلی‌یورتان حاصل از پلی‌تترامیلن‌اترگلیکول (PTMG) با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول به‌عنوان پلی‌ال، ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI) به‌عنوان عامل پخت، ترکیب‌های فوران‌دی‌متانول (Fm) و بیس‌مالئیدوفنیل‌متان (BMI) به‌عنوان اجزای پیوند دیلز-آلدر و یوریدوپیریمیدینون به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر و عامل ایجاد پیوندهای هیدروژنی چندگانه توسط این گروه تهیه شد. نتایج نشان داد حضور همزمان با نسبت مولی برابر پیوندهای هیدروژنی چندگانه و پیوند دیلز-آلدر منجر به افزایش خواص مکانیکی به‌صورت هم‌افزایی شد. پیوندهای چندگانه هیدروژنی نقش اتلاف‌کننده انرژی عملی را ایفا کرده و مانع پارگی پلی‌یورتان در برابر اعمال تنش می‌شود. در واقع هنگام اعمال نیرو، پیوندهای چندگانه هیدروژنی بیش از شکست پیوندهای کوالانسی دیلز-آلدر دچار واگسیختگی شده و نقش فداشوندگی و اتلاف انرژی را ایفا می‌کنند. به‌عبارت‌دیگر، شبکه اتصالات فیزیکی پیوند هیدروژنی نقش فداشوندگی برای شبکه اتصالات پیوندکوالانسی خواهد داشت. از طرف دیگر، پیوندهای هیدروژنی چندگانه قابلیت تشکیل مجدد پس از اعمال کشش به‌عنوان پیوندهای هیدروژنی تضعیف‌شده ثانویه را نیز دارا هستند. این پدیده نیز در تثبیت استحکام پلی‌یورتان با شبکه دوگانه موثر است. بنابراین استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست و چقرمگی پلی‌یورتان با شبکه دوگانه (با نسبت مولی برابر قطعه‌ها) نیرومندتر از سایر نسبت‌ها بود. در نسبت برابر دو نوع پیوند، بازده نیز نسبت به سایر نسبت‌های مولی بیشینه و حدود ۹۹/۳٪ در شرایط خودترمیم‌شوندگی دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت یک ساعت (برای از میان بردن پیوندهای پویا) و سپس ۲۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد (برای تشکیل مجدد پیوندها) بود. نسبت مولی ابه ۳ عامل پیوند هیدروژنی به عامل ایجاد اتصالات عرضی نیز منجر به خودترمیم‌شوندگی ۶۸/۸٪ در شرایط مذکور شد. خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان دارای پیوندهای دیلز-آلدر بدون عامل ایجاد پیوند هیدروژنی حدود ۲۶٪ بود که نشان‌دهنده نقش تعیین‌کننده پیوندهای هیدروژنی چندگانه بود. افزایش زمان خودترمیم‌شوندگی تأثیری بر افزایش بازده نداشت. دای و همکاران [۳۰] نیز با ترکیب پیوندهای پویای ایمینی حاصل از واکنش تریس [(۴-فورمیل فنوکسی) متیل] اتان و پلی‌پروپیلن گلیکول دی‌آمین به‌عنوان شبکه شیمیایی و پیوندهای پویای هیدروژنی چندگانه UPy دارای گروه انتهایی ایزوسیاناتی

و همکاران تهیه شد، شکل ۱۲ [۲۷]. پلی‌یورتان مذکور با ۸/۳٪ وزنی از گسترش‌دهنده زنجیر آمینوفنیل‌دی‌سولفید، استحکام کششی ۶ مگاپاسکال و ازدیادطول تا شکست بالاتر از ۱۰۰۰٪ داشت. خودترمیم‌شوندگی این پلی‌یورتان منقطع در دمای اتاق و در مدت ۲۴ ساعت بیش از ۸۵٪ بود. این پلی‌یورتان در شرایط آب دریا و محیط اسیدی نیز بازده بالای ۸۰٪ نشان داد. درصد وزنی دی‌آمینودی‌سولفید حدود ۸٪ وزنی این پلی‌یورتان بود. پیرامون خودترمیمی پلی‌یورتان‌های برپایه پلی‌بوتادین خاتمه‌یافته‌با هیدروکسیل در بخش دوم تمرکز خواهد شد. دونگ و همکاران پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده با پلی‌ال پلی‌تترامیلن‌اترگلیکول (PTMG) و عامل پخت هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات به‌همراه گسترش‌دهنده‌های زنجیر هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید (HEDS) و ۸۱- پارامنتان دی‌آمین تهیه کردند [۲۸]. از طرف دیگر با افزودن گسترش‌دهنده زنجیر ۸۱- پارامنتان دی‌آمین قابلیت بازگشت نوار تا ۸ برابر کشیده‌شده به طول اولیه در مدت ۳ ساعت در دمای محیط فراهم شد. نوار پلی‌یورتان دارای قطعه‌های دی‌سولفیدی (-PU-SS) این قابلیت را نشان نداد. بازده خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان دارای هر دو نوع گسترش‌دهنده هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید و ۸۱- پارامنتان دی‌آمین در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت حدود ۹۴٪ بود و این در حالی است که بازده خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان دارای گسترش‌دهنده هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید ۷۳٪ بود. بنابراین حدود ۲۵٪ از خودترمیم‌شوندگی مربوط به سازوکار پیوندهای هیدروژنی و ۷۵٪ مربوط به پیوندهای دی‌سولفیدی بود. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت نقش پیوندهای هیدروژنی در بازیابی و بازگشت به طول اولیه بارزتر از خودترمیم‌شوندگی



شکل ۱۲ مراحل واکنش و طرح‌واره قطعه، سازوکار خودترمیمی و منحنی تنش-کرنش در زمان‌های مختلف در دمای محیط [۲۷].

خودترمیمی این شبکه درهم تنیده در محیط‌های مختلف در بازه ۷۶ تا ۹۶٪ بود. ژیا و همکاران نیز با ترکیب پیوند کوئوردیناسیونی با یون فلزی بور و بورونیک استر، حساسیت پیوند بورونیک استر را به تغییرات pH محیط کاهش دادند [۳۴]. گروه‌های کاتیونی آمونیومی با جذب الکترون‌های پیوند بور-کتگول مانع آب‌کافت بوراستر در محیط‌های با pH کمتر شدند. این پلی‌یورتان در محیط آبی با pH ۷ تا ۹ در دمای محیط رفتار خودترمیم‌شوندگی داشت. ژانگ و همکاران [۳۵] از سه نوع پیوند پویای هیدروژنی، کوئوردیناسیونی و دی‌متیل‌گلوکسی‌مین‌یورتان (DOU) برای تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده استفاده کردند. نتایج نشان داد حضور اتم‌های مس منجر به افزایش قابل توجه دوبرابری خواص مکانیکی و صعود بازده خودترمیم‌شوندگی از ۶۳ به ۹۲٪ شد. تحت اعمال تنش، پیوندهای هیدروژنی و کوئوردیناسیونی به‌صورت برگشت‌پذیر جدا شده و منجر به رفتار خودترمیم‌شوندگی شدند.

۴ اثر حافظه شکلی بر خودترمیم‌شوندگی

پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده با قابلیت حافظه‌شکلی برپایه پلی‌ال تری‌اتانول آمین و هگزااتیلن‌دی‌ایزوسیانات و مونومر دارای قطعه با قابلیت واکنش دیلز-آلدر به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر توسط یونسن و همکاران تهیه شد. مونومر با قابلیت واکنش دیلز-آلدر از واکنش هیدروکسی‌اتیل مالیمید (HEM) و فورفوریل الکل (FA) تهیه شد. نتایج نشان داد بازده خودترمیم‌شوندگی پلی‌یورتان مذکور حدود ۸۵٪ بود. با اعمال دما در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه و سپس اعمال نیروی کششی یا پیچشی و سپس کاهش آن به دمای محیط، شکل ایجاد شده موقت در پلی‌یورتان مذکور تثبیت شد. با افزایش مجدد دما به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مجدداً به شکل اولیه تعادلی تبدیل شد [۳۶]. بنابراین این محصول قابلیت نزدیک کردن دو صفحه ترک با اعمال حرارت بدون اعمال نیروی خارجی را داراست. در پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی دو بخش تعویضی (Switching Segment) و بخش ثابت (Net Point) در کنار یکدیگر قرار دارند. بخش تعویضی مربوط به قطعه‌های نرم و بخش ثابت مربوط به قطعه‌های سخت است. شکل موقت در قطعه‌های نرم ایجاد می‌شود و این در حالی است که شکل دائمی در قطعه‌های سخت ذخیره می‌شود. در حالت کلی، بخش ثابت با دارا بودن نقاط اتصال (Junction Points) موجب ایجاد شبکه سه‌بعدی مقاوم در برابر سرخوردگی/جاری شدن زنجیرها شده و موجب ذخیره و حافظه‌شکلی دائمی می‌شوند. در واقع تغییر شکل موقت ناشی از تغییر صورت‌بندی و جابه‌جایی نقاط

به‌عنوان شبکه فیزیکی، پلی‌یورتان با قابلیت خودترمیم‌شوندگی تهیه کردند. نتایج نشان داد نسبت مولی سه به یک شبکه کووالانسی به فیزیکی منجر به خواص مکانیکی بهینه شد. استحکام کششی این پلی‌یورتان حدود ۲ مگاپاسکال بود. بازده خودترمیمی ۱۰۰٪ در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت برای این پلی‌یورتان با خواص مکانیکی بهینه مشاهده شد. وانگ و همکاران با ترکیب پیوندهای دی‌سولفیدی و کمپلکس فلزی با اتم فلزی Cu^{+2} موفق به تهیه پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده برپایه پلی‌تترامتیلن‌گلیکول و ایزوفورن دی‌ایزوسیانات شدند [۳۱]. نتایج نشان داد استحکام کششی پلی‌یورتان حاوی پیوندهای دی‌سولفیدی با حضور سازوکار کمپلکس فلزی افزایش ۶۶٪ نشان داد. حضور ۰/۳ مولی از مراکز کمپلکس فلزی منجر به افزایش ۵۵٪ بازده خودترمیمی در دمای محیط شد. با این حال بازده خودترمیم نسبت به غلظت تعداد مراکز فلزی دارای مقدار بهینه بوده و بیش از ۰/۳ مول از مراکز کمپلکس فلزی منجر به دشواری و تحرک قطعه‌های زنجیر شد. بازده خودترمیمی پلی‌یورتان مذکور در دمای محیط و در طی ۴۸ ساعت معادل ۸۳٪ بود. بررسی پلی‌یورتان دارای شبکه دوگانه کوئوردیناسیونی فلزی (یون فلزی Fe^{+3} به‌عنوان مرکز کمپلکس و پیریدین‌دی‌کربوکسیلیک‌اسید به‌عنوان لیگاند با عدد کوئوردیناسیونی ۶) و شبکه پیوندهای کووالانسی دیلز-آلدر (پلی‌یورتان دارای گروه فوران آویزان به‌همراه عامل پخت مالی‌ایمیدی) توسط لین و همکاران انجام شد [۳۲]. پلی‌یورتان دارای شبکه کوئوردیناسیونی فلزی در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت بازده خودترمیمی ۷۵٪ نشان داد و این در حالی است که با افزایش درصد شبکه پیوندهای دیلز-آلدر و ایجاد شبکه دوگانه خودترمیمی در دمای محیط، بازده خودترمیمی در این مدت به زیر ۶۰٪ رسید. پیوندهای دیلز-آلدر در دمای محیط پایدار بوده و مانع تحرک و آزادی قطعه‌های پلی‌یورتان شدند. ترکیب شبکه درهم‌تنیده پلی‌یورتان دارای قطعه‌های کوئوردیناسیونی فلزی (با اتم مرکزی Fe^{+3} و لیگاندهای کتگول) و شبکه رزین اپوکسی دارای پیوندهای ایمینی نیز توسط پنگ و همکاران بررسی شد [۳۳]. نتایج نشان داد استحکام کششی و افزایش طول تا شکست شبکه درهم‌تنیده به‌صورت قابل توجهی بالاتر از هریک از شبکه‌ها به تنهایی بود. این شبکه قابلیت خودترمیمی قابل توجهی در محیط‌های آبی خنثی، اسیدی و بازی از خود نشان داد. در شرایط بازی، شبکه کوئوردیناسیونی فلزی موجب خودترمیمی شده و در محیط خنثی شبکه پیوندهای ایمینی موجب خودترمیمی شدند. در شرایط اسیدی نیز پیوندهای هیدروژنی در خودترمیمی دخیل بودند. بازده

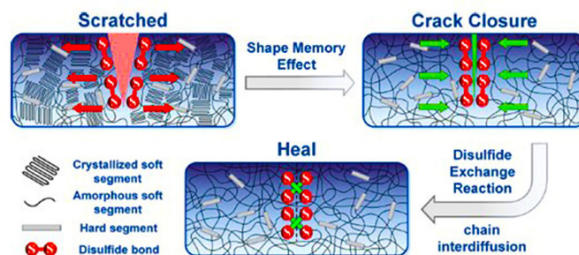
پلی‌کاپرولاکتون با افزایش جرم مولکولی نسبت داده شد. افزایش بلورینگی منجر به افزایش قابلیت حافظه شکلی فاز تعویض‌کننده خواهد شد. لینک و همکاران نیز با استفاده از پلی‌تترامیلن‌اتر گلیکول (با جرم مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول) و عامل پخت متیلن‌بیس‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات و بیس‌هیدروکسی‌فنیل‌دی‌سولفید به‌عنوان گسترش‌دهنده زنجیر، پلی‌یورتان خطی خودترمیم‌شونده با قابلیت حافظه شکلی تهیه کردند. نتایج نشان داد با افزایش میزان دی‌سولفید از ۲۵ به ۳۳٪ مولی، بازده خودترمیم‌شوندگی در دمای ۱۰۰ درجه و مدت زمان ۱۰ دقیقه از ۷۴ به ۹۱٪ افزایش یافت. نتایج نشان داد پلی‌یورتان خطی مذکور قابلیت حافظه شکلی و بازیابی شکل اولیه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد داشت. در ابتدا نوار پلی‌یورتانی به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس کشیده یا مچاله و دمای آن تا دمای محیط کاهش داده شد. حرارت‌دهی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه منجر به بازیابی شکل اولیه شد.

۵ نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد ترکیب قطعه‌های با قابلیت پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی بازگشت‌پذیر، امکان مهندسی خواص مکانیکی و دستیابی به بازده خودترمیمی مطلوب را به‌صورت هم‌زمان فراهم می‌کند. از طرف دیگر نتایج نشان داد استفاده از پلی‌ال‌های با قابلیت تعویض فاز همچون پلی‌تترامیلن‌اتر گلیکول منجر به رفتار خودترمیمی و ایجاد حافظه شکلی به‌صورت هم‌زمان خواهد شد. استفاده از قابلیت حافظه شکلی منجر به ترمیم‌یافتگی بدون نیاز به نیروی ایجادکننده سطح تماس در سطوح آسیب‌دیده خواهد شد. بررسی انواع سازوکارها نشان داد استفاده از ترکیبات دارای پیوندهای هیدروژنی (یگانه و چندگانه) و دی‌سولفیدی آروماتیک منجر به دستیابی به خودترمیم‌شوندگی در دمای محیط یا دماهای نزدیک به آن می‌شود. عامل اصلی در تعیین شرایط خودترمیم‌شوندگی انرژی پیوند قطعه ایجادکننده رفتار خودترمیم‌شوندگی و درجه آزادی سایر قطعه‌های پلی‌یورتان است. نتایج نشان داد پلی‌یورتان‌های دارای فاز سخت حاصل عوامل پخت نامتقارن همچون ایزوفورن‌دی‌ایزوسیانات یا گسترش‌دهنده‌های زنجیر نامتقارن همچون ایزوفورن‌دی‌آمین دارای قابلیت خودترمیم‌شوندگی بالاتری نسبت به پلی‌یورتان‌های دارای فاز سخت با قابلیت بلورینگی هستند. استفاده از عوامل شبکه‌ای‌کننده چندعاملی نیز منجر به کاهش بازده خودترمیم‌شوندگی خواهد شد.

اتصال است. نقاط اتصال می‌توانند اتصال‌های عرضی شیمیایی، فازهای بلوری، شبکه‌های درهم‌تنیده و ... باشند. این در حالی است که بخش یا فاز تعویضی به‌عنوان بخش پذیرنده یا آزادکننده شکل موقت شامل برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر تغییردهنده تحرک زنجیری است. این برهم‌کنش‌های برگشت‌پذیر شامل استفاده از دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب/بلورینگی و ... است. در ابتدا با اعمال نیرو قطعه‌های فاز تعویض‌شونده از حالت پیچیده تصادفی به حالت کشیده‌شده جهت‌گیری کرده و نقاط اتصال فاز ثابت جابه‌جا می‌شوند. در صورت قطع اعمال نیرو، نوار به حالت اولیه برای بازیابی انرژی اولیه برمی‌گردد. در صورت کاهش دما به پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای فاز تعویض‌شونده، بازگشت به حالت اولیه متوقف شده و شکل موقت نوار حفظ می‌شود. در صورت افزایش مجدد دما به بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای فاز تعویض‌شونده، به شکل اولیه برمی‌گردد [۳۷]. پلی‌یورتان خودترمیم‌شونده و دارای قابلیت حافظه شکلی برپایه پلی‌ال پلی‌کاپرولاکتون خاتمه‌یافته با هیدروکسیل، عامل پخت هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات و گسترش‌دهنده زنجیر هیدروکسی‌اتیل‌دی‌سولفید توسط ژو و همکاران تهیه شد. نتایج نشان داد فرایند ترمیم خودبه‌خودی نتیجه ترکیب هم‌زمان اثر حافظه شکلی ناشی از بلورینگی بخشی از فاز نرم به‌عنوان فاز تعویض‌کننده و واکنش‌های تعویض دی‌سولفیدی است، شکل ۱۳. در واقع ساختار پلی‌یورتان حاصل دارای ۴ بخش (۱) فاز سخت، (۲) فاز نرم آمورف، (۳) فاز نرم بلورینه و (۴) پیوندهای دی‌سولفیدی است. فاز نرم بلورینه نقش فاز تعویض‌کننده برای مشاهده اثر حافظه شکلی را برعهده دارد.

نتایج نشان داد بازده خودترمیمی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد وابسته به جرم مولکولی پلی‌کاپرولاکتون خاتمه‌یافته با هیدروکسیل به‌عنوان قطعه نرم بوده و با افزایش آن از ۲۰۰۰ به ۳۰۰۰ گرم برمول از ۲۰ به ۱۰۰٪ در طی یک ساعت افزایش یافت. این مسئله به افزایش قابلیت بلورینگی قطعه‌های



شکل ۱۳ طرح‌واره ترکیب اثرات حافظه‌شکلی و تعویض دی‌سولفیدی در بهبود ترک [۳۸]

مراجع

- Akindoyo J., Beg, M., Ghazali, S., Islam, M., Jeyaratnam, N., and Yuvaraj, A., Polyurethane Types, Synthesis and Applications—A Review. *Rsc Adv* 6: 114453–114482, **2016**.
- Jiang R., Zheng, X., Zhu, S., Li, W., Zhang, H., Liu, Z., and Zhou, X., Recent Advances in Functional Polyurethane Chemistry: From Structural Design to Applications. *Chemistry Select*, 8, e202204132, **2023**.
- Ke R., Lin, Z., Zhang, H., and Zhou, S. Research Progress in Intrinsic Self-Healing Polyurethane Materials Based on Dynamic Reversible Non-Covalent Bonds. in *Journal of Physics: Conference Series*. **2022**. IOP Publishing.
- Willocq B., Odent, J., Dubois, P., and Raquez, J.-M., Advances in Intrinsic Self-Healing Polyurethanes and Related Composites. *RSC Adv*, 10, 13766-13782, **2020**.
- Dhas A. M., Ghosh, K., and Banerjee, S., Self-Healing of Htpb Based Polyurethane Binder Via Ring Opening Metathesis Polymerization. Propellants, Explosives, *Pyrotechnics*, 47, e202100383, **2022**.
- Li Y., Jin, Y., Fan, W., and Zhou, R., A Review on Room-Temperature Self-Healing Polyurethane: Synthesis, Self-Healing Mechanism and Application. *Journal of Leather Science and Engineering*, 4, 24, **2022**.
- Otsuka H. J. P. j., Reorganization of Polymer Structures Based on Dynamic Covalent Chemistry: Polymer Reactions by Dynamic Covalent Exchanges of Alkoxyamine Units. *Polymer Journal*, 45, 879-891, **2013**.
- Kim S. M., Jeon, H., Shin, S. H., Park, S. A., Jegal, J., Hwang, S. Y., Oh, D. X., and Park, J., Superior Toughness and Fast Self-Healing at Room Temperature Engineered by Transparent Elastomers. *Advanced Materials*, 30, 1705145, **2018**.
- Ciaccia M. and Di Stefano, S., Mechanisms of Imine Exchange Reactions in Organic Solvents. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 13, 646-654, **2015**.
- Fan W., Jin, Y., Shi, L., Zhou, R., and Du, W., Developing Visible-Light-Induced Dynamic Aromatic Schiff Base Bonds for Room-Temperature Self-Healable and Reprocessable Waterborne Polyurethanes with High Mechanical Properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 6757-6767, **2020**.
- Li X., Zhang, Y., Shi, Z., Wang, D., Yang, H., Zhang, Y., Qin, H., Lu, W., Chen, J., and Li, Y. J. N. C., Water-Stable Boroxine Structure with Dynamic Covalent Bonds. *Nat Commun* 15, 1207, **2024**.
- Guo Z., Bao, C., Wang, X., Lu, X., Sun, H., Li, X., Li, J., and Sun, J., Room-Temperature Healable, Recyclable and Mechanically Super-Strong Poly (Urea-Urethane) S Cross-Linked with Nitrogen-Coordinated Boroxines. *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 11025-11032, **2021**.
- Xie Z., Hu, B.-L., Li, R.-W., and Zhang, Q., Hydrogen Bonding in Self-Healing Elastomers. *ACS Omega*, 6, 9319-9333, **2021**.
- Yanagisawa Y., Nan, Y., Okuro, K., and Aida, T., Mechanically Robust, Readily Repairable Polymers Via Tailored Non-covalent Cross-Linking. *Science*, 359, 72-76, **2018**.
- Wang D., Xu, J., Chen, J., Hu, P., Wang, Y., Jiang, W., and Fu, J., Transparent, Mechanically Strong, Extremely Tough, Self-Recoverable, Healable Supramolecular Elastomers Facilely Fabricated Via Dynamic Hard Domains Design for Multifunctional Applications. *Advanced Functional Materials*, 30, 1907109, **2020**.
- Yan X., Liu, Z., Zhang, Q., Lopez, J., Wang, H., Wu, H.-C., Niu, S., Yan, H., Wang, S., and Lei, T., Quadruple H-Bonding Cross-Linked Supramolecular Polymeric Materials as Substrates for Stretchable, Antitearing, and Self-Healable Thin Film Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 140, 5280-5289, **2018**.
- Pan Y., Hu, J., Yang, Z., and Tan, L., From Fragile Plastic to Room-Temperature Self-Healing Elastomer: Tuning Quadruple Hydrogen Bonding Interaction through One-Pot Synthesis. *ACS Applied Polymer Materials*, 1, 425-436, **2019**.
- Daemi H., Rajabi-Zeleti, S., Sardon, H., Barikani, M., Khademhosseini, A., and Baharvand, H., A Robust Super-Tough Biodegradable Elastomer Engineered by Supramolecular Ionic Interactions. *Biomaterials*, 84, 54-63, **2016**.
- Jing T., Heng, X., Guifeng, X., Ling, C., Pingyun, L., and Xiaode, G., Highly Stretchable, High Efficiency Room Temperature Self-Healing Polyurethane Adhesive Based on Hydrogen Bonds—Applicable to Solid Rocket Propellants. *Polymer Chemistry*, 12, 4532-4545, **2021**.
- Gai G., Liu, L., Li, C. H., Bose, R. K., Li, D., Guo, N., and Kong, B., A Tough Metal-Coordinated Elastomer: A Fatigue-Resistant, Notch-Insensitive Material with an Excellent Self-Healing Capacity. *ChemPlusChem*, 84, 432-440, **2019**.
- Jing T., Heng, X., Guifeng, X., Li, L., Li, P., and Guo, X., Rapid Self-Healing and Tough Polyurethane Based on the Synergy of Multi-Level Hydrogen and Disulfide Bonds for Healing Propellant Microcracks. *Materials Chemistry Frontiers*, 6,

- 1161-1171, **2022**.
22. Jing T., Heng, X., Jingqing, T., Haozhe, L., Li, L., Pingyun, L., and Xiaode, G., Construction of a Strong, Fast Self-Healing Adhesive for Propellants Based on the Synergy of Weak Hydrogen Bond Array Reorganization and Disulfide Exchange Reactions. *Polymer*, 265, 125590, **2023**.
23. Jian X., Hu, Y., Zhou, W., and Xiao, L., Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bond and Hydrogen Bond. *Polymers for Advanced Technologies*, 29, 463-469, **2018**.
24. Chen J., Gao, Y., Shi, L., Yu, W., Sun, Z., Zhou, Y., Liu, S., Mao, H., Zhang, D., and Lu, T., Phase-Locked Constructing Dynamic Supramolecular Ionic Conductive Elastomers with Superior Toughness, Autonomous Self-Healing and Recyclability. *Nature Communications*, 13, 4868, **2022**.
25. Guo H., Han, Y., Zhao, W., Yang, J., and Zhang, L., Universally Autonomous Self-Healing Elastomer with High Stretchability. *Nature Communications*, 11, 2037, **2020**.
26. Cai Y., Yan, L., Wang, Y., Ge, Y., Liang, M., Chen, Y., Zou, H., and Zhou, S., A Room Temperature Self-Healing and Thermally Reprocessable Cross-Linked Elastomer with Unprecedented Mechanical Properties for Ablation-Resistant Applications. *Chemical Engineering Journal*, 436, 135156, **2022**.
27. Khatib M., Zohar, O., Saliba, W., Srebnik, S., and Haick, H., Highly Efficient and Water-Insensitive Self-Healing Elastomer for Wet and Underwater Electronics. *Advanced Functional Materials*, 30, 1910196, **2020**.
28. Dong F., Yang, X., Guo, L., Wang, Y., Shaghaleh, H., Huang, Z., Xu, X., Wang, S., and Liu, H., Self-Healing Polyurethane with High Strength and Toughness Based on a Dynamic Chemical Strategy. *Journal of Materials Chemistry A*, 10, 10139-10149, **2022**.
29. Xie H., Liu, X., Sheng, D., Wu, H., Zhou, Y., Tian, X., Sun, Y., Shi, B., and Yang, Y., Novel Titin-Inspired High-Performance Polyurethanes with Self-Healing and Recyclable Capacities Based on Dual Dynamic Network. *Polymer*, 230, 124096, **2021**.
30. Dai X., Huang, L. B., Du, Y., Han, J., Zheng, Q., Kong, J., and Hao, J., Self-Healing, Flexible, and Tailorable Triboelectric Nanogenerators for Self-Powered Sensors Based on Thermal Effect of Infrared Radiation. *Advanced Functional Materials*, 30, 1910723, **2020**.
31. Wang M., Zhou, J., Jiang, X., Sheng, Y., Xu, M., and Lu, X., Preparation of Mechanically Robust and Autonomous Self-Healable Elastomer Based on Multiple Dynamic Interactions. *European Polymer Journal*, 146, 110257, **2021**.
32. Lin C., Sheng, D., Liu, X., Xu, S., Ji, F., Dong, L., Zhou, Y., and Yang, Y., Coordination Bonds and Diels–Alder Bonds Dual Crosslinked Polymer Networks of Self-Healing Polyurethane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 57, 2228-2234, **2019**.
33. Peng W. L., Zhang, Z. P., Rong, M. Z., and Zhang, M. Q., Reversibly Interlocked Macromolecule Networks with Enhanced Mechanical Properties and Wide Ph Range of Underwater Self-Healability. *ACS Applied materials & interfaces*, 12, 27614-27624, **2020**.
34. Xia N. N., Rong, M. Z., and Zhang, M. Q., Stabilization of Catechol–Boronic Ester Bonds for Underwater Self-Healing and Recycling of Lipophilic Bulk Polymer in Wider Ph Range. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 14122-14131, **2016**.
35. Zhang L., Liu, Z., Wu, X., Guan, Q., Chen, S., Sun, L., Guo, Y., Wang, S., Song, J., and Jeffries, E. M., A Highly Efficient Self-Healing Elastomer with Unprecedented Mechanical Properties. *Advanced Materials*, 31, 1901402, **2019**.
36. Heo Y. and Sodano, H. A. J. A. F. M., Self-Healing Polyurethanes with Shape Recovery. *Advanced Functional Materials*, 24, 5261-5268, **2014**.
37. Hornat C. C., Yang, Y., and Urban, M. W. J. A. M., Quantitative Predictions of Shape-Memory Effects in Polymers. *Adv Mater* 29, 1603334, **2017**.
38. Xu Y. and Chen, D., Shape Memory-Assisted Self-Healing Polyurethane Inspired by a Suture Technique. *Journal of Materials Science*, 53, 10582-10592, **2018**.

