

بررسی رفتار خودترمیم‌شوندگی پوشش‌های سل-ژل در بردارنده‌ی گروه‌های بازگشت‌پذیر تتراسولفید

پونه کاردر^{*}، رضا امینی

استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۵/۱۲

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۸/۲۳

چکیده

پوشش‌های سل-ژل به عنوان پوشش محافظ به دلیل ویژگی‌های جذاب آن مانند دمای پایین فراوری، تنوع ساختارهای شیمیایی و کاربری آسان، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. پوشش‌های خودترمیم‌شونده‌ی محافظ می‌تواند عمر طولانی‌تر و کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری را از راه ترمیم خودبه‌خودی یا غیرخودبه‌خود آسیب‌ها، تضمین کند. در تحقیق پیش رو، پوشش‌های سل-ژل هیبرید ترمیم‌شونده حاوی گروه‌های تتراسولفید برگشت‌پذیر، سنتز و بررسی شده‌اند. تاثیر میزان گروه‌های برگشت‌پذیر تتراسولفید بر روی خواص ترمیمی مکانیکی و حرارتی بررسی شد. پلیمرهای سل-ژل هیبرید آماده شده، توانایی بسته شدن شکاف به طور قابل توجهی در دماهای متوسط نشان دادند. بازدهی بسته شدن شکاف پلیمری آماده شده به شدت تحت تاثیر دمای ترمیم، دانسیته‌ی شبکه و درصد گروه‌های تتراسولفید برگشت‌پذیر قرار گرفت. بررسی فیلم‌های سل-ژل هیبریدی ترمیم‌شونده نشان داد که علیرغم اثر مهم خواص مکانیکی بر عملکرد ترمیم فیلم‌های سل-ژل هیبرید، عامل کنترل‌کننده در بسته شدن شکاف آن‌ها و در نتیجه عملکرد ترمیم، درصد پیوند برگشت‌پذیر (گروه تتراسولفید) است.

پوشش‌های سل-ژل، خودترمیم‌شوندگی، پیوندهای برگشت‌پذیر، تتراسولفید

واژگان کلیدی



AMNC

Study the Self-Healing Properties of Sol-Gel Coatings Containing Reversible Tetrasulfide Groups

P. Kardar*, R. Amini

Assistant Professor, Institute for Color Science and Technology (ICST), Tehran, Iran

Abstract

Sol-gel protective coatings draw many attentions since they are low temperature productive, versatile chemically structure and user-friendly. Protective self-healing coatings provide longer life-time and less maintenance and repair's cost via healing the damages autonomically and non-autonomically.

In this study, self-healing hybrid sol-gel coatings containing reversible tetra sulfide, synthesized and studied. The effect of the reversible group's content and the crosslinking density on the thermal, mechanical and healing properties of the developed sol-gel polymers are presented. The prepared hybrid sol-gel polymers exhibited thermal stability in the S-S bond cleavage temperature window and a significant gap closure capability at modest temperatures. The gap closure efficiency of prepared polymer was strongly affected by healing temperature, crosslinking density and content of reversible tetra-sulfide groups. Investigation of self-healing hybrid sol-gel showed that regardless of mechanical properties' effect on the performance of healing properties, the content of reversible tetra sulfide groups was the main factor in the healing properties.

Keywords

Sol-gel coatings, Self-healing, Reversible crosslinks, Tetrasulfide

۱- مقدمه

پوشش‌های سل-ژل به تازگی به دلیل ویژگی‌های جذاب آن مانند دمای پایین فراوری، تنوع ساختارهای شیمیایی، کاربری آسان، تشکیل پیوندهای قوی به طیف وسیعی از بسترهای فلزی و حالت رسوب سازگار با محیط زیست، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. به عنوان مثال، استفاده بالقوه از پوشش‌های سل-ژل به عنوان پوشش محافظ توسط گالگلیمی در سال ۱۹۹۷ مورد بررسی قرار گرفت [۱]. از آن به بعد، مقالات بسیاری منتشر شده است که نتایج امیدوارکننده در بهبود چسبندگی پوشش‌های آلی به زیرپایند و حفاظت از مواد فلزی مختلف در برابر خوردگی با استفاده از روش سل-ژل نشان می‌دهد.

برخلاف پیشرفت‌های قابل توجه در پوشش‌ها، در برخی موارد، حتی بهترین پوشش‌های محافظ به دلیل آسیب‌های شدید ناشی از حملات مکانیکی و شیمیایی، نمی‌توانند عملکرد مطلوبی داشته باشند. پیاده‌سازی ویژگی خودترمیم‌شوندگی به پوشش‌های محافظ، می‌تواند عمر طولانی‌تر و کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری را از راه ترمیم خودبه‌خودی یا غیرخودبه‌خود آسیب‌ها، تضمین کند. خودترمیم‌شوندگی در پوشش‌های محافظ خوردگی کمی متفاوت از پوشش‌های تزئینی است. در موارد تزئینی، ترمیم به صورت بازسازی خواص مکانیکی یا زیبایی با ارائه مواد کافی برای تعمیر/پر کردن قسمت آسیب‌دیده انجام می‌شود. در حالی که در حفاظت از خوردگی، بازیابی عملکرد محافظتی از دست رفته مهم‌ترین هدف از بهبود در نظر گرفته شده است [۲].

برخلاف پتانسیل حفاظت خوردگی بالا، سیلان‌ها از لحاظ الکتروشیمیایی غیر فعال هستند، مگر این‌که دارای گروه‌های فعال الکتروشیمیایی باشند [۳]. بنابراین، پوشش‌های سل ژل بر پایه‌ی سیلان، محافظت فعال را فراهم نمی‌کنند. حفاظتی که آن‌ها ارائه می‌کنند به طور کلی بر اساس حفاظت غیرفعال از طریق تشکیل یک لایه مانع به خوبی چسبیده شده است. با این حال، قرار گرفتن طولانی مدت این پوشش‌ها در معرض آب/الکترولیت، در نهایت باعث نفوذ رطوبت به فصل مشترک فلز/پوشش می‌شود.

به کارگیری گونه‌های فعال مانند عوامل اتصال دهنده و بازدارنده‌های خوردگی که ساز و کار حفاظتی فعال را به پوشش اضافه می‌کنند، می‌تواند خواص محافظتی پوشش‌های سل-ژل را بهبود بخشد [۴-۵]. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در پوشش‌های سل ژل به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. بازدارنده‌های خوردگی می‌توانند یا به طور مستقیم به ترکیب فرمولاسیون اضافه شوند یا در محمل‌ها بی حرکت شوند تا تعاملات ممکن را با ماتریس کاهش دهند و آزاد شدن بازدارنده را کنترل کنند. با وجود جوانب مثبت و منفی هر یک از این رویکردها، رویکرد دوم رویکردی است که منجر به تحولات عمده می‌شود. این روش، خودترمیم‌شوندگی ذاتی است که بدون نیاز به افزودن عوامل ترمیم گسسته و بر پایه‌ی اصلاح ساختار پلیمر برای دستیابی به ترمیم کامل حتی در مورد وقوع آسیب متعدد در

مکان‌های خاص است [۶].

پوشش‌های خودترمیم‌شونده بر پایه‌ی پیوندهای غیر کووالانسی برگشت‌پذیر، به عنوان مثال پیوندهای هیدروژن و یونومرها به تازگی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷]. بر خلاف پیوندهای کووالانسی دائمی، جداسازی و اتصال مونومرها و یا بخش‌های پلیمری در پلیمرها بر پایه‌ی پیوندهای غیر کووالانسی برگشت‌پذیر، توسط یک واکنش تعادلی برگشت‌پذیر با تغییرات فرایندی مانند تغییرات دما کنترل می‌شود. سازمان‌دهی مجدد شبکه‌های پلیمری در نتیجه پیوند دوباره‌ی پیوندهای برگشت‌پذیر، این پلیمرها را با یک پتانسیل ترمیم پنهان در صورت آسیب ساختاری محلی فراهم می‌کند. چندین روش خود ترمیم شونده ذاتی بر اساس پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر، با استفاده از واکنش‌های تیول/دی‌سولفید، بازسازی دوباره‌ی پیوند دی‌سولفید و واکنش‌های رادیکالی بر پایه‌ی تیول/ان، در پلیمرها و پوشش‌های پلیمری با موفقیت به اجرا درآمده است [۸]. پنگ و همکاران به تازگی یک پوشش سل-ژل عامل‌دار شده با مرکاپتو و وینیل را برای حفاظت از زیرپایند مسی ارائه دادند [۹]. افزایش چگالی پیوندهای عرضی پوشش توسط گروه‌های سیلانول و واکنش‌های تیول-ان منجر به بهبود عملکرد محافظتی پوشش شده است. با این وجود، توسعه‌ی این نوع پوشش‌های سل-ژل تاکنون از لحاظ ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی مورد بررسی قرار نگرفته است. در پژوهش فعلی، پوشش‌های سل-ژل محافظ خوردگی خودترمیم‌شونده از طریق به کارگیری گروه‌های تتراسولفید برگشت‌پذیر تهیه و بررسی شده‌اند. با استفاده از این فناوری، عمر مفید پوشش و زیرپایند به وسیله درزگیری چندین قسمت آسیب‌دیده و حفاظت از سطح فلز، افزایش داده شده است.

۲- کارهای آزمایشگاهی

۲-۱- مواد

رزین اپوکسی با ویژگی ۱۸۴-۱۹۰ اکی‌والان بر گرم به همراه سخت‌کننده‌ی آمینی با ویژگی ۱۰۵-۱۱۰ اکی‌والان بر گرم تهیه شدند. (۳-آمینوپروپیل) تری متوکسی سیلان (APS) با خلوص ۹۹٪ و جرم ملکولی ۱۸۰ گرم بر مول و پنتااریترول تتراکیس-۳-مرکاپتو پروپیونات (تتراتیول) با خلوص بالای ۹۵٪ و جرم ملکولی ۴۹۰ گرم بر مول از شرکت سیگما آلدریج، خریداری شدند و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. بیس ۳-(تری اتوکسی سیلیل) پروپیل (BS) تترا سولفید با درصد سولفور بالای ۲۰ و جرم ملکولی ۵۴۰ و اتانول از شرکت سیگما آلدریج، خریداری شدند و به همان صورت به‌دست‌آمده استفاده شدند.

۲-۲- تهیه

پوشش‌های سل-ژل هیبرید ترمیم‌شونده در یک فرایند چند مرحله‌ای ساخته شده‌اند که در آن ترتیب افزودن مواد تشکیل دهنده، یک عامل

چرخه سرمایش-گرمایش با نرخ حرارت/خنک‌کنندگی مشابه انجام شد و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) فیلم‌های سل ژل هیبرید با استفاده از منحنی DSC برای دوره‌ی حرارت دوم تعیین شد.

۲-۳-۲- خواص مکانیکی

خواص کششی: خواص مکانیکی فیلم‌های سل ژل قابل ترمیم هیبرید با استفاده از دستگاه تست کششی در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها با ابعاد $70 \times 5 \times 0.2$ میلی‌متر در دستگاه کشش با نیروی یک کیلونیوتن، مورد آزمایش قرار گرفتند. دانسیته: دانسیته مرجع و پلیمرهای هیبرید سل-ژل با استفاده از اصل ارشمیدس اندازه‌گیری شد. فیلم‌های دایره‌ای شکل با ضخامت ۲ میلی‌متر و قطر ۵ میلی‌متر در هوا و آب مقطر وزن‌گیری شدند و چگالی پلیمرها با استفاده از معادله ذیل به‌دست آمد.

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_0 - \rho_l) + \rho_l$$

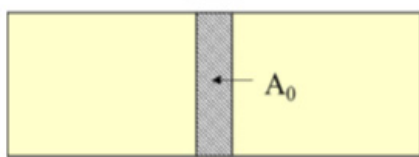
که در این معادله، ρ ، ρ_0 و ρ_l به ترتیب چگالی پلیمر، چگالی آب و چگالی هوا و A و B نمایانگر وزن پلیمر در هوا و آب می‌باشند.

۲-۳-۳- ویژگی‌های ترمیم

فرآیند ترمیم پلیمرهای خودترمیم‌شونده ذاتی یک پدیده‌ی چندمرحله‌ای است که در آن روش برش، یک مرحله‌ی بحرانی است. پلیمری که سطح آن برش شده است باید توانایی آن را داشته باشد که تحت جریان‌های ماکروسکوپی، با قسمت بریده شده تماس ایجاد کند و فصل مشترکشان را ترمیم کند. برای اندازه‌گیری جریان القا شده مکانیکی-حرارتی پلیمر که باعث بسته شدن شکاف می‌شود، فیلم‌های هیبرید سل ژل با ابعاد 15×4 میلی‌متر مربع به دو تکه در دمای اتاق برش داده شد. قطعات برش به طور موازی جدا از یکدیگر به فاصله‌ی ۵۰۰ میکرون بین دو صفحه شیشه تحت فشار ثابت ۳۰ کیلوپاسکال قرار داده شدند. توانایی فیلم‌های سل-ژل هیبریدی ترمیم‌شونده برای بستن شکاف در مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در یک کوره‌ی چرخش‌هوا مورد بررسی قرار گرفت. تکامل فاصله‌ی شکاف با یک میکروسکوپ در حالت انتقال مشاهده شد و با نظر گرفتن ضخامت یکنواخت نمونه، بازدهی بسته شدن شکاف با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{شکاف شدن بسته بازده} = \frac{A_0 - A_t}{A_0}$$

۵۰۰ میکرون



کلیدی است. آلکوکسیدهای آلی اصلاح‌شده‌ی سیلیکونی (ابتدا APS و سپس BS) به رزین اپوکسی با نسبت وزنی ۱:۱ افزوده شدند و با استفاده از یک همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه ۳ ساعت در دمای اتاق، با هم مخلوط شدند. سپس به منظور واکنش آبکافت مقدار ۲ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه با اسید کلریدریک دارای $\text{pH} = 2$ و ۱ میلی‌لیتر اتانول قطره قطره توسط بورت به محلول اضافه شد. پس از اتمام واکنش آبکافت، محلول به مدت ۲۴ ساعت دیگر با همان شرایط هم‌خورده شد تا واکنش تراکم تکمیل شود.

درصد گروه‌های تتراسولفید برگشت‌پذیر با تغییر نسبت مولی BS به APS (یعنی ۱:۱ (نمونه‌ی شماره‌ی ۱)، ۱:۲ (نمونه‌ی شماره‌ی ۲) و ۱:۳ (نمونه‌ی شماره‌ی ۳)) تنظیم شد. سپس سخت‌کننده‌ی آمینی به مخلوط اضافه شد و مخلوط در یک مخلوط‌کننده با سرعت بالا در ۲۵۰۰ دور در دقیقه در مدت ۵ دقیقه هم‌زده شد. سپس تتراتیول برای غلبه بر مشکلات جدایش فازی و تسهیل انحلال تتراسولفیدها بوسیله واکنش تبادل تیول الیگوسولفید اضافه شد. تتراتیول هم‌چنین می‌تواند به عنوان سخت‌کننده‌ی ثانویه عمل کند [۱۰]. پس از افزودن تتراتیول، مخلوط در مخلوط‌کننده با سرعت بالا به مدت ۴۰ ثانیه در ۲۵۰۰ دور در دقیقه مخلوط شد. مخلوط‌های حاصل بر روی صفحات تفلون با ضخامت ۲۰۰ میلی‌متر اعمال شدند و در دمای ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت پخت شدند.

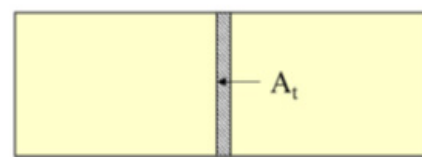
نمونه‌های مرجع ترمیم‌نشونده بر پایه‌ی فیلم‌های اپوکسی و آمین به همراه تتراتیول نیز تهیه و بررسی شدند. تمام فیلم‌ها ضخامت نهایی مشابهی در حدود ۲۰۰ میکرون داشتند.

۲-۳-۲- شناسایی

۲-۳-۱- خواص حرارتی

آزمون گرماسنجی وزنی (TGA) با استفاده از دستگاه Perkin El-mer Pyris Diamond TG/DGA تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ جریان ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. نمونه‌های ۵ تا ۱۰ میلی‌گرم وزنی از ۲۵ تا ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در دقیقه حرارت داده شدند تا پایداری حرارتی پلیمرهای سل-ژل هیبریدی تعیین شود.

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه PerkinElmer تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد. نمونه‌ها با وزن تقریبی ۱۰ میلی‌گرم از ۱۰۰ تا ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با سرعت گرمایش ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه گرم شدند. برای هر نمونه دو



تسکل ۱: طرح‌واره‌ی فرآیند بسته شدن شکاف به صورت تابعی از زمان در صورت ترمیم هم‌دم

پخت‌شده هیچ پیک حرارت‌زای باقی‌مانده را در واکنش پخت نشان نمی‌دهد. تکمیل واکنش‌های پخت نشان می‌دهد که گرم شدن بیشتر در دمای ترمیم نه در اپوکسی مرجع و نه در پلیمرهای هیبرید سل-ژل ترمیم‌شونده منجر به پخت بیشتر نخواهد شد.

سامانه‌ی اپوکسی مرجع یک مقدار Tg در ۱۰+ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان داد که حدود ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بالاتر از سامانه‌های ترمیم‌شونده است که مقادیر Tg بین ۱۱- و ۱۳- درجه‌ی سانتی‌گراد داشتند. مقادیر Tg در شکل ۲ نشان می‌دهد که حضور گروه‌های تتراسولفید در سامانه‌ی اپوکسی باعث افت شدید Tg می‌شود. این در حالی است که تغییرات در درصد گروه‌های تتراسولفید تأثیری حداقل بر Tg داشتند.

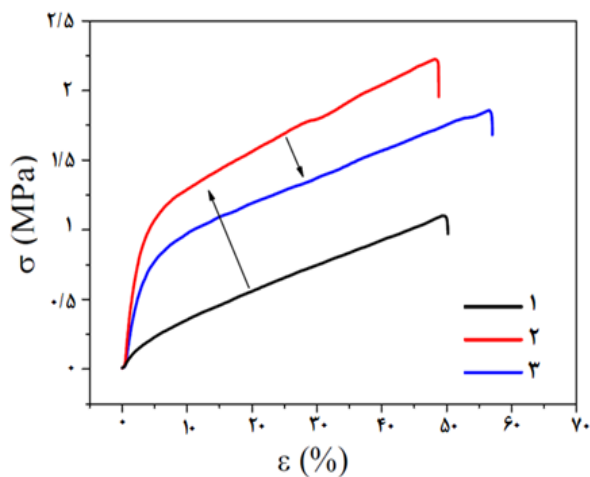
۳-۲- ویژگی‌های مکانیکی

تأثیر میزان گروه تتراسولفید و چگالی اتصالات عرضی بر خواص مکانیکی فیلم‌های هیبریدی آماده شده در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، چقرمگی و تنش در نقطه‌ی شکست در ابتدا با افزایش درصد BS افزایش یافت، اما با افزایش مقدار BS در نسبت ۳ به ۱، کاهش یافت. مقادیر مدول الاستیک (جدول ۲) روند مشابهی با چقرمگی و تنش در هنگام شکست را نشان می‌دهد.

مقادیر مدول الاستیک که در جدول ۲ خلاصه شده است می‌توانند برای تخمین چگالی اتصالات عرضی موثر پلیمرهای سل ژل هیبرید بر اساس تئوری کشش استفاده شوند.

$$\nu_E = \frac{E}{3\rho RT}$$

که در این معادله ν_E ، E ، ρ ، R و T به ترتیب برای چگالی اتصالات عرضی، مدول الاستیک، چگالی، ثابت جهانی گاز و دما می‌باشند. چگالی پلیمرهای سل-ژل هیبرید با استفاده از اصل ارشمیدس



شکل ۳: پیمانی‌های تنش-کرنش فیلم‌های سل ژل هیبرید با مقادیر مختلف تتراسولفید

در این معادله A_1 و A_0 شکاف بین تکه‌های برش را در زمان (t) و (۰) نشان می‌دهند (شکل ۱).

با استفاده از این رویکرد، نقش درصد تتراسولفید در فیلم‌های هیبرید سل-ژل بر روی بازدهی بسته‌شدن شکاف مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

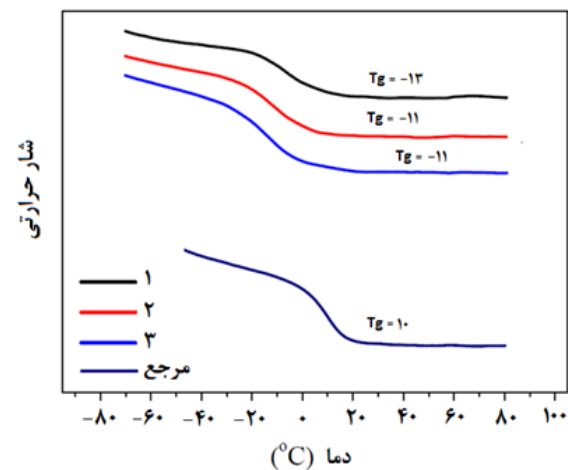
۳-۱- خواص حرارتی

پایداری حرارتی فیلم‌های سل-ژل هیبرید آماده شده با استفاده از TGA مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، هیچ‌گونه تفاوت معنی‌داری در پایداری حرارتی برای فیلم‌های مورد مطالعه مشاهده نشد. با این وجود، مشخص شد که افزایش درصد BS موجب افزایش اندکی در ثبات حرارتی تا نسبت مولی ۱:۲ شد که در نسبت بالاتر، ثبات حرارتی کاهش می‌یابد. در تمام موارد، نتایج TGA نشان داد که فیلم‌های اصلاح‌شده در دمای انتخاب‌شده برای فرآیند ترمیم پلیمرهای سل ژل هیبریدی (۲۰ تا ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) از لحاظ گرمایی پایدار هستند.

تکمیل واکنش‌های پخت در اپوکسی مرجع و فیلم‌های سل-ژل هیبرید ترمیم‌شونده با استفاده از DSC در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شد، منحنی DSC فیلم‌های

جدول ۱: پایداری حرارتی فیلم‌های سل ژل هیبرید آماده شده با استفاده از TGA

کاهش وزن		نام نمونه
۱٪	۱۰٪	
۲۳۷	۱۲۰	مرجع
۲۳۲	۹۶	۱
۲۴۵	۱۰۵	۲
۲۳۲	۹۶	۳



شکل ۴: منحنی DSC از فیلم‌های سل-ژل هیبریدی ترمیم‌شونده با مقادیر مختلف تتراسولفید

متخلخل دارند. با وجود اختلافات کوچک، قطر متوسط حفره در پلیمرهای سل-ژل هیبرید مستقل از درصد گروه‌های تترا سولفید برگشت پذیر ۱۰۰ نانومتر بود. ساختار متخلخل پلیمرهای سل-ژل هیبرید می‌تواند نتیجه‌ی هیدرولیز و تراکم آلکوکسیدهای فلزی غیرهیدرولیز شده شامل تکامل آب و الکل باشد [۱۲]. ویژگی‌های مشاهده شده می‌تواند چگالی پایین‌تر پلیمرهای هیبرید سل ژل (۱، ۲ و ۳) را نسبت به اپوکسی مرجع توجیه کند.

۳-۳- ویژگی‌های ترمیم

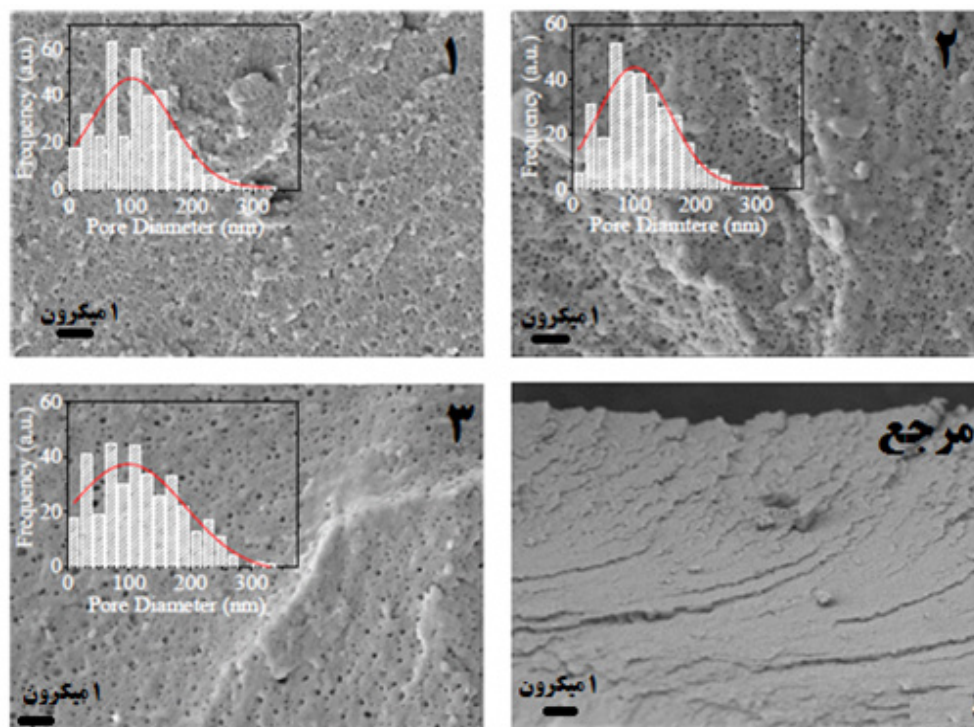
تأثیر درصد تتراسولفید و دانسیته کراس لینک بر روی بازده بسته شدن شکاف پلیمرهای هیبرید سل ژل پس از ۱۰ دقیقه گرمایش در چهار دمای مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که تمام سامانه‌هایی که حاوی گروه‌های تتراسولفید هستند، جریان ماکروسکوپی روشنی را با استفاده از محرک‌های مکانیکی-حرارتی نشان می‌دهند. میزان بسته شدن شکاف و در نتیجه بهبودی نمونه‌ها بستگی به ساختار شبکه‌ی سل ژل دارد. شکل ۵ نشان می‌دهد که بازدهی بسته شدن شکاف در ۱۰ دقیقه در تمام دماهای آزمایش شده به شدت تحت تأثیر درصد پیوند برگشت‌پذیر قرار گرفته است. در حالی که فیلم اپوکسی مرجع آزاد تتراسولفید هیچ کاهش سطح شکافی نشان نداد، ترمیم قابل توجهی در نسبت مولی بالاتر BS به APS بدون تغییر قابل توجهی در Tg مشاهده شد و ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به عنوان دمای ترمیم

محاسبه شده‌اند و در جدول ۲ خلاصه شده است. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده است، چگالی پلیمرهای سل-ژل هیبرید حاوی درصد‌های مختلف گروه‌های تتراسولفید برگشت پذیر معادل ۱/۲۰ گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد. بنابراین، مدول الاستیک این پلیمرها را می‌توان به عنوان یک شاخص مناسب برای مقایسه‌ی چگالی اتصالات عرضی آن‌ها در نظر گرفت. به عبارت دیگر، مدول الاستیک بالاتر پلیمر سل-ژل هیبرید شماره‌ی ۲ در مقایسه با نمونه‌های شماره‌ی ۱ و ۳ به دانسیته کراس لینک موثر بالاتر، اثر درصد آمین بر خواص نهایی پلیمرهای سل-ژل هیبرید را بیشتر تایید می‌کند [۱۱].

بررسی سطح مقطع فیلم‌های شکسته‌شده، ویژگی‌های متفاوتی برای اپوکسی مرجع و نمونه‌های سل-ژل هیبریدی نشان داد. میکروگراف‌های SEM سطوح شکست نمونه‌های ذکر شده در شکل ۴ ارائه شده است. بر خلاف اپوکسی مرجع، نمونه‌های سل-ژل هیبریدی با محتوای متفاوت گروه‌های برگشت‌پذیر، ساختار

جدول ۲: مقادیر مدول الاستیک و چگالی نمونه‌ها

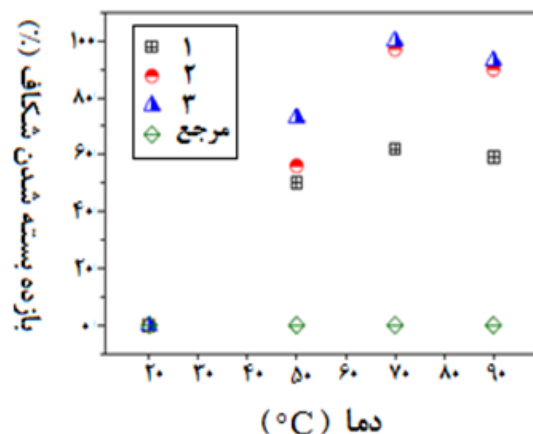
چگالی (g.cm ⁻³)	مدول الاستیک (MPa)	آزمون نام نمونه
۱/۲۱	۲۵	مرجع
۱/۲۰	۱۰	۱
۱/۲۰	۵۵	۲
۱/۲۰	۳۵	۳



شکل ۴: میکروگراف‌های SEM پوشش‌های سل-ژل هیبرید و اپوکسی مرجع

۵- مراجع

- [1] M. Guglielmi, Sol-gel coatings on metals. Sol-Gel. Sci. Technol. 8(1997), 443-449.
- [2] A.S. Hamdy, I. Doench, h. Mohwald, Smart self-healing anti-corrosion vanadia coating for magnesium alloys. Prog. Org. Coat. 72(2011), 387- 393.
- [3] M.L. Zheludkevich, R. Serra, M.F. Montemor, K.A. Yasakau, I.M.M. Salvado, M.G.S. Ferreira, Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance. Electrochim. Acta. 51(2005), 208-217.
- [4] D.G. Shchukin, H. Mohwald, Self-Repairing Coatings Containing Active Nanoreservoirs, Small, 3(2007) 926-943.
- [5] G. Wu, J. An, D. Sun, X. Tang, Y. Xiang, J. Yang, Robust microcapsules with polyurea/silica hybrid shell for one-part self-healing anticorrosion coatings. Mater. Chemist. A. 2 (2014), 11614-11620.
- [16] W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes-An Overview, Tsinghua. Sci. Technol. 10(2005), 639-664.
- [7] H. Yari, M. Mohseni, M. Messori, Toughened acrylic/melamine thermosetting clear coats using POSS molecules: Mechanical and morphological studies. Polymer. 63(2015), 19-29.
- [8] M. Abdolah Zadeh, S. van der Zwaag, S.J. Garcia, Routes to extrinsic and intrinsic self-healing corrosion protective sol-gel coatings: a review. Self-Healing Materials. 1(2013), 1-18.
- [9] S. Peng, Z. Zeng, W. Zhao, J. Chen, J. Han, X. Wu, Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol-gel coating on copper surface. Surf. Coat. Technol. 251(2014), 135-142.
- [10] A. Brandle, A. Khan, Thiol-epoxy 'click' polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers. Polym. Chemist. 3(2012), 3224-3227.
- [11] Y.S. Lipatov, T.T. Alekseeva, Phase-separated interpenetrating polymer networks. Springer 2007.
- [12] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, Chemic. Revi. 90(1990), 33-72.



شکل ۵: تأثیر محتوای تتراسولفید (a) و دانسیته کراس لینک (b) بر بازده بسته شدن شکاف به صورت تابعی از دمای ترمیم پس از ۱۰ دقیقه زمان ترمیم

بهینه برای تمام سامانه‌ها بود. زمانی که نسبت مولی BS به APS فراتر از ۲ به ۱ بود، بازدهی بسته‌شدن شکاف به طور ضعیفی تحت تأثیر درصد تتراسولفید قرار گرفت. در کمترین درصد BS، در هیچ یک از دماهای آزمایش که مستقل از زمان ترمیم، ترمیم ۱۰۰٪ انجام نشد.

برای نمونه‌هایی که حاوی مقادیر مختلف گروه‌های برگشت‌پذیر هستند، بیشترین بازدهی بسته شدن شکاف به کمترین خواص مکانیکی (نمونه ۱) مربوط نمی‌شود، اما به عنوان تابعی از درصد پیوند برگشت‌پذیر (شکل ۳ و شکل ۵) افزایش می‌یابد. این نشان می‌دهد که علیرغم اثر قابل توجه خواص مکانیکی بر عملکرد ترمیم فیلم‌های سل-ژل هیبرید، عامل کنترل، درصد پیوندهای برگشت‌پذیر (میزان گروه‌های تتراسولفید) است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، سنتز و شناسایی پوشش‌های سل-ژل هیبرید ترمیم‌شونده حاوی گروه‌های تتراسولفید برگشت‌پذیر، شرح داده شده است. بازده بسته شدن شکاف پلیمری آماده شده به شدت تحت تأثیر دمای ترمیم، دانسیته اتصالات عرضی و درصد گروه‌های تتراسولفید برگشت‌پذیر قرار گرفت.

خواص مکانیکی و بررسی میکروسکوپی فیلم‌های سل-ژل هیبریدی ترمیم‌شونده نشان داد که علیرغم اثر مهم خواص مکانیکی بر عملکرد ترمیم فیلم‌های سل-ژل هیبرید، عامل کنترل‌کننده در بسته شدن شکاف آن‌ها و در نتیجه عملکرد ترمیم، درصد پیوند برگشت‌پذیر (گروه تتراسولفید) است.