

مطالعه و شبیه‌سازی نحوه عملکرد

کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده بر پایه میکروکپسول

اکرم بیات

گروه مهندسی مکانیک

دانشکده فنی، دانشگاه زنجان

bayat.akram@gmail.com

* امید رحمانی

استادیار گروه مهندسی مکانیک

دانشکده فنی، دانشگاه زنجان

omid.rahamani@znu.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۲/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۰۹

چکیده

در این مقاله نحوه عملکرد کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده بررسی شده است. برای این منظور، نخست انواع کامپوزیت‌های خودترمیم شامل کامپوزیت‌های کپسولی، شریانی و ذاتی معرفی می‌شود. سپس با توجه به اهمیت شناخت رفتار مکانیکی میکروکپسول‌ها در کامپوزیت‌های خودترمیم کپسولی، مدلسازی بارگذاری فشاری این سازه‌ها مطالعه می‌گردد. در این رهگذر، ابتدا روش‌های تحلیلی موجود بررسی و در ادامه با استفاده از نتایج تجربی موجود به مدلسازی المان محدود میکروکپسول تحت فشار پرداخته می‌شود و نهایتاً نتایج حاصل با نتایج منتج از مدل تحلیلی صحت‌سنگی می‌گردد.



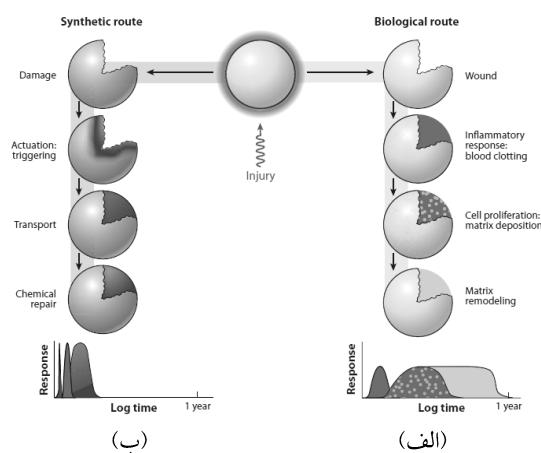
واژگان کلیدی: کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده، میکروکپسول، مدلسازی اجزا محدود

۱. مقدمه

اندازد و سرعت تخریب را کاهش دهد. راهبرد پذیرفته شده برای انجام این کار، کنترل چرخه فرایند تولید مواد است. موادی که بهوسیله یک فرایند پیشرفت‌هه تولید شده‌اند و بهطور بالقوه قادر به تحمل بارهای بزرگتر، بدون تشکیل میکروترک برای مدت زمان طولانی‌تر هستند. بنابراین آثار آسیب واردہ به این مواد نیز کم خواهد بود. با این حال در طول عمر ماده سطح آسیب همواره به عنوان تابعی از زمان، که ثابت و یا در حال افزایش است، وجود خواهد داشت. در

برای سال‌های متعدد است که طراحی مواد مهندسی بر مبنای مفهوم جلوگیری از آسیب پایه‌گذاری گردیده است. در فرایند بارگذاری افزایش پیوسته سطح آسیب ناشی از اعمال بارهای بحرانی، منجر به شکل‌گیری ترک در ماده می‌گردد. با توجه به اینکه تشخیص و ترمیم این ترک‌ها عموماً مشکل است، لذا این ترک‌ها نهایتاً منجر به شکست سازه می‌شوند. تنها راحل آشکار، طراحی ماده‌ای با خواصی است که بتواند اولین آسیبی که به ماده می‌رسد را به تأخیر

صنعت می‌گشاید. دانش بیولوژی محدوده وسیعی از سیستم‌های ترمیم‌شونده را ارائه می‌دهد که می‌توانند به عنوان راهکارهای پایه‌ای نوین بهمنظور طراحی انواع سیستم‌های مصنوعی مورد توجه قرار گیرند. فرایند ترمیم بالافاصله پس از ایجاد آسیب در ماده آغار می‌شود. عکس‌العمل بیولوژیکی شامل سه مرحله پاسخ التهابی (بالافاصله)، ازدیاد سلولی (مرحله دوم) و بازسازی ماتریسی (دراز مدت) است (شکل ۱). سیستم‌های ترمیم‌شونده مصنوعی هم در عمل از این سه روش پیروی می‌کنند. در این سیستم‌ها بالافاصله پس از آسیب تحریک انجام می‌پذیرد.



شکل ۱. روش‌های خودترمیمی (الف) بیولوژیکی، (ب) مصنوعی [۲]

مرحله بعد انتقال سریع مواد به محل آسیب‌دیده است. مرحله آخر مشابه انجام بازسازی ماتریس است که نوعی فرایند ترمیم شیمیایی بوده و در مدت زمانی که به نوع سازوکار خودترمیمی بستگی دارد انجام خواهد شد (شکل ۱). عکس‌العمل ترمیم به سرعت مراحل سه‌گانه ذکر شده در بخش قبل ارتباط خواهد داشت. بنابراین کارایی ترمیم با ایجاد تعادل میان نرخ آسیب و نرخ ترمیم کنترل می‌شود. نرخ آسیب برای یک ماده توسط فاکتورهای خارجی همچون فرکانس بارگذاری، نرخ کرنش و دامنه تنش تعیین می‌شود. از سوی دیگر، سرعت ترمیم می‌تواند با توجه به نوع آسیب و به عنوان مثال با استفاده از نوع خاصی از مواد

نتیجه تغییر میزان بار بحرانی نمی‌تواند سطح آسیب را کاهش دهد و در نهایت ماده به سطح بحرانی شکست خود خواهد رسید.

پیشرفت‌های اخیر مواد خودترمیمی بر مبنای مفهوم مدیریت آسیب به عنوان یک روش جایگزین در طراحی مواد مهندسی معرفی شده است. توانایی حذف آسیب در این روش منجر به نرخ منفی شکل‌گیری آسیب شده و در نتیجه باعث افزایش طول عمر محصولات ساخته شده از این مواد می‌گردد. بنابراین عملکرد نهایی سازه به نرخ شکل‌گیری آسیب و نرخ ترمیم بستگی خواهد داشت. در ترمیم ماده ویژگی‌های متنوعی مدنظر است، اما با توجه به محدودیت‌های موجود و عدم امکان دسترسی به تمامی ویژگی‌های مطلوب حداقل خواص مورد نیاز مفید خواهد بود. با این حال هدف نهایی دستیابی به یک ماده خودترمیمی ایده‌آل است [۱].

۲. معرفی کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده

پلیمرها و کامپوزیت‌های خودترمیم‌شونده، قادر به ترمیم خود بوده و صدمه وارده به ماده را در هر مکان و زمانی ترمیم می‌کنند. این رفتار فوق العاده الهام‌گرفته از سیستم‌های زیستی است که در آنها این پدیده یک فرایند معمول محسوب می‌شود. پدیده خودترمیمی با استفاده از سه روش گوناگون قابل اجراست:

۱. سیستم ترمیمی بر مبنای میکروکپسول‌ها

۲. سیستم ترمیم شریانی

۳. پلیمرهای با خاصیت ذاتی ترمیم

فرایند خودترمیمی می‌تواند خودکار و بدون دخالت انسان باشد و یا به انرژی یا فشار خارجی نیاز داشته باشد. تمامی انواع پلیمرها از ترموموستها تا ترمولپلاستیک‌ها و الاستومرها دارای پتانسیل خاصیت خودترمیمی می‌باشند. استفاده از پلیمرهای خودترمیم‌شونده افق جدیدی را به سوی محصولات و ترکیبات ایمن، بادوام و مقاوم در برابر صدمات با کاربردهای وسیعی در بخش‌های متنوعی از



بر پلیمریزاسیون برگشتپذیر، ذوب فازهای ترمولاستیک، پیوندهای هیدروژنی و یا واکنشهای یونی میباشدند. با توجه به اینکه هر یک از این واکنشها برگشتپذیرند، امکان تکرار پدیده خودترمیمی در این روش وجود خواهد داشت.

۳-۱. خودترمیمی بر پایه کپسول

مواد خودترمیمی بر پایه کپسول برای برخی از پلیمرهای صنعتی و الاستومرها، که بهطور معمول استفاده میشوند، توسعه پیدا کرده است تا در طرحهای متنوعی از جداسازی بر پایه کپسول استفاده شوند. شکل ۳ چهار طرح برای جداسازی عامل ترمیمی نشان میدهد. در طرح اول (کاتالیزور - کپسول)، عامل ترمیمی یک مایع کپسوله شده و پلیمرساز یک فاز کاتالیزور پراکنده است. در طرح جداسازی دوم، هم عامل ترمیم و هم پلیمرساز کپسوله میشوند. تکنیک چندکپسولی، که شامل انواع کپسولهای مجزا میباشد، به هر تعداد مورد نیاز از انواع کپسولها قابل گسترش است. در روش سوم، عامل ترمیم کپسولسازی میشود و یا بهصورت ذرات پخش میشود و پلیمرايزر در ماتریس قرار داده میشود. در روش چهارم عامل ترمیم و پلیمرايزر بهصورت فازهای جداگانه در ماتریس قرار داده میشوند [۲].

۴. رفتار میکروکپسول در آزمایش متراکم‌سازی

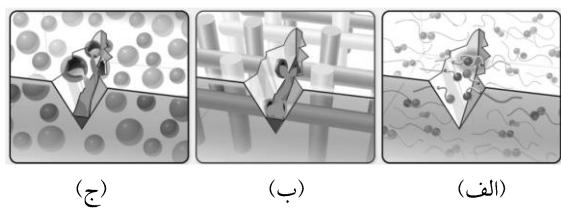
در این بخش مدل کشسانی و رفتار مکانیکی میکروکپسولهای با پوسته پلیمری (اوره - فرمالدهید) از طریق مدلسازی متراکم‌سازی کپسول واحد تعیین میشود. کپسولها هم بهصورت خشک و هم بهصورت غوطه‌ور در مایع میتوانند مورد آزمایش قرار گیرند. تعیین دقیق ویژگی‌های ماتریس و میکروکپسول برای اطمینان از عملکرد مناسب ماده خودترمیم ضروری است. اگر دیواره پوسته محافظ بیش از اندازه ضخیم باشد، میکروکپسول بهراحتی گستته نخواهد شد که این امر از رهایش عامل

شیمیایی تنظیم گردد. بنابراین هدف از فرایند خودترمیمی رسیدن به ثبات ماده توسط برقراری تعادل بین سرعت آسیب و سرعت ترمیم است.

۳. سازوکارهای خودترمیمی

مواد خودترمیمی میتوانند در سه گروه بزرگ کپسولی، شریانی و ذاتی دسته‌بندی شوند (شکل ۲). تفاوت این گروهها در روشهای است که در جداسازی فاکتورهای ترمیم تا قبل از آغاز آسیب به کار میبرند. مواد خودترمیمی مبتنی بر کپسول (بخش الف از شکل ۲) فاکتورهای ترمیم را در کپسولهای کاملاً جداگانه نگه میدارند. وقتی کپسولها صدمه دیدند، شکسته میشوند و در ادامه سازوکار خودترمیمی با آزاد و فعال کردن فاکتورهای خودترمیمی در منطقه صدمه‌دیده شروع شده، عملیات ترمیم بهصورت محلی انجام می‌پذیرد.

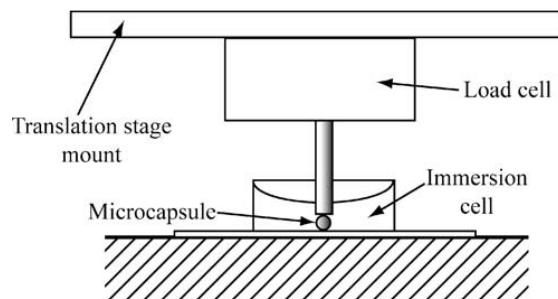
در مواد خودترمیمی شریانی (بخش ب از شکل ۲) عوامل ترمیمی در شبکه‌ای مویرگی که بهصورت یک بعدی، دو بعدی و یا سه بعدی بههم متصل هستند قرار داده میشوند. پس از ایجاد آسیب در شبکه شریانی و ارسال اولین عامل ترمیمی، سیال داخل شبکه توسط یک منع خارجی و یا بهوسیله بخش تخریب‌نشده و متصل دوباره پر میشود.



شکل ۲. دسته‌بندی مواد خودترمیمی
الف) ذاتی، ب) شریانی، ج) کپسولی

مواد خودترمیمی ذاتی (بخش ج از شکل ۲)، از سازوکار جداسازی فاکتورها استفاده نمینمایند، بلکه در این مواد خاصیت خودترمیم به شکل پنهان وجود داشته و با ایجاد آسیب و یا تحریک خارجی فعال میگردد. این مواد مبتنی

آزمایش متراکم‌سازی سادگی آن است. برای مثال، از این آزمایش می‌توان برای تعیین ویژگی‌های کپسول‌های خشک یا کپسول‌های غوطه‌ور در مایع استفاده کرد. با استفاده از آزمایش متراکم‌سازی همچنین می‌توان در یک آزمایش، دو ویژگی کپسول شامل مدول پوسته و مقاومت تسلیم کپسول را مورد بررسی قرار داد. کپسول‌های بررسی شده در این تحقیق دارای یک دیواره حفاظت از جنس فرمالدئید اوره هستند که با مونومر مایع دی سیکلوبنتادئیس (DCPD) پر شده‌اند. طرح کلی آزمایش متراکم‌سازی سلول غوطه‌ور در شکل ۴ نمایش داده شده است. در روش تجربی گزارش شده در مراجع، بهمنظور رسیدن به حالت تعادل کپسول‌های مورد آزمایش حداقل به مدت ۲۴ ساعت در حمامی از DCPD قرار داده می‌شوند. سپس کپسول مورد نظر از محلول خارج می‌شود و در محفظه متراکم‌سازی قرار می‌گیرد [۳].

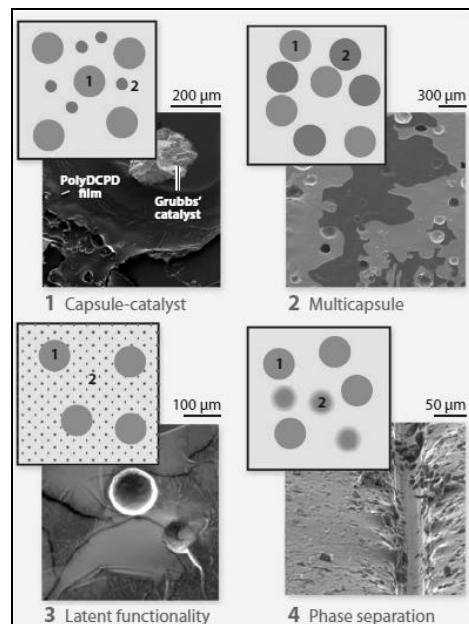


شکل ۴. نمایش شماتیک متراکم‌سازی میکروکپسول غوطه‌ور

۵. مدل‌سازی تحلیلی

یکی از مدل‌های موجود در شبیه‌سازی رفتار میکروکپسول براساس تئوری پیشنهادشده توسط فنگ و یانگ [۴] برای غشای کروی متورم و همچنین تئوری پیشنهاد شده توسط لاردنر و پوجارا [۵] برای پوسته‌های پرشده با مایع می‌باشد. در این مدل فرض می‌شود که مواد دیواره پوسته رفتار ارجاعی خطی دارند و دارای خواص همسانگردی می‌باشند. به علاوه، چون این تئوری یک مدل غشایی است، لذا مقاومت خمی دیواره‌ای پوسته کپسول نادیده گرفته می‌شود. بعد از اینکه مایع درون محفظه بهوسیله تبخیر از

ترمیم جلوگیری می‌کند. از طرف دیگر، اگر دیواره محافظت بیش از حد نازک باشد، کپسول‌ها نه تنها شکننده خواهند بود، که امکان انتشار عامل ترمیم به ماتریس فراهم می‌شود. مطالعات قبلی نشان داده است که نسبت سفتی کپسول به ماتریس، مسیر انتشار شکاف را در مجاورت کپسول تحت تأثیر قرار می‌دهد. یک کپسول با ضربه ارجاعی بالاتر نسبت به ماتریس، میدان تنشی تولید می‌کند که سبب انحراف مسیر ترک از میکروکپسول می‌شود. بر عکس، یک ماده با سفتی پایین میدان تنشی ایجاد می‌کند که ترک را به سمت میکروکپسول جذب و گسترشی کپسول را تسهیل می‌کند.



شکل ۳. چیدمان‌های گوناگون عامل ترمیم کننده و پلیمرساز [۲]

مطالعات قبلی در زمینه رفتار میکروکپسول‌ها تنها شامل اثر قطر متوسط کپسول و حجم آن بوده است. آثار دیگر مثل ضخامت دیواره حفاظت، فرایند ساخت کپسول و نوع سیال پرکننده کپسول اخیراً وارد حوزه تحقیق شده‌اند. هدف این مطالعه توصیف ویژگی‌های مکانیکی سیستم میکروکپسول استفاده شده در ترکیب خودترمیم می‌باشد. در این بخش از مدل‌سازی آزمایش متراکم‌سازی کپسول واحد برای تعیین خواص میکروکپسول‌ها استفاده می‌شود. اولین دلیل انتخاب

$$F_2 = \frac{\partial T_2}{\partial \lambda_2}$$

$$F_3 = T_1 - T_2$$

به طوری که در این روابط T_1 و T_2 کشش‌های غشایی می‌باشند. همچنین معادلات ناحیه غیرتماسی عبارت‌اند از:

$$\lambda'_1 = \left(\frac{\delta \cos \psi - \omega \sin \psi}{\sin^2 \psi} \times \frac{F_2}{F_1} \right) - \left(\frac{\omega}{\delta} \times \frac{F_3}{F_1} \right)$$

$$\delta' = \omega$$

$$\omega' = \frac{\lambda'_1 \omega}{\lambda_1} + \left(\frac{\lambda_1^2 - \omega^2}{\delta} \times \frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{\lambda_1 (\lambda_1^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}} \text{pro}}{T_1}$$

به طوری که در این معادلات داریم:

$$\delta = \lambda_2 \sin \psi$$

رفتار پوسته به صورت ارجاعی خطی و خواص مربوطه به صورت همسانگرد فرض می‌شود [۶]. بنابراین انرژی کرنشی ارجاعی - خطی بدین صورت خواهد بود:

$$W = \frac{Eho}{2(1+v^2)} \left((\lambda_1 - 1)^2 (\lambda_2 - 1)^2 + 2v(\lambda_1 - 1)(\lambda_2 - 1) \right)$$

با توجه به مرجع [۷] کشش‌های دیواره T_i بر حسب انرژی کرنش به صورت زیر خواهد بود:

$$T_i = \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} \frac{\partial W}{\partial \lambda_i} (\lambda_i)^2$$

با توجه به معادلات فوق می‌توان نشان داد:

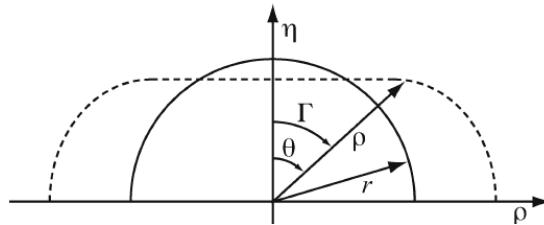
$$T_1 = \frac{Eho}{(1-v^2)} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} ((\lambda_1 - 1) + v(\lambda_2 - 1))$$

$$T_2 = \frac{Eho}{(1-v^2)} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} ((\lambda_2 - 1) + v(\lambda_1 - 1))$$

سیستم معادلات دیفرانسیل بالا با به کارگیری روش عددی رونگه کوتا و با استفاده از نرم‌افزار متلب قابل حل است. ورودی این مسئله شامل قطر کپسول و ضخامت متوسط دیواره است و نسبت پواسون $1/3$ فرض می‌شود، که این میزان با دیگر پلیمرهای بر پایه فرمالدهید سازگار است [۳].

بین رفت، کپسول از حالت تورم خارج و چروک می‌شود. این امر مؤید اعتبار فرضیات است. در صورتی که کپسول بعد از خارج شدن مایع، به صورت کروی باقی بماند، مقاومت خمشی پوسته قابل صرف‌نظر کردن نخواهد بود.

در شکل ۵ متراکم‌سازی میکروکپسول به صورت شماتیک نشان داده شده است، در این شکل خط یکپارچه هندسه متراکم نشده و خط منقطع حالت تغییر شکل یافته را نشان می‌دهد. دو سیستم از معادلات دیفرانسیل معمولی تعییر شکل یک میکروکپسول را یکی برای ناحیه تماسی و دیگری برای ناحیه غیرتماسی توصیف می‌نمایند. ناحیه تماسی، قسمت مسطح پروفایل منقطع، از یک جهت با پانچ متراکم‌سازی فشرده می‌شود. ناحیه غیرتماسی، که بقیه پوسته کپسول را تشکیل می‌دهد، محدود نبوده و آزادانه می‌تواند تغییر شکل یابد.



شکل ۵. هندسه تغییر شکل

خط یکپارچه معرف پروفایل متراکم نشده است

خط منقطع معرف میکروکپسول تحت فشار است

سیستم معادلات برای ناحیه تماسی عبارت است از:

$$\lambda'_1 = - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2 \sin \psi} \times \frac{F_3}{F_1} \right) - \left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2 \cos \psi}{\sin \psi} \times \frac{F_2}{F_1} \right)$$

$$\lambda'_2 = \frac{\lambda_1 - \lambda_2 \cos \psi}{\sin \psi}$$

به طوری که در این معادلات ψ ، مختصات زاویه‌ای کپسول متراکم، λ_1 و λ_2 نسبت‌های اصلی کشیدگی با اختصاص عدد ۱ به جهت نصف‌النهاری و عدد ۲ به جهت پیرامونی هستند و F_1 و F_2 و F_3 عبارت‌اند از:

$$F_1 = \frac{\partial T_1}{\partial \lambda_1}$$

افزایش نیرو شده و این تغییرات به شکل غیرخطی خواهد بود.

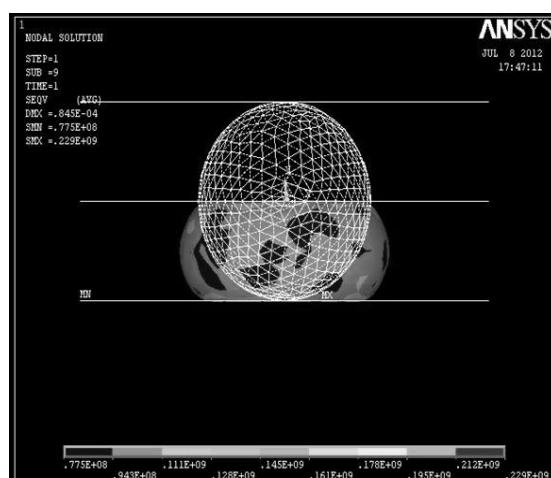
۷. نتیجه‌گیری

در این مقاله از پدیده خودترمیمی، که در سیستم‌های زیستی همچون شبکه آوندی گیاهان یا شبکه مویرگی در جانوران انجام می‌شود، الهام گرفته شده است. از این تکنیک می‌توان در ترمیم سازه‌های متون مهندسی استفاده نمود. برای این منظور یک سری میکروکپسول و میکرولوله درون سازه کامپوزیتی به کار گرفته می‌شوند. این میکروکپسول‌ها و میکرولوله‌ها با نوعی ماده ترمیم‌کننده که حاوی یک رزین دوجزئی می‌باشد پرشده‌اند. هرگاه قطعه تحت نیرویی قرار گیرد که باعث ایجاد میکروترک در عمق قطعه شود، ترک‌های مذکور با میکرولوله‌ها و میکروکپسول‌ها برخورد کرده، منجر به ایجاد شکاف در پوسته آنها می‌گردد. در نتیجه ماده ترمیم‌کننده درون آنها وارد میکروترک‌ها شده و در مرحله بعد باعث پرکردن و رفع ترک می‌شوند. تعیین دقیق ویژگی‌های میکروکپسول برای اطمینان از عملکرد مناسب ماده خودترمیم ضروری است، لذا در مقاله حاضر به مدلسازی المان محدود میکروکپسول تحت بارگذاری فشاری پرداخته و نتایج حاصل با نتایج منتج از روش تحلیلی مقایسه شده‌اند.

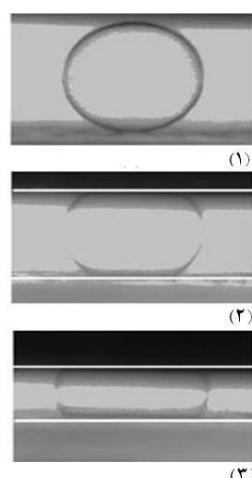
در ادامه نتایج حاصل از روش تحلیلی فوق در قالب نمودار نیرو – جابه‌جایی با نتایج حاصل از مدلسازی المان محدود مقایسه خواهد شد (شکل ۷).

۶. مدلسازی عددی

در این بخش به ارائه مدل المان محدود رفتار میکروکپسول تحت فشار با استفاده از نرمافزار انسیس پرداخته می‌شود. به‌منظور مدلسازی رفتار ویسکوالاستیک میکروکپسول نوع المان visco solid انتخاب شده است. میکروکپسول مورد مطالعه به قطر ۱۶۹ میکرومتر بوده و با توجه به نتایج حاصل از مطالعه تجربی مدول الاستیسیته میکروکپسول ۳/۶ گیکاپاسکال در نظر گرفته شده است. همچنین با توجه به نتایج تجربی تنش تسلیم نمونه برابر با ۰/۲۴ مگاپاسکال اعمال گردیده است. نتایج حاصل از مدلسازی عددی به‌شکل کانتور توزیع تنش‌های ون‌مایسنس به‌همراه تصاویر مربوط به تست تجربی در شکل ۶ نشان داده شده است. همچنین به‌منظور صحتسنجی مدل ازای محدود نتایج حاصل از روش تحلیل با نتایج منتج از روش اجزای محدود در قالب نمودار نیرو – جابه‌جایی در شکل ۷ مقایسه شده‌اند. همچنان که مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از مدل حاضر انطباق قابل قبولی با نتایج منتج از روش تحلیل دارد. همچنین ملاحظه می‌گردد که افزایش جابه‌جایی منجر به

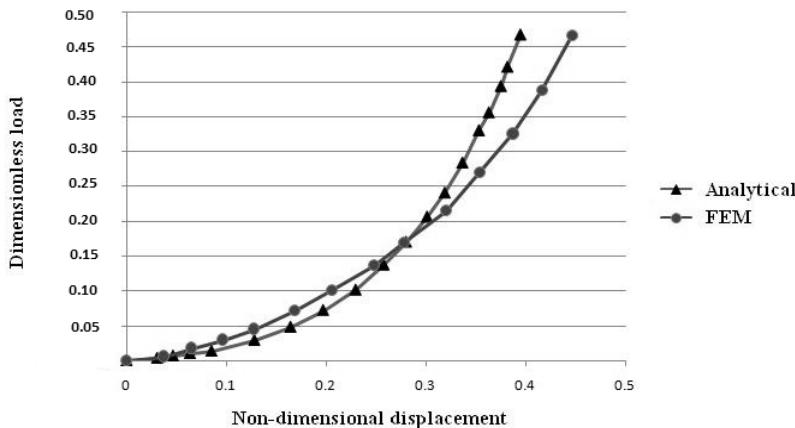


(ب)



(الف)

شکل ۶. مدلسازی میکروکپسول تحت بارگذاری فشاری؛ (الف) تست تجربی [۳]، (ب) مدلسازی اجزای محدود



شکل ۷. نمودار نیرو جایه‌جایی میکرورکپسول تحت بارگذاری فشاری

۸. مأخذ

- [1] Van Der Zwaag, Sybrand. *Self healing materials: an alternative approach to 20 centuries of materials science*. Springer, 2007.
- [2] Blaiszik BJ, Kramer SLB, Olugebefola SC, Moore JS, Sottos NR and White SR. "Self healing polymers and composites." *Annual Review of Materials Research* 40 (2010): 179-211.
- [3] Keller, MW, and Sottos, NR. "Mechanical Properties of Microcapsules Used in a Self-Healing Polymer." *Experimental Mechanic*46 (2006): 725–733.
- [4] Feng, WW, and Yang, WH. "On the contact problem of an inflated spherical nonlinear membrane." *Journal of Applied Mechanics*, 40(1973): 209–214.
- [5] Lardner, TJ, and Pujara, P. "Compression of spherical cells", *Mechanics Today*, 5(1980):161–176.
- [6] Wang, CX, Wang, L, and Thomas CR. "Modeling the mechanical properties of single suspension-cultured tomato cells." *Annals of Botany* 93(2004):443–453.
- [7] Cheng, LY. "Deformation analyses in cell and development biologies. Part I: Formal methodology." *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers: Journal of Biomedical Engineering* 109(1987): 10–17.

