

Anticorrosion Self-Healing Polymer Coatings Containing Micro/Nanofibers with Core-Shell Microstructures: A Review

Amir Hossein Navarchian*, Elham Alikhani Faradonbeh

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Isfahan, Isfahan, Postal Code 8174673441, Iran

Received: 7 October 2023, accepted: 14 January 2024

ABSTRACT

Traditional anti-corrosion coatings only act as a passive barrier on the metal substrate and have no active protective function if the coating on the surface is damaged. Recent smart anti-corrosion coatings can greatly increase the lifespan of the coating. On the other hand, self-healing technology in polymer coatings is a preventive method to progress of corrosion process on the surface of metals. This technique has been developed in order to prevent the growth and propagation of cracks in the early stages and to repair the damage automatically without external intervention. The increasing trend of published scientific articles shows that the use of anti-corrosion smart polymer coatings with self-healing capability has received much attention. In this type of coatings, corrosion inhibitors and healing agents can be loaded together or separately in spherical or nanofiber micro-carriers. In the case of damage of the coating surface, the anti-corrosion as well as healing processes trigger simultaneously to prevent the corrosion progress of the metal surface. The purpose of this study is to review novel epoxy-based coatings with self-healing and anti-corrosion properties. For this purpose, the self-healing mechanisms, methods of implementation of self-healing materials and anticorrosion agents on the coating have been reviewed and categorized. The use of polymer microcapsules with core-shell structures in the form of spherical particles or electrospun nanofibers in self-healing coating has been described. Various nanofiber systems have been classified in terms of the location of restorative and anticorrosion materials, the type of polymer shell and core materials, the electrospinning methods of nanofibers, and the method of dispersing within the coatings, for simultaneous anti-corrosion and self-healing properties. Finally, the recent studies on the coatings containing conductive and/or green nanofibers have been reviewed.

Keywords:

anticorrosion,
self-healing,
coating,
encapsulation,
micro/nanocarrier

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Navarchian@eng.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Navarchian A.H., Alikhani Faradonbeh E., Anticorrosion Self-Healing Polymer Coatings Containing Micro/Nanofibers with Core-Shell Microstructures: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**,487-508, 2023-2024.

مروری بر پوشش‌های پلیمری خودترمیم ضد خوردگی دارای میکرو/نانوالیاف با ریزساختار هسته-پوسته

امیرحسین نوارچیان^{*}، الهام علیخانی فرادنبه

دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۴۰۲/۷/۱۵، پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۴

چکیده

پوشش‌های سنتی محافظ در برابر خوردگی فقط به‌عنوان مانع غیرفعال روی بستر فلزی عمل می‌کنند که نمی‌توانند عملکرد حفاظتی فعالی را هنگام آسیب دیدگی پوشش روی سطح داشته باشند. پوشش‌های ضد خوردگی هوشمند می‌توانند طول عمر پوشش را به‌مراتب افزایش دهند. از سوی دیگر، فناوری خودترمیمی در پوشش‌های پلیمری روشی پیشگیرانه برای جلوگیری از پیشرفت فرایند خوردگی در سطح فلزات است. این روش به‌منظور جلوگیری از رشد و انتشار ترک در مراحل اولیه و ترمیم خودبه‌خود آسیب‌ها بدون مداخله خارجی، توسعه یافته است. بررسی روند افزایشی انتشار مقاله‌های علمی نشان می‌دهد، به‌تازگی استفاده از پوشش‌های پلیمری هوشمند ضد خوردگی همراه با قابلیت خودترمیمی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این نوع پوشش‌ها، بازدارنده ضد خوردگی و عوامل ترمیم‌کننده را می‌توان با هم یا به‌طور جداگانه در حامل‌هایی که می‌توانند به‌صورت ریزپوشینه‌های کروی یا نانوالیاف باشند، بارگذاری کرد و در صورت رخداد آسیب روی سطح پوشش، افزون بر فعال شدن عملکرد ضد خوردگی، فرایند ترمیم پوشش برای جلوگیری از خوردگی سطح فلز شروع شود. هدف از این مطالعه، مروری بر پوشش‌های جدید پلیمری به‌ویژه بر پایه اپوکسی و با خاصیت خودترمیمی و ضد خوردگی است که می‌توانند به‌سرعت به آسیب‌های محیطی ایجادکننده خوردگی یا سایر فرایندهای آسیب‌رسان پاسخ داده و بازدارنده‌های خوردگی یا عوامل ترمیم‌کننده را آزاد کنند. بدین‌منظور، ابتدا سازوکارهای خودترمیمی، روش‌های استفاده از مواد خودترمیم و افزودن خاصیت ضد خوردگی به پوشش، بیان شده و دسته‌بندی شده است. استفاده از ریزپوشینه پلیمری دارای ساختارهای هسته-پوسته به دو صورت ذرات کروی یا نانوالیاف الکتروریسی شده در پوشش خودترمیم، دسته‌بندی شده و سپس انواع سامانه‌های نانوالیاف از نظر محل قرارگیری مواد ترمیم‌کننده و ضد خوردگی، نوع پلیمر پوسته و مواد مصرفی در هسته، روش تولید نانوالیاف و شیوه پخش آن در پوشش‌هایی که به‌طور هم‌زمان شامل هر دو خاصیت ضد خوردگی و خودترمیمی هستند، معرفی شده است. در پایان، تازه‌ترین پژوهش‌ها درباره پوشش‌های رسانای دارای نانوالیاف و پوشش‌های دارای نانوالیاف سبز مرور شده است.

واژه‌های کلیدی

ضد خوردگی،
خودترمیمی،
پوشش،
ریزپوشینه‌دار کردن،
حامل‌های نانو/میکرو.

^{*} مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

Navarchian@eng.ui.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۴۸۹
۲- پوشش های خودترمیم.....	۴۹۰
۲-۱ استفاده از ریزپوشینه کرومی هسته-پوسته در پوشش خودترمیم.....	۴۹۲
۲-۲ استفاده از ریزپوشینه نانوالیاف هسته-پوسته در پوشش خودترمیم.....	۴۹۵
۳- طبقه بندی پوشش های خودترمیم ضد خوردگی بر پایه نانوالیاف هسته-پوسته.....	۴۹۵
۳-۱ طبقه بندی پوشش های خودترمیم ضد خوردگی بر پایه نانوالیاف هسته-پوسته.....	۴۹۷
۳-۱-۱ از نظر محل قرارگیری مواد بازدارنده خوردگی و مواد ترمیم کننده.....	۴۹۷
۳-۱-۲ از نظر نوع پلیمر پوسته و مواد مصرفی در هسته نانوالیاف.....	۴۹۸
۳-۱-۳ از نظر روش تولید نانوالیاف و شیوه پخش آن در پوشش.....	۴۹۸
۴- پوشش های رسانای دارای نانوالیاف.....	۴۹۹
۵- پوشش های دارای نانوالیاف سبز.....	۵۰۰
۶- نتیجه گیری.....	۵۰۰
۷- مراجع.....	۵۰۲

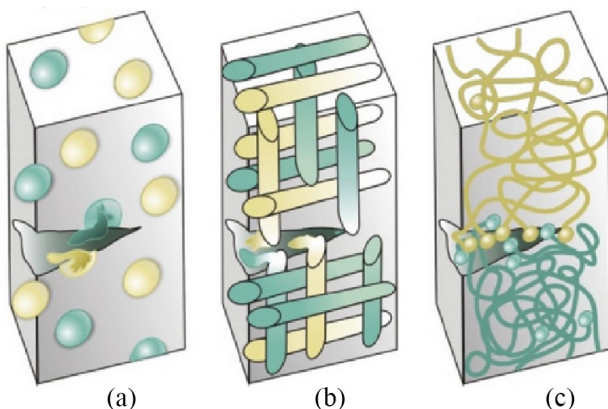
۱- مقدمه

یکی از مهم ترین نگرانی ها در همه صنایع، اثر خوردگی بر سطوح فلزی است که به زیان های اقتصادی زیادی منجر می شود. روش پوشاندن سطوح فلزی به وسیله پوشش پلیمری، مؤثرترین روش برای رفع این مشکل است. پوشش های پلیمری و کامپوزیتی تهیه شده بر پایه رزین اپوکسی، به دلیل داشتن خواص عالی مانند وزن سبک، قابلیت فرایندپذیری آسان و پایداری شیمیایی در بسیاری از محیط های صنعتی به عنوان پوشش برای محافظت در برابر خوردگی استفاده می شوند [۱، ۲]. اما، این پوشش ها، هم چون سایر پوشش های پلیمری هنگامی که در معرض محیط دارای عوامل تهاجمی مانند عوامل مکانیکی، گرمایی، شیمیایی و تابش پرتو فرابنفش یا ترکیبی از این عوامل قرار بگیرند، آسیب می بینند و با از دست دادن عملکرد محافظتی آن ها، خوردگی بستر فلزی آغاز می شود. ایجاد ریزترک ها باعث تماس هوا، رطوبت و محیط خورنده با سطح فلز می شود و به تدریج طول عمر سازه را کاهش می دهد. بنابراین، توسعه پوشش های هوشمند خودترمیم (self-healing) فعال در برابر خوردگی، با طول عمر مفید که بتواند ضمن جلوگیری از رشد ترک و ترمیم خودبه خود آن، از خوردگی سازه های فولادی جلوگیری کند، از اهمیت زیادی برخوردار است [۳-۵].

به طور کلی، خودترمیمی به معنای قابلیت یک ماده در ترمیم آسیب دیدگی خود با کمترین مداخله عوامل خارجی است [۶-۸]. مواد خودترمیم به دو گروه اصلی، پلیمرهای خودترمیم ذاتی و غیرذاتی، دسته بندی می شوند. در سامانه های خودترمیم ذاتی، ترک به وجود آمده با بازآرایی زنجیر پلیمری، به کمک تشکیل پیوند

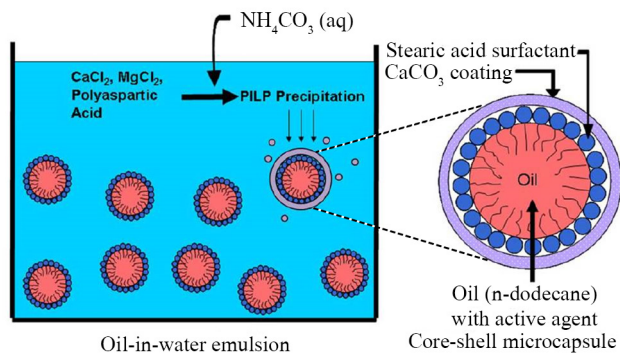
شیمیایی-فیزیکی برگشت پذیر در مقیاس مولکولی ترمیم می شود. شیمی پیچیده، مشکلات فرایندپذیری و خواص مکانیکی ضعیف به دلیل وجود پیوندهای برگشت پذیر پویا، استفاده از پلیمرهای خودترمیم ذاتی را برای کاربردهای تجاری محدود می کند. در مقابل، سامانه های خودترمیم غیرذاتی به ترکیب اجزای ترمیم کننده خارجی همراه با کاتالیزگر نیاز دارند که درون ریزپوشینه ها (microcapsules) با ساختار هسته-پوسته که به شکل ذرات کرومی یا شبکه های عروقی (به صورت میکرو/نانوالیاف) درمی آیند، محصور می شوند و هنگام بروز ترک از محل خود خارج و عمل ترمیم را انجام می دهند [۹-۱۳]. در شکل ۱ اساس سازوکار خودترمیمی ذاتی و غیرذاتی نشان داده شده است. پوشش خودترمیم غیرذاتی به عنوان پوشش هوشمند، به ویژه در شرایطی که محدودیت دسترسی برای ترمیم پوشش وجود دارد، مانند پوشش لوله های انتقال نفت و گاز در زیر دریا یا پوشش بدنه ماهواره ها در فضا، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۹].

مقاله مروری حاضر با هدف بررسی آخرین پژوهش ها و ترویج استفاده از پوشش های خودترمیم هوشمند با ویژگی ضد خوردگی، با تأکید بر کامپوزیت های اپوکسی دارای نانوالیاف هسته-پوسته، نگارش شده است. شکل ۲، نشان دهنده روند افزایشی مطالعات در زمینه پوشش های خودترمیم یا ضد خوردگی با ساختار نانوالیاف بوده که با استفاده از داده های پایگاه اطلاعاتی علم (Web of Science, WOS) در سال های ۲۰۱۴ تا ۲۰۲۳ ارائه شده است.



شکل ۱- خودترمیمی یک باره و چندباره: (a) بر پایه ریزپوشینه و (b) عروقی و (c) اساس خودترمیمی ذاتی [۱۴].

Fig. 1. Multiple versus one-time self-healing. (a) microcapsule-based, (b) vascular, and (c) intrinsic self-healing principles [14].

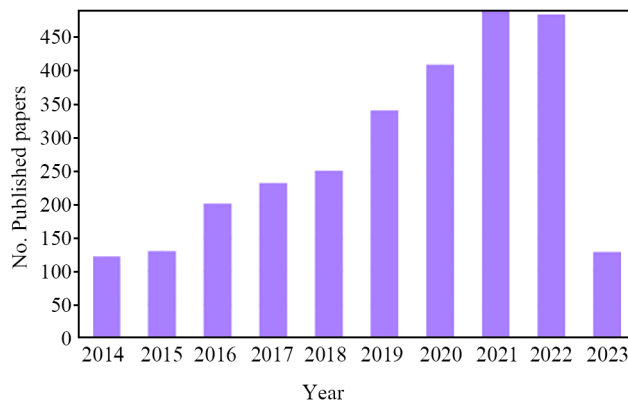


شکل ۳- تشکیل ساختار ریزپوشینه هسته-پوسته به روش امولسیون روغن در آب (از CaCO_3 به عنوان پوسته و روغن به عنوان هسته استفاده شد) [۱۶].

Fig. 3. The formation of the core-shell microcapsules structure by the oil-in-water emulsion method (CaCO_3 was used as the shell and oil as the core) [16].

به صورت جداگانه تشکیل شده است. Jin و همکاران [۲۷] دو نوع ریزپوشینه سنتز کردند و در پوشش اپوکسی به کار گرفتند که در یکی اپوکسی بر پایه بیس فنول A، با دیواره ای متشکل از دو پوسته پلی اوره-فرمالدهید و پلی یورتان و در دیگری پلی اکسی پروپیلن تری آمین (POPTA) به کمک پلی اوره-فرمالدهید پوشینه دار (encapsulation) شدند. در نوع ریزپوشینه چندلایه، کاتالیزگر، عامل ایجادکننده اتصال عرضی و عامل ترمیم کننده، به طور هم زمان در یک پوشینه، به طور جداگانه و لایه به لایه پوشینه دار می شوند [۲۵]. Lengert و همکاران [۲۸] ریزپوشینه چندلایه، تشکیل شده از نانوذرات معدنی CaCO_3 دارای فلورسئین ایزوتیوسیانات (FITC)-دکستران (شکل ۴)، را به پوشش افزودند که به بهبودی خواص مکانیکی، فعال سازی با نور لیزر یا فراصوت در پوشش منجر شد.

ریزپوشینه ها بسته به کاربرد خاص آن ها معمولاً از راه دو نوع فرایند شیمیایی یا فیزیکی ساخته می شوند. روش های شیمیایی دربرگیرنده روش هایی چون پلیمرشدن درجا و پلیمرشدن بین سطحی، جدایی فاز، فرایندهای مرکزگریز و فرایندهای با افشانک غوطه ور (Submerged nozzle) هستند. روش های فیزیکی عبارت اند از خشک کردن پاششی، اکستروژن مرکزگریزی، تبخیر حلال، پوشش بستر سیالی و روش صفحه گردان [۲۹]. پلیمرشدن درجا و بین سطحی، گسترده ترین روش هایی هستند که برای سنتز ریزپوشینه های کرومی دارای عامل ترمیم کننده یا کاتالیزگر استفاده می شوند، زیرا، کنترل ویژگی های ریزپوشینه مانند شکل، اندازه، محتوای هسته و خواص مکانیکی در آن ها آسان تر است [۲۷]. در روش پلیمرشدن سطحی،



شکل ۲- تعداد مقالات چاپ شده در زمینه پوشش های خودترمیم یا ضد خوردگی دارای نانوالیاف در ابتدای ۲۰۱۴ تا آوریل ۲۰۲۳ [۱۵].

Fig. 2. The number of articles published in the field of self-healing or anti-corrosion coatings containing nanofibers from the beginning of 2014 to April 2023 [15].

۲- پوشش های خودترمیم

۲-۱ استفاده از ریزپوشینه کرومی هسته-پوسته در پوشش خودترمیم

ریزپوشینه های کرومی، ذراتی با قطری در گستره میکرومتر هستند که ماده ترمیم کننده (هسته) با انواع مختلفی از دیواره های پلیمری (پوسته) محصور می شود (شکل ۳) [۱۶]. این ریزپوشینه ها بسته به کاربردهای مورد نیاز می توانند مواد مختلفی به حالت جامد، مایع و گاز را در خود محصور کنند. عملکرد همه ریزپوشینه ها با ساختار هسته-پوسته در پوشش های خودترمیم بدین صورت است که اگر در معرض تنش مکانیکی بیش از حد معینی قرار گیرند، پوسته آن ها پاره می شود و مواد فعال هسته را آزاد کرده و در نتیجه مناطق آسیب دیده را از راه واکنش شیمیایی ترمیم می کنند [۲۴-۱۷]. سه نوع ساختار ریزپوشینه کرومی یگانه (single microcapsule)، ریزپوشینه دوگانه (dual microcapsule) و ریزپوشینه چندلایه (multilayer microcapsule) وجود دارد. در سامانه دارای ریزپوشینه یگانه، فقط یک نوع ماده ترمیم کننده یا کاتالیزگر در ریزپوشینه گنجانده شده و به طور یکنواخت در رزین (پوشش) پخش می شود [۲۵]. Di Credico و همکاران [۲۶] پوشش های دارای ریزپوشینه یگانه را سنتز کردند، به طوری که این ریزپوشینه ها دارای پوسته PU و خواصی چون انعطاف پذیری و شفاف بودن از لحاظ نور، با سطح بیرونی و داخلی کاملاً صاف و ضخامت دیواره پوسته یکنواخت بودند. در سامانه دارای ریزپوشینه های دوگانه، دو نوع ریزپوشینه هسته-پوسته وجود دارد که یک گونه از هسته ها از عامل ایجادکننده اتصال عرضی مایع فعال (یک کاتالیزگر یا سخت کننده) و گونه دیگر از ماده ترمیم کننده

- عامل ترمیم کننده باید از نظر فیزیکی پایدار باشد و گرانروی، دمای انجماد و فشار بخار کم داشته باشد و نفوذ و تبخیر نداشته باشد. پس از رهاسازی باید واکنش پذیری و قابلیت ترمیم زیادی داشته باشد و سریع خشک شود.

- ریزپوشینه ها باید به مقدار کافی شکننده باشند تا حتی با اندازه بسیار کوچک، در اثر کوچک ترین ترک، بتوانند غلظت بهینه مواد ترمیم کننده را در پوشش آسیب دیده فراهم کنند.

- پوسته ریزپوشینه ها باید استحکام و پایداری گرمایی داشته باشد.

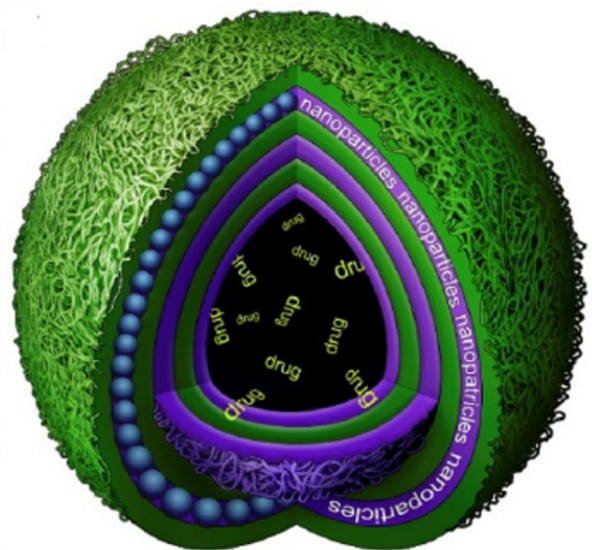
- ریزپوشینه ها باید غیرسمی باشند و سنتز آن ها ارزان و ساده باشد.

در ۲۰۰۸ میلادی، Blaiszik و همکاران [۱۷] عملکرد ترمیم باربر ریزپوشینه کروی را با اولین کامپوزیت دارای ترمیم کننده پوشینه دار شده توصیف کردند. آن ها توانستند پوشش اپوکسی را با استفاده از ریزپوشینه های پلی (اوره-فرمالدهید) (PUF) دارای عامل ترمیم کننده دیسیکلوپتادیان (DCPD) بهبود بخشند و خواص مکانیکی پوشش از جمله، چقرمگی، استحکام کششی و مدول کشسانی را نسبت به پوشش اپوکسی خالص بهبود دهند. Schlemper و Pezzin [۳۲] با اضافه کردن ریزپوشینه های پلی (اوره-فرمالدهید) پر شده با تری اتیلن تترامین (TETA)، پلی (دی متیل سیلوکسان) آمینه شده (PDMS-a) یا یک ترکیب پلی آمید/پلی آمین (PA) به پوشش اپوکسی، مقدار خودترمیمی آن را ارزیابی کردند. آن ها نشان دادند، عملکرد حفاظتی پوشش در برابر خوردگی، تحت اثر افزایش محتوای جرمی ریزپوشینه ها و دمای پخت پوشش قرار می گیرد. پارسایی و همکاران [۳۳] نیز با سنتز ریزپوشینه های کروی اوره فرمالدهید-پلی یورتان دارای اپوکسی و افزودن آن به پوشش نشان دادند، افزایش بارگذاری ریزپوشینه ها، باعث بهبود ترمیم ترک و عملکرد ضد خوردگی لایه پوشش می شود، به طوری که قطعه های فولاد کم کربن که با رزین اپوکسی دارای ۱۰٪ وزنی ریزپوشینه پوشانده شده و با استفاده از تیغه چاقوی جراحی روی آن خراش ایجاد کرده بودند، پس از حداکثر ۵ هفته قرار گرفتن در محفظه آزمایش همراه با پاشش نمک استاندارد، هیچ نشانه ای از خوردگی را نشان ندادند. تاکنون مواد بسیاری مانند پلی (متیل متاکریلات) (PMMA)، پلی (وینیل الکل) (PVA)، پلی استیرن، پلی لاکتید-co-گلیکولیک اسید (PLGA)، پلی یورتان، پلی (یورتان فرمالدهید) و استیرن به عنوان پوسته در ساخت ریزپوشینه ها استفاده شده است. همچنین، از موادی نظیر روغن بذرتکان (LO)، پروپیل آمین (PPA)، اتانول آمین (ETA)، دی پروپیل آمین (DPA)، تری اتانول آمین (TEA)، DCPD، هگزامتیل دی سیانات (HDI) و ایزوفورون دی ایزوسیانات (IPDI) به عنوان هسته استفاده شده است [۳۴]. از کارهای انجام شده در این زمینه می توان به مجموعه کارهای نوارچیان و همکاران [۳۵] اشاره کرد. در این مطالعات، ریزپوشینه های

ماده تشکیل دهنده دیواره، درون مونومر هسته حل شده و سپس این مخلوط به فاز آبی اضافه می شود. مواد پوسته با پلیمر شدن، در اطراف مواد هسته، جمع می شوند و درون مخلوط قطره های پراکنده تشکیل می دهند. از پلیمر شدن سطحی می توان برای سنتز ریزپوشینه های بزرگ تر، معمولاً با قطر در گستره ۳-۳۰ μm ، استفاده کرد [۳۰]. رایج ترین پلیمر شدن درجا، پلیمر شدن تراکمی اوره یا ملامین با فرمالدهید، برای تشکیل اتصال عرضی پوسته های ریزپوشینه (MF یا UF) با زمینه پوشش است. در این روش، ابتدا قطره ها با پراکنده کردن مواد هسته درون فاز آبی دارای بخش کوچکی از امولسیون کننده و سپس اضافه کردن مونومرهای مناسب یا پیش پلیمرهای اوره با فرمالدهید یا ملامین با فرمالدهید تشکیل می شوند. پس از کاهش pH سامانه، واکنش پلیمر شدن تراکمی شروع می شود و رزین های اوره-فرمالدهید یا ملامین-فرمالدهید دارای اتصال عرضی، تشکیل می شوند. هنگامی که وزن مولکولی رزین افزایش یافت، در فاز آبی نامحلول شده و قطره ها در سطح مشترک روغن و آب رسوب می کنند. پس از آن، رزین سخت شده و پوسته های ریزپوشینه تشکیل می شود [۳۱].

برای انتخاب سامانه خودترمیم دارای ریزپوشینه کروی، به نکته هایی باید توجه داشت که عبارت اند از [۲۶]:

- ریزپوشینه ها باید از لحاظ شیمیایی پایدار باشند و نباید خودپلیمر شدن و تخریب رخ دهد.



شکل ۴- نمای ریزپوشینه چندلایه دارای لایه های پلیمری (سبز) و نانوذرات (آبی/ صورتی) [۲۸].

Fig. 4. Schematic of a hybrid capsule with alternatively deposited polymeric layers (green) and nanoparticles (blue/pink) [28].

با نامها و طبقه‌بندی‌های مختلف، گزارش شده است. به‌عنوان مثال، روش‌های ساخت نانوالیاف را می‌توان به دو روش پایین به بالا (bottom-up) و بالا به پایین (bottom-up) طبقه‌بندی کرد. در رویکردهای پایین به بالا، از واحدهای کوچک (اتم‌ها، یون‌ها، مولکول‌ها و نانوذرات) برای ساخت نانوالیاف استفاده می‌شود. رویکردهای پایین به بالا شامل روش‌هایی چون خردکردن مکانیکی، رسوب‌نشانی بخار فیزیکی (physical vapor deposition)، دمیدن محلول (solution blowing)، ریسندگی مرکزگریزی (centrifugal spinning)، روش‌های کششی (drawing techniques)، سنتز الگو، خودگردایش (self-assembling)، جدایی فاز، سنتز با خشک‌کردن انجمادی، پلیمرشدن سطحی و الکتروریسی است. در رویکردهای بالا به پایین، نانوالیاف با خرد کردن، پالایش، برش متوالی یا خردکردن مواد حجمی بزرگ‌تر تولید می‌شوند. دسته‌بندی‌های دیگری نیز برای روش‌های ساخت نانوالیاف وجود دارند که عبارت‌اند از: (۱) روش‌های ساخت فیزیکی، شیمیایی و زیستی و (۲) روش‌های ریسندگی و غیرریسندگی. روش‌های ریسندگی را نیز می‌توان به روش‌های الکتروریسی که در آن از ولتاژ الکتریکی برای کنترل ریزساختار الیاف استفاده می‌شود و سایر روش‌های ریسندگی تقسیم کرد که در آن‌ها از نیروهای دیگری مانند هوای زیر فشار و نیروهای مرکزگریز استفاده می‌شود [۴۲].

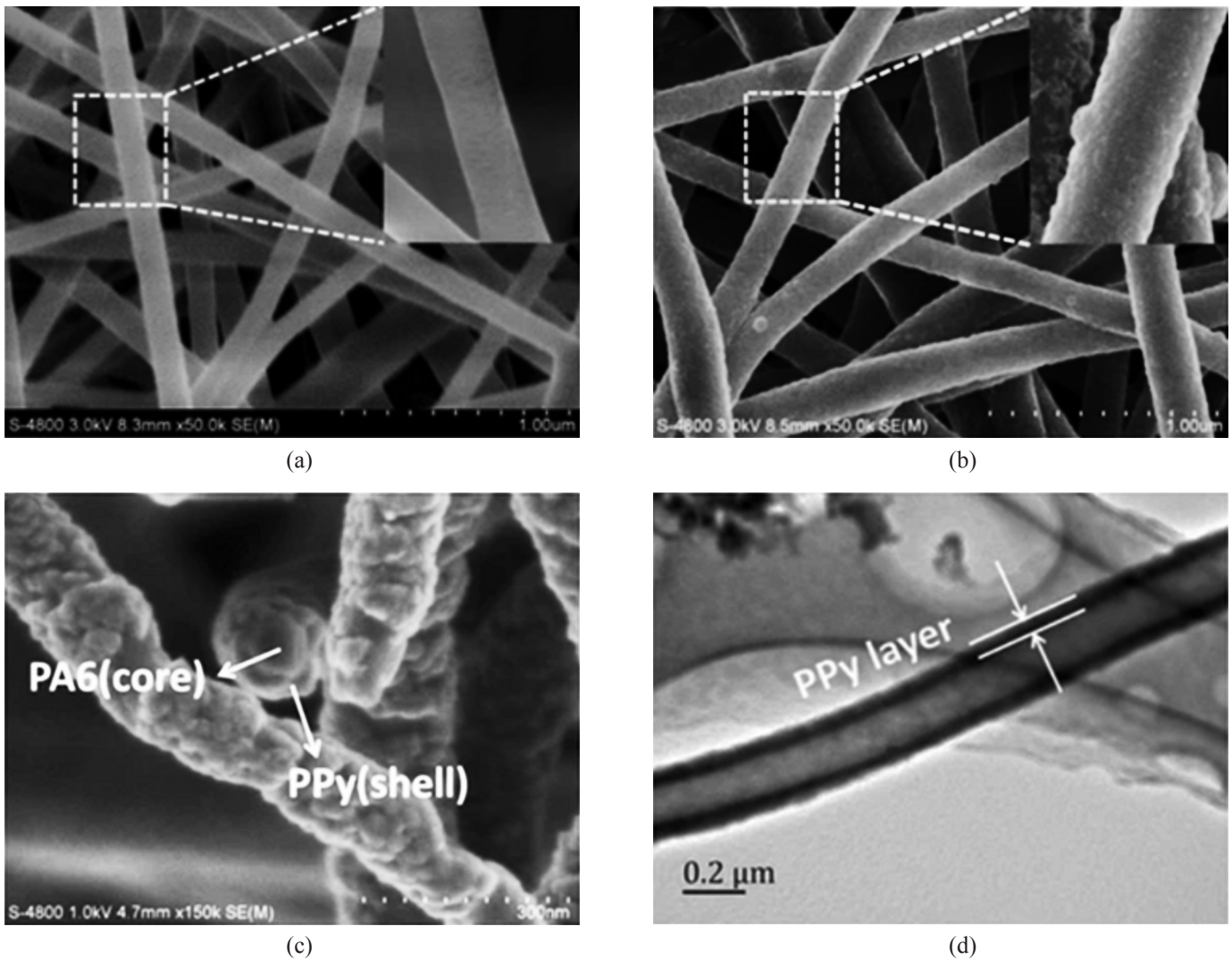
از میان روش‌های نام‌برده الکتروریسی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. الکتروریسی فرایند راحت و چندانمنظوره برای تهیه نانوالیاف همراه با پوشینه‌دارکردن مواد به‌صورت هسته-پوسته است [۴۳-۴۵]. این روش را اولین بار Rayleigh در ۱۸۹۷ میلادی کشف شد، سپس، Zeleny در ۱۹۱۴ میلادی آن را به‌طور جامع مطالعه کرد و Formhals آن را در ۱۹۳۴ میلادی به ثبت رساند. الکتروریسی به روش الکتروستاتیکی Reneker و بسیاری از پژوهشگران دیگر در پایان قرن بیستم رواج دادند [۴۶]. این فرایند در مقایسه با سایر روش‌ها، دارای مزایایی همچون قابلیت تنظیم خواص، امکان عامل‌دارکردن الیاف، سهولت ترکیب‌کردن مواد و مناسب برای تولید الیاف در مقیاس انبوه است که آن را به روشی مناسب حتی در مقیاس بزرگ تبدیل کرده است [۴۷]. عوامل زیادی بر سازوکار تشکیل الیاف به روش الکتروریسی حاکم است که بر قطر و شکل‌شناسی الیاف اثر می‌گذارد [۴۸]. این عوامل را می‌توان به سه دسته از عوامل مرتبط با محلول (غلظت پلیمر، رسانایی محلول، وزن مولکولی، گران‌روی، حلال، کشش سطحی و اثر دی‌الکتریک حلال)، مرتبط با فرایند (فاصله سوزن تا جمع‌کننده، سرعت جریان، میدان الکتریکی اعمال شده و قطر سوزن) و عوامل محیطی (شامل رطوبت، فشار و دمای محیط) تقسیم‌بندی کرد [۴۹، ۵۰]. خلاصه‌ای از عوامل مؤثر بر الکتروریسی در جدول ۱ آمده است.

کروی از جنس پلی (متیل متاکریلات) (PMMA) دارای مواد ترمیم‌کننده، به‌منظور استفاده در پوشش‌های اپوکسی ساخته شده‌اند. آهنگران و همکاران ریزپوشینه‌های PMMA دارای اپوکسی و مرکاپتان را به‌ترتیب با قطرهای متوسط در گستره ۳۵-۱۰ و ۴۵-۵ μm ، به روش پلیمرشدن امولسیون و تبخیر حلال از امولسیون روغن در آب سنتز کردند. آن‌ها همچنین ریزپوشینه‌های PMMA دارای پیش‌پلیمر اپوکسی، ۳-آمینو متیل-۵،۵،۳-تری‌متیل‌سیکلوهگزیل‌آمین و پنتااریتریتول تتراکسیس (۳-مرکاپتو پروپیونات) را به‌عنوان عوامل ترمیم‌کننده به‌طور جداگانه با روش جداسازی فاز داخلی سنتز کردند [۳۶، ۳۷]. در کار دیگری از همین گروه پژوهشی، ریزپوشینه PMMA پرشده با روغن بذر کتان (LO) به‌عنوان عامل ترمیم‌کننده به روش تبخیر حلال، تهیه و سپس به‌منظور افزایش برهم‌کنش سطحی بین پوسته ریزپوشینه و زمینه اپوکسی پوشش، سطح ریزپوشینه‌ها با هگزامتیلن دی‌آمین (HDMA) اصلاح شد [۳۸].

۲-۲ استفاده از ریزپوشینه نانوالیاف هسته-پوسته در پوشش خودترمیم

ریزپوشینه‌های کروی، به‌دلیل ساختارهای کوچک و ناپوسته که مواد هسته را محصور کردند، امکان آزادسازی دوباره عامل ترمیم‌کننده را ندارند. بدین منظور یک راهکار، ایجاد شبکه‌ای است که از راه کانال‌های میکرو/نانو، قابلیت عرضه چندباره عوامل ترمیم‌کننده را برای محل آسیب فراهم کند و در نتیجه امکان انجام چند مرتبه ترمیم را فراهم کند. بر این اساس، دسته جدید پوشش‌های خودترمیم غیرذاتی، با استفاده از پخش نانوالیاف دارای مواد ترمیم‌کننده به‌عنوان هسته، درون پوسته پلیمری، شکل گرفته‌اند [۳۹]. شکل ۵ نمونه‌ای از الیاف هسته-پوسته را نشان می‌دهد که در آن نایلون ۶ به‌عنوان پوسته و پلی‌پیرول به‌عنوان هسته به کار رفته است [۳۰]. پژوهش‌های بسیاری در زمینه توسعه پوشش خودترمیم با استفاده از نانوالیاف هسته-پوسته از سال ۲۰۱۰ انجام شده است. بررسی‌ها نشان داده‌اند، افزودن الیاف بر سختی پوشش اثری ندارد، اما مقاومت ضربه‌ای با افزودن مقدار مشخصی از الیاف افزایش می‌یابد. Hao و همکاران [۴۰] گزارش کرده‌اند، با افزودن الیاف (تا ۲٪ وزنی) قابلیت ترمیم پوشش افزایش می‌یابد. همچنین به این نتیجه رسیدند، افزایش درصد زیاد الیاف، نمی‌تواند محافظت مطلوبی را برای پوشش فراهم کند. چون عیوب ریز را افزایش داده و اجازه عبور عوامل آسیب‌رسان به سطح را آسان می‌کند. Lee و همکاران [۴۱] نشان دادند، لایه ضخیم نانوالیاف خودترمیم برای محافظت از سطح، ضروری نیست و لایه نازکی نیز می‌تواند قابلیت ترمیم‌شوندگی را داشته باشد.

تا به امروز، روش‌های مختلفی برای ساخت نانوالیاف، در مقاله‌ها



شکل ۵- تصاویر SEM از (a) نانوالیاف PA6، (b)، (c) نانوالیاف PA6/PPy و (d) تصویر TEM از الیاف توخالی PPy [۳۰].
Fig. 5. SEM images of (a) PA6 nanofibers, (b),(c) PA6/PPy nanofibers, and (d) TEM image of PPy hollow fibers [30].

در سال‌های اخیر، نانوالیاف الکترووریسی شده به دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای مانند سهولت استفاده، سطح ویژه زیاد، قطر کوچک، ساختار منافذ خوب، انعطاف‌پذیری زیاد، تخلخل، چگالی کم، شکل‌شناسی و ساختار متنوع و خواص مکانیکی عالی، توجه زیادی را جلب کرده است [۵۲-۵۴]. جادادن عوامل خودترمیمی درون نانوالیاف، به روش الکترووریسی، یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های ترمیم بوده و استفاده از آن در گستره‌ای از کاربردها در حال افزایش است [۵۵-۵۹]. با ساختار عروقی متصل به هم، خواص خودترمیمی با چرخه‌های ترمیم متعدد تا زمانی که عوامل ترمیم‌کننده مصرف شوند، به دست می‌آید [۶۰]. بدین منظور الکترووریسی به روش‌های مختلفی انجام می‌شود که شامل الکترووریسی آمیخته‌ای، الکترووریسی امولسیون و الکترووریسی هم‌محور (هم‌زمان) است [۴۳، ۶۱].

در الکترووریسی هم‌محور برای تولید میکرو/نانوالیاف هسته-پوسته، از دو افشانک استفاده می‌شود که به یک منبع ولتاژ زیاد متصل هستند. دو محلول مختلف (یکی دارای مواد هسته و دیگری دارای پوسته) از افشانک‌ها پمپ می‌شوند که به الیافی با ساختار هسته-پوسته منجر می‌شود. برهم‌کنش فاز هسته و پوسته اثر مهمی بر کیفیت محصول الکترووریسی دارد. برای جلوگیری از تشکیل الیاف بدون لایه پوسته یکنواخت (رسوب الیاف) و الیاف بدون هسته یا شکستن جت، نسبت سرعت جریان محلول پوسته و هسته باید با مقدار بهینه تنظیم شود [۶۲-۶۷]. به عنوان نمونه، نیک‌مرام و همکاران [۶۸] برای تولید الیاف به این نتیجه رسیدند که باید سرعت جریان محلول پوسته و هسته بین ۳:۱ و ۶:۱ تنظیم شود. Naga Kumar و همکاران [۶۹] وینیل استر (VE)، کبالت نفتالین (CN) و متیل اتیل کتون پراکسید (MEKP)

جدول ۱- بیان برخی از پارامترها و اثر آنها بر الیاف الکترورسی شده [۵۱].

Table 1. Expression of some parameters and their effect on electrospun fibers [51].

Effective factors		Effect on morphology
Electrospinning	Voltage	Increasing the voltage after the critical voltage causes the formation of thinner fibers and the creation of more beaded fibers
	Distance between the tip and collector	With constant voltage, the distance has an inverse relationship with the intensity of the electric field, and the diameter of the fiber usually decreases with the increase of the distance
	Flow rate	Increasing the flow rate usually causes bead formation and increases the pore size and fiber diameter
Solution	Solution conductivity	Increasing the conductivity of the solution surges the stretching of the solution. Solution conductivity increases the bending instability and increases the jet path, which leads to better quality beads with less thin diameters.
	Viscosity	The viscosity can be adjusted by employing the temperature or molecular weight. The reduction of viscosity of a polymer solution makes the formation of beads with longer fiber length.
	Surface tension	The surface tension is too high, fibers will form and deforms into droplets. High surface tension would favor the formation of beads, and beads have a high surface to volume ratio than a fiber.
Environmental	Temperature	The high temperature will make the thinner diameter fibers, temperature rise provides the faster vaporization rate, and the polymer solution's temperature increase and viscosity will be reduced
	Humidity	Both higher and lower humidity conditions make the fiber diameter larger. The solidification process slows for the aqueous solution for the high humidity condition, which results in bead defects and thicker fibers. For the lower humidity, faster solvent vaporization increases solidification, leading to increased fiber diameter.

با ساختار هسته-پوسته است که بر اساس آن، از یک افشانک، برای تشکیل نانوالیاف هسته-پوسته استفاده می‌شود. در این روش، مواد هسته باید در محلول پلیمری امولسیون شوند، به طوری که پلیمر تشکیل‌دهنده الیاف در حلال آبی حل شود و فاز پیوسته را تشکیل دهد. ماده هسته در حلال آبی حل می‌شود و فاز آبی را تشکیل می‌دهد. طی الکترورسی حلال فاز پیوسته به سرعت تبخیر شده که باعث افزایش گرانروی می‌شود و در نتیجه به دلیل گرادیان گرانروی، قطره‌های فاز آبی به مرکز الیاف مهاجرت می‌کند و در نهایت الیاف هسته-پوسته تشکیل می‌شوند [۶۸،۷۲،۷۳]. روش الکترورسی امولسیونی در مقایسه با الکترورسی هم‌محور که در آن دو محلول باید به طور هم‌زمان از یک نازل هم‌محور خارج شوند، راحت‌تر است. با وجود این، مشکل الکترورسی امولسیونی

را به‌عنوان ماده ترمیم‌کننده در پوسته پلی‌آکریلونیتریل/پلی(وینیلیدن فلوئورید) (PAN/PVDF) با الکترورسی هم‌محور محصور کردند. همچنین، Zhao و همکاران [۷۰] با روش الکترورسی هم‌محور نانوالیاف PAN پُر شده با بنزوتریازول (BTA) را به‌عنوان بازدارنده سنتز کردند. پوشش اپوکسی دارای این نانوالیاف دارای خواص مکانیکی و قابلیت محافظتی بیشتری نسبت به پوشش خالص است و می‌تواند از فرسایش بستر در مجاورت آب جلوگیری کند. خواص الیاف تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند امتزاج‌پذیری دو محلول، نسبت گرانروی، نسبت رسانندگی، نسبت سرعت جریان، کشش سطحی، میدان الکتریکی اعمال‌شده و فاصله بین افشانک و صفحه هدف قرار می‌گیرد [۴۳،۴۴،۶۸،۷۱]. الکترورسی امولسیونی فناوری نسبتاً ساده برای ساخت نانوالیاف

یک نکته مهم که باید هنگام استفاده از پوشش های خودترمیم برای محافظت در برابر خوردگی در نظر گرفته شود، اثر تعداد چرخه های ترمیم بر خواص پوشش است. پوشش های خودترمیم ذاتی و غیرذاتی می توانند چند بار ترمیم شوند. با وجود این، اگر آسیب در همان نقطه یا در نزدیکی محل بهبود یافته قبلی رخ دهد، بازده ترمیم با گذشت زمان کاهش می یابد، زیرا انتشار عامل ترمیم در آن بخش از پوشش محافظ، محدود می شود. افزون بر این، کارایی و تکرارپذیری قابلیت خودترمیمی تا حد زیادی به انواع آسیب و عوامل محیطی مانند دما و تابش فرابنفش بستگی دارد [۳۹،۸۳]. هر چند اثر قطر نانوالیاف بر خواص مکانیکی نانوالیاف الکتروروسی شده در بسیاری از گزارش ها تأیید شده، اما اثر قطر هسته-پوسته بر خواص مکانیکی الیاف هسته-پوسته الکتروروسی شده و اثر آن در پوشش در پژوهش های معدودی مورد توجه قرار گرفته است. Duan و همکاران [۸۴] با بررسی کشش میکرو بر چهار نوع الیاف الکتروروسی شده خالص و کامپوزیتی نشان دادند، قطر هسته اثر مهم و پیچیده ای بر خواص مکانیکی الیاف الکتروروسی شده هسته-پوسته دارد. با افزایش قطر هسته، افزایش طول کاهش و مدول یانگ افزایش می یابد. روند افزایش و کاهش استحکام کششی و چقرمگی به طور متناوب مشاهده شد. چنین عملکرد مکانیکی پیچیده الیاف هسته-پوسته الکتروروسی شده را می توان به اثر ترکیبی اثر هسته از جمله قطر و کسر حجمی هسته و برهم کنش سطحی میان هسته و پوسته نسبت داد. دستیابی به پوشش خودترمیم با افزایش کارایی و تکرارپذیری ترمیم چندباره و کمترین اثر منفی بر خواص مکانیکی، هدف پژوهش های حال و آینده در این زمینه است [۲۷،۸۵].

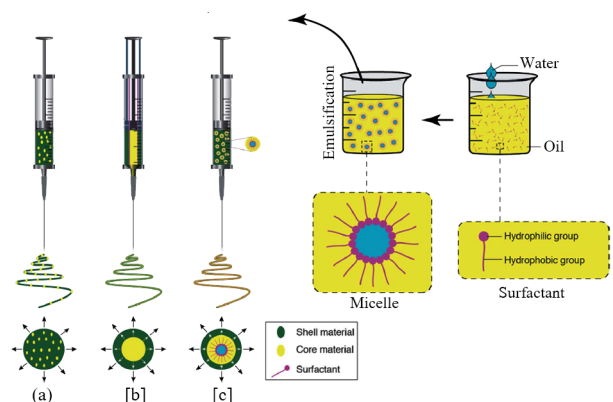
در جدول ۲ خلاصه تازه ترین پژوهش ها در زمینه نانوالیاف هسته-پوسته الکتروروسی شده برای کاربردهای خودترمیمی فهرست شده است.

۳- پوشش های خودترمیم ضد خوردگی بر پایه نانوالیاف هسته-پوسته

امروزه از ترکیبات پلیمری، سرامیکی، فلزی و کامپوزیت های آنها به عنوان بستر پوشش های ضد خوردگی خودترمیم استفاده می شود. این پوشش ها اغلب دارای مواد ترمیم کننده و بازدارنده مانند سریم، سدیم تتراکسومولبیدات، سیلیکای کلونیدی و ترکیبات آلی فلئوئوردار بوده و در بستر پوشش پراکنده هستند. رویکرد اصلی برای افزودن قابلیت خودترمیمی به پوشش پلیمری ضد خوردگی، استفاده از حامل فعال است که افزون بر عامل ترمیم کننده، با بازدارنده های خوردگی

این است که امولسیون ها ناپایدار هستند و احتمالاً با افزایش زمان قطره های بزرگ تری ایجاد می کنند یا فازها کاملاً از هم جدا می شوند. این موضوع، زمان پایداری امولسیون را کاهش می دهد [۳۹،۷۴،۷۵]. Zhan و همکاران [۷۶] الیاف متشکل از پلی (وینیل الکل)/پلی (اسید آکرلیک) (PVA/PAA) به عنوان پوسته و تانگرتین (tangeretin) به عنوان هسته را به روش الکتروروسی امولسیونی ساختند. این نوع الیاف مقاومت خوبی در برابر آب داشتند. الکتروروسی آمیخته ای، بر اساس آمیختن یک ماده افزودنی با محلول پلیمری، پیش از فرایند الکتروروسی است. ماده افزودنی در بافت پلیمری حل یا پراکنده شده و در شرایط مساعد، پوشینه دار می شود. به طور کلی، آزادسازی ماده پوشینه دار شده، به ویژه در مولکول های کوچک، با نفوذ یا فرسایش کنترل می شود [۷۷،۷۸]. Sun و همکاران [۷۹] الیاف نانوکامپوزیتی آبرآب گریز متشکل از PVDF و نانوذرات اصلاح شده با سیلان را با استفاده از روش الکتروروسی آمیخته ای، ساختند. مثالی از سه فرایند مختلف الکتروروسی آمیخته ای، هم محور و امولسیونی در شکل ۶ آمده است.

هر دو نوع روش خودترمیمی در محصورکردن مواد درون ریزپوشینه کروی یا الیاف، معایب و مزایایی دارند. روش های خودترمیمی بر ریزپوشینه کروی، مزایایی چون استفاده از مواد متنوع برای ساخت دیواره ریزپوشینه و ترمیم سریع و معیبی مانند نایکنواختی در پراکندگی ریزپوشینه ها در بافت پوشش، عدم تداوم فرایند ترمیم شوندگی و کاهش خواص مکانیکی دارد. روش های خودترمیمی بر پایه نانوالیاف نیز معایبی چون ترمیم آهسته، محدودبودن تنوع در نوع مواد پوسته و مزایایی مانند تداوم فرایند ترمیم چندباره، ساخت ساده و اثر مثبت بر خواص مکانیکی دارند [۳۹،۸۱،۱].



شکل ۶- روش های مختلف الکتروروسی: (a) آمیخته ای، (b) هم محور و (c) امولسیونی [۸۰].

Fig. 6. Different electrospinning methods: (a) blend, (b) coaxial, and (c) emulsion [80].

جدول ۲- مروری بر تازه ترین پژوهش ها در زمینه سنتز الیاف الکتروریسی شده هسته-پوسته دارای عامل ترمیم کننده.

Table 2. The summary of the latest works on electrospun core/shell fibers containing healing agent.

Description	Coating matrix	Core material	Shell material	Researcher (year)
Two types of fibers (one containing epoxy and the other containing curing agent)	PU	Epoxy and curing agent	PAN	Zulfi et. al [86]
One type of fiber with two types of core (epoxy and curing agent)	Epoxy	Epoxy and curing agent	PAN	Liu et. al [87]
Two types of fibers were made with PAN shell and two types of core (epoxy and mercaptan).	Epoxy	Epoxy and mercaptan	PAN	Sadeghi et. al [88]
Core-shell nanofibers and Grubbs catalyst dispersed in the coating to accelerate the ring-opening polymerization by the repairing agent.	CF/EP composite	DCPD	PPESK	Ruan et. al [89]
A type of nanofiber in a composite coating with multi-walled carbon nanotubes) MWCNTs	Epoxy composite	DCPD	PAN	Vintila et. al [90]
Synthesis of nanofibers and investigation of the effect of core-shell flow ratio on morphology and core content	Epoxy	Epoxy and curing agent	PLA	Hassim et. al [91]

۲-مرکاپتو بنزوتیازول (MBT) را به عنوان بازدارنده خوردگی در نانوالیاف هسته-پوسته پلی(وینیل الکل)-پلی(وینیلیدن فلوئورید) استفاده کردند که با الکتروریسی هم محور ساخته شدند. با استفاده از این نانوالیاف در پوشش اپوکسی، قابلیت خودترمیمی پوشش بهبود یافت. An و همکاران [۱۰۷] پوشش شفاف خودترمیم بسیار انعطاف پذیری را بر اساس نانوالیاف هسته-پوسته الکتروریسی شده، با الکتروریسی هم محور به منظور استفاده به عنوان پوشش ضد خوردگی و عایق الکتریکی بررسی کردند. هنگامی که پوشش ضد خوردگی آسیب می بیند، پوشش قابلیت خودترمیمی نشان می دهد. افرون بر این، آن ها دریافتند، افزودن نانوالیاف به پوشش می تواند استحکام مکانیکی و چسبندگی پوشش به زیرلایه را نیز افزایش دهد. Lee و همکاران [۱۰۸] نشان دادند، وجود عامل ترمیم کننده در الیاف، از انتشار ترک در نمونه های زیر کشش در آزمایش خستگی، به خوبی جلوگیری می کند. آن ها هم چنین بیان کردند، افزودن الیاف، خواص مکانیکی پوشش را افزایش خواهد داد. افرون بر این، آب گریزی پوشش نیز از ویژگی های مهم دیگری است که برای بهبود عملکرد ضد خوردگی پوشش می تواند مورد توجه قرار گیرد. Piao و همکاران [۱۰۹] توانستند پوشش کامپوزیتی دارای نانوالیاف با خواص خودترمیمی و ضد خوردگی، سنتز کنند. در کار آن ها نانوالیاف PVDF با هسته ایبوپروفن (IBU) و MBT با موفقیت به روش الکتروریسی ساخته شد. این پوشش به دلیل اثر هم افزایی عوامل خودترمیم کننده

نیز بارگذاری شده باشد. خواص ضد خوردگی این گونه پوشش ها با محرک های مناسب مانند pH، پتانسیل الکتروشیمیایی، اکسایش- کاهش، یون های خوردنده مهاجم، گرما، نور، میدان مغناطیسی و ضربه فعال می شوند [۹۶-۹۲]. طراحی ظروف مختلف برای پوشینه دار کردن مواد بازدارنده خوردگی و پخش آن در بستر پوشش، از دیدگاه اندازه (نانو و میکرو)، ماهیت شیمیایی (آلی، معدنی)، شکل (کره، لوله و صفحه) و ساختار (هسته-پوسته، متخلخل و لایه ای) متفاوت است [۹۹-۹۷]. حامل فعال می تواند، نانوظروف، شامل ریزپوشینه های نانولوله، چارچوب پلیمری، خاک رس، اکسیدهای فلزی و ذرات متخلخل و توخالی باشند. حامل (ماده پوشینه دارکننده بازدارنده خوردگی) در ماتریس پوشش پلیمری گنجانده می شود و به تغییراتی که در اثر خوردگی رخ می دهد، واکنش نشان می دهد [۱۰۳-۱۰۰]. استفاده از نانوالیاف دارای بازدارنده خوردگی، روش مناسبی برای محافظت مؤثر در برابر خوردگی در پوشش های پلیمری است. این رویکرد از انتشار و برهم کنش غیر ضروری بازدارنده های خوردگی با پوشش پلیمری جلوگیری کرده، یکپارچگی پوشش را حفظ می کند و باعث سازگاری بهتر بین پرکننده ها و ماتریس پلیمری می شوند. عملکرد بازدارنده خوردگی، همراه با عملکرد مواد ترمیم کننده، پوشش پلیمری هوشمند را ایجاد می کند. در صورت تخریب پوشش پلیمری، این نانوالیاف به آرامی و هم زمان، عوامل بازدارنده و ترمیم کننده را آزاد می کنند [۱۰۵، ۱۰۴]. Dong و همکاران [۱۰۶]

روغن تانگ در شرایط قلیایی و فیلم محافظ TA در شرایط اسیدی استفاده می‌شوند. افزون بر این، روغن تانگ می‌تواند ریزترک‌های فیلم محافظ تشکیل شده به کمک TA را پر کرده و از آن محافظت کند. Ji و همکاران [۱۱۵] نانوالیاف هسته-پوسته شامل کیتوسان-پلی(وینیل الکل) به عنوان پوسته و نانوذرات TiO_2/Ag به عنوان هسته $(TiO_2@AgNPs)@(CS/PVA)$ را با روش الکتروریسی ساختند و از آن برای بهبود خواص عملکردی پوشش پلیمری اپوکسی استفاده کردند. وجود گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل منحصر به فرد روی سطح نانوالیاف CS/PVA باعث ایجاد اتصال عرضی بین نانوالیاف و مولکول‌های رزین اپوکسی شده که این اتصال به کاهش منفذ و فاصله بین پوشش اپوکسی و ذرات پرکننده منجر می‌شود و اثر مسدودکنندگی الیاف را در برابر انتقال یون افزایش می‌دهد. پوشش به دست آمده افزون بر خاصیت ضد خوردگی دارای خواص ضدباکتریایی و ضدرسوب نیز است.

- نانوالیاف دارای مواد ترمیم‌کننده در بستری از مواد پلیمری حاوی مواد بازدارنده خوردگی، پراکنده شوند. به عنوان مثال، Vintila و همکاران [۸۹] نانوالیاف هسته-پوسته با پوسته PAN و هسته DCPD را به عنوان عامل ترمیم‌کننده سنتز و در اپوکسی تقویت شده با نانوپرکننده‌ها (MWCNTs) جاگذاری کردند. MWCNTs، دارای خواص الکترومکانیکی بوده و به دلیل واکنش‌های قوی‌تر با زمینه اپوکسیدی و سازوکار انجامد سریع‌تر به کل سامانه اضافه شدند. افزودن آن‌ها همچنین واکنش‌پذیری میان رادیکال‌های آزاد DCPD و بافت اپوکسیدی را نیز افزایش می‌دهد. استفاده از نانولوله‌های کربنی، رسانایی الکتریکی مواد را نیز بهبود می‌بخشد که پس از تبدیل شدن به رسانایی گرمایی، روند ترمیم را سرعت می‌بخشد تا از ورود عوامل خوردنده ممانعت کند. Neisiany و همکاران [۱۱۶] کامپوزیت کربن-اپوکسی خودترمیم را با جادادن نانوالیاف هسته-پوسته دارای عامل ترمیم‌کننده میان لایه‌های الیاف کربنی ساختند. هسته نانوالیاف، دارای عامل ترمیم‌کننده متشکل از دو جزء، رزین اپوکسی با گرانروی کم و عامل پخت پایه آمینی است که با روش الکتروریسی هم‌محور در استیرن-آکریلونیتریل (SAN) به عنوان پوسته محصور شده است. مطالعات مکانیکی کامپوزیت نشان داد، وجود نانوالیاف هسته-پوسته ساخته شده به کاهش خواص مکانیکی بافت کامپوزیت میزبان منجر نمی‌شود. ارزیابی‌های مکانیکی و مطالعات رفتار پخت، هر دو نشان دادند، جادادن نانوالیاف نام‌برده میان لایه‌های الیاف کربنی می‌تواند کامپوزیت کربن-اپوکسی معمولی را با افزودن قابلیت خودترمیمی اصلاح کند و به آن اجازه دهد تا خود را در دمای معمولی و در

چندجزئی، در زمینه حفاظت در برابر خوردگی دریایی، مقاومت بلندمدت عالی و عملکرد خودترمیمی سریع را ایجاد می‌کند. Yimyai و همکاران [۱۱۱] به تازگی، پژوهش‌هایی را با هدف دسته‌بندی میکرو/نانوحامل‌ها [۱۰۲، ۱۱۰]، به شیوه پاسخ پوشش به محرک‌های خوردگی و بازدارنده‌های خوردگی انجام داده‌اند. در مقاله حاضر، روش‌های استفاده هم‌زمان از بازدارنده خوردگی و عامل ترمیم‌کننده در پوشش‌های دارای نانوالیاف از دیدگاه‌های مختلفی دسته‌بندی شده است.

۱-۳ طبقه‌بندی پوشش‌های خودترمیم ضد خوردگی بر پایه نانوالیاف هسته-پوسته

۱-۱-۳ محل قرارگیری مواد بازدارنده خوردگی و مواد ترمیم‌کننده اولین دیدگاه مربوط به جایگاه و نقش مواد بازدارنده و ترمیم‌کننده در هسته، پوسته یا حتی ماتریس پلیمری پوشش هوشمند است. در این خصوص، با توجه به نتایج مطالعات می‌توان حالت‌های زیر را در نظر گرفت:

- نانوالیاف دارای هسته‌ای تک‌جزئی یا دوجزئی [۱۱۵-۱۱۲] از عامل ترمیم‌کننده و بازدارنده خوردگی باشند. برای هسته تک‌جزئی، Cao و همکاران [۱۱۳] نانوالیافی متشکل از هسته فنانتروپین (Phen) به عنوان بازدارنده و نمایشگر خوردگی و ترکیب کیتوسان-پلی(وینیل الکل) (PVA/CS) به عنوان پوسته را به روش الکتروریسی هم‌محور سنتز کردند که دارای عملکرد خودترمیمی، بازدارنده خوردگی و خودهشداردهندگی (self-warning) است. مولکول‌های Phen طی واکنش با یون‌های Fe^{2+} ، کی‌لیت (chelate) می‌شوند و یک ماده پوشاننده (ترمیم‌کننده) برای پرکردن حفره ترک و نبود تماس بیشتر فلز با محیط خوردنده (بازدارنده خوردگی) ایجاد می‌کند. پس از تماس با یون‌های آهن، در عرض چند ثانیه رنگ این ماده از زرد به قرمز تغییر می‌کند به طوری که با چشم غیرمسلح قابل مشاهده است (خاصیت خودهشداردهندگی). چگالی الکترونی اتم‌های نیتروژن در ساختار Phen، روی حلقه‌های آروماتیک افزایش می‌یابد و انتقال انرژی الکترون افزایش می‌یابد. افزون بر این، Phen یک گیرنده الکترون π عالی و پایدار است و قابلیت سطح فلز را برای پذیرش الکترون تقویت کرده و انتقال الکترون به سطح فلز را ضعیف می‌کند. همچنین، گروه‌های آمینه آزاد زیادی در کیتوسان وجود دارد که به طور شایان توجهی اثر رهایش پایدار Phen را بهبود می‌بخشند.

برای هسته دوجزئی، Wang و همکاران [۱۱۴] نانوالیاف PAN دارای تانیک اسید (TA) و روغن تانگ را سنتز کردند. TA می‌تواند با تشکیل لایه‌ای از فیلم تانین آهن روی سطح فولاد که در محل آسیب قرار دارد، اثر خوردگی را به طور مؤثر مهار کند.

غیاب نیروی محرکه خارجی تا سه مرتبه ترمیم کند.

- نانوالیاف، دارای پوسته‌ای محتوی مواد بازدارنده (بر روی سطح یا توده) باشند و هسته آن‌ها از مواد ترمیم‌کننده پر شده باشد. Li و همکاران [۱۱۷] نانوالیافی با پوسته PAN تقویت‌شده با گرافن اکسید را برای پوشینه‌دار کردن LO سنتز کردند. گرافن اکسید افزوده شده به پوسته، پایداری گرمایی پوسته‌ها را افزایش می‌دهد. هنگام شکستن لیاف، LO در معرض واکنش با اکسیژن و تحت فرایند پلیمر شدن قرار می‌گیرد. لایه محافظ ایجادشده در ناحیه آسیب به جلوگیری از خوردگی کمک می‌کند. Cao و همکاران [۱۱۸] پلی(وینیل بوتیرال) (PVB) را به‌عنوان پوسته نانوالیاف و TA را به‌عنوان هسته استفاده کردند که در زمان آسیب آزاد می‌شود و کیلیت با بستر فولاد کربنی ایجاد می‌کند. از سوی دیگر، نانوذرات Cu_2O روی نانوالیاف قرار داده شده‌اند، که نور را به انرژی گرمایی تبدیل می‌کنند، دما را در محل آسیب افزایش می‌دهد و ترمیم را سرعت می‌بخشند. نانوالیاف چندمنظوره PVB- Cu_2O @TA به زمینه پوشش (رزین آکرلیک) اضافه شده‌اند [۱۱۸]. Yabuki و همکاران [۱۰۰] نوعی پوشش خودترمیم‌شونده ضد خوردگی را سنتز و روی فولاد کربنی استفاده کردند. این پوشش دارای نانوالیاف سلولوز و ذرات ژئولیت بود که سدیم اولئات به‌عنوان بازدارنده خوردگی درون آن‌ها جذب شده بود. افزایش ذرات ژئولیت متصل به نانوالیاف سلولوز باعث افزایش pH و آزادسازی دومرحله‌ای بازدارنده خوردگی می‌شود. Yoshimoto و همکاران [۱۱۹] نیز از نانوالیاف سلولوزی برای توزیع بهتر بازدارنده‌های خوردگی سدیم آلزینات و کلسیم نیتريت استفاده کردند که به پوشش دارای آن‌ها خاصیت خودترمیمی و ضد خوردگی داده است.

- دو نوع نانوالیاف درون پوشش پلیمری جاداده شدند که یکی دارای مواد ترمیم‌کننده و دیگری شامل مواد بازدارنده خوردگی باشد. میرمحمد صادقی و همکاران [۸۸] دو نوع نانوالیاف اپوکسی-پلی(آکریلونیتریل و مرکاپتان)-پلی‌آکریلونیتریل سنتز شد که می‌تواند اثر بازدارندگی و ترمیم‌کنندگی را به‌طور هم‌زمان اما با دو نوع نانوالیاف مستقل ایجاد کنند. همچنین، پوشش خودترمیم با نانوحامل‌های TiO_2 اصلاح شده است. این نانوحامل‌ها با مونومر اپوکسی به‌عنوان ترمیم‌کننده و دودسیل آمین (DDA) به‌عنوان بازدارنده خوردگی که حساس به تغییر pH است، بارگذاری شدند [۱۲۰].

۳-۱-۲ نوع پلیمر پوسته و مواد مصرفی در هسته نانوالیاف

دسته‌بندی دیگر برای پوشش‌های هوشمند پلیمری خودترمیم و ضد خوردگی، از نظر نوع پلیمر مصرفی برای تولید نانوالیاف

در پوشش هوشمند است. با توجه به مطالب بیان‌شده، تاکنون به روش الکتروریسی، نانوالیاف متنوعی با نوع پوسته پلیمری PAN، PVA، CS، PVDF و با هسته مواد ترمیم‌کننده یا بازدارنده به‌منظور استفاده در پوشش‌های خودترمیم و ضد خوردگی ساخته شده است. همچنین، از مواد متنوعی به‌عنوان هسته یا پوسته در نانوالیاف برای پوشش‌های خودترمیم ضد خوردگی استفاده شده است. در جدول ۳ برخی از تازه‌ترین پژوهش‌ها در زمینه استفاده از مواد مختلف در نانوالیاف هسته-پوسته الکتروریسی شده برای کاربردهای هم‌زمان خودترمیمی و حفاظت از خوردگی در پوشش‌های اپوکسی آمده است.

۳-۱-۳ روش تولید پوشش دارای نانوالیاف و شیوه پراکنش نانوالیاف در آن

گزارش‌های متعددی درباره ساخت موفقیت‌آمیز پلیمرهای خودترمیم ضد خوردگی وجود دارد [۱۲۸-۱۲۲، ۱۱۵، ۳۹]. به‌عنوان مثال، می‌توان به سنتز نانوالیاف هسته-پوسته دارای عوامل ترمیم‌کننده بر پایه سیلوکسان در نانوالیاف PAN با روش‌های امولسیون و الکتروریسی هم‌محور اشاره کرد. در کاری مشابهی نیز، سامانه خودترمیم اپوکسی دارای نانوالیافی با هسته رزین اپوکسی و عامل پخت بر پایه آمین، بررسی شد که با استفاده از فرایند الکتروریسی هم‌محور، با ظرفیت ۲۴٪ و وزنی رزین اپوکسی و عامل پخت آمین در پوسته PAN محصور شده بود. همچنین پوشینه‌دار کردن دو عامل ترمیم‌کننده دی‌سیکلوپنتادیان و ایزوفورون دی‌ایزوسیانات در نانوالیاف PAN نیز بررسی شده است [۳۹].

روش اعمال پوشش دارای نانوالیاف روی بستر فلزی، به دو صورت می‌تواند انجام شود، در روش اول، لیاف در رزین پخش‌شده و به روی بستر اعمال می‌شوند. Park و همکاران [۶۶] نانوالیاف هسته-پوسته‌ای را با محصور کردن پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS) در پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) به روش الکتروریسی هم‌محور ساختند و پس از ترکیب با پلی‌یورتان آکريلات به‌عنوان پوشش روی بستر فولادی اعمال کردند. روش دیگر، متشکل از دو مرحله یعنی الکتروریسی مستقیم لیاف روی بستر فلزی و سپس افزودن رزین به آن بوده است [۱۲۹، ۱۳۰]. نمونه‌ای از این روش را Lee و همکاران [۱۳۱] انجام دادند که در آن دو نوع نانوالیاف هسته-پوسته متشکل از پوسته PAN و هسته دارای عامل خودترمیم‌کننده دی‌متیل سیلوکسان و عامل پخت دی‌متیل هیدروژن-سیلوکسان، روی بستر فولادی، به‌طور جداگانه الکتروریسی شده است، سپس PDMS را به‌عنوان زمینه پوشش، به آن اضافه کردند.

جدول ۳- مروری بر تازه ترین کارها در زمینه استفاده از الیاف الکتروریسی شده هسته-پوسته دارای عامل ترمیم کننده و بازدارنده خوردگی در پوشش اپوکسی.

Table 3. The summary of the latest works on electrospun core/shell fibers containing healing and corrosion inhibiting agents in epoxy coating.

Description	Core material	Shell material	Researcher (year)
First, the nanofibers were electrospun on the steel, then epoxy resin was spread on the electrospun nanofiber membrane.	Belend of MBT inhibitor with PVA solutions	PVDF	Dong et. al [106]
Nanofibers with a two-component core that can be used in acidic and alkaline environments.	TA (as an inhibitor) and tang oil	PAN	Wong et.al [114]
GACE reacts with iron and the created Fe-O-C structure fills the crack and prevents corrosion in addition to repair.	GACE	PVA	Song et. al [121]
Nanofibers with a two-component core that have ability to repair at different pH. The synergistic effect of chitosan and MBI corrosion inhibitor makes the composite coating in acidic electrolyte that have high efficient in corrosion inhibition.	OA+ MBI (3 to 1 ratio)	CS/PVA	Ji et. al [3]
Nanofibers with a bipartite core were synthesized, then methyltrimethoxysilane was dispersed on it to make it hydrophobic.	OA + Alkyd varnish resin (AVR)	Cellulose acetate	Ji et. al [112]
An appropriate amount of fluorescent markers rhodamine B and fluorescein has been added to the core and shell electrospinning solution to add self-healing properties.	Saturated aqueous solution of phenanthroline	CS PVA	Cao et.al. [118]

۴- پوشش های رسانای دارای نانوالیاف

مغناطیسی بررسی شدند. اما، به دلیل وجود برهم کنش قوی و اندروالسی بین لوله‌ای، انتقال الکتریکی از راه نانو ساختار کربنی در مقایسه با یک CNT منفرد کاهش می‌یابد. در نتیجه، رسانایی الکتریکی کاهش یافته و تمایل به تجمع افزایش می‌یابد [۱۳۵]. Lou و همکاران [۱۳۶] نانولوله و نانوالیاف کربنی را که به عنوان نانوافزودنی شناخته می‌شوند، برای تولید پوشش های پلی یورتانی با رسانندگی الکتریکی و گرمایی زیاد و مقاوم در برابر خوردگی استفاده کردند. افزون بر نانوپرکننده های نام برده، استفاده از پلیمرهای رسانای ذاتی (ICP) مختلف مانند پلی تیوفن، پلی پیرول (PPy) و پلی آنیلین (PANI) توجه پژوهشگران زیادی را جلب کرده است [۱۳۷، ۱۳۸]. PANI به دلیل فعالیت بی نظیر الکتروشیمیایی به عنوان ماده محافظت کننده سبز با کاربرد بالقوه شناخته می‌شود [۱۴۲-۱۳۹]. Chen و همکاران [۱۴۳] از PANI برای پراکندگی صفحه های نانوگرافن در آب استفاده کردند. سپس، Gr/PANI با سیلکس کوی اکسان چندلایه برای اصلاح اپوکسی استفاده شد. پوشش به دست آمده آثار خودترمیمی بسیار خوبی را ایجاد می‌کند که می‌تواند به دلیل تشکیل لایه نازک غیرفعال کننده

برای محافظت بهتر در برابر خوردگی، پوشش باید قابلیت انتقال بار الکتریکی از سطح فلز به بیرون را نیز داشته باشد. بدین منظور لازم است، پوشش، رسانندگی الکتریکی داشته باشد تا با افزایش رسانش الکتروستاتیکی پوشش، عملکرد بازدارنده خوردگی را افزایش دهد و مانع از پخش شدن الکترولیت به داخل پوشش شود [۱۳۲]. این در حالی است که رسانندگی الکتریکی پوشش اپوکسی بسیار کم است [۱۳۳] و پراکندگی ضعیف نانوذرات در رزین اپوکسی نیز چالش در تهیه نانوکامپوزیت های سازگار با اپوکسی است [۱۳۴]. در مطالعات نشان داده شده است، ترکیب نانوپرکننده ها (گرافن، گرافن اکسید، نانولوله کربن (CNT) و نانوذرات فلزی) در الیاف PAN به طور شایان توجهی خواص فیزیکی الیاف نانوکامپوزیتی را بهبود بخشیده اند. نانولوله های کربن در شکل های مختلف (تک دیواره، دود دیواره یا چند دیواره) خواص خوبی دارند. با توجه به این خواص، آن ها به عنوان حامل الکتریکی بسیار کارآمد و موادی برای بهبود رفتار مکانیکی، گرمایی و

برای دستیابی به آزادسازی هوشمند، به منظور حفاظت بلندمدت در برابر خوردگی گزارش شده است.

به طور مشابه موادی نیز برای استفاده به عنوان پوسته سبز ریزپوشینه‌ها بررسی شدند، از جمله کیتوسان، نانوالیاف سلولوزی و انواع مختلف کانی‌های رس طبیعی [۱۴۵]. Nawaz و همکاران [۱۴۹] از میکروالیاف سلولوز سنتز شده (CMFs) به عنوان حامل هوشمند برای محصورکردن بازدارنده دودسیل‌آمین (DOC) و عامل ترمیم‌کننده پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) استفاده کردند. میکروالیاف سلولوزی دارای DOC و PEI نه تنها در محیط خنثی پایدار هستند، بلکه عملکرد چشمگیری را در هر دو محیط اسیدی و قلیایی نشان می‌دهند. میکروالیاف سنتز شده به پوشش اپوکسی اضافه و روی بستر فولادی استفاده شدند. از این نوع پوشش می‌توان به منظور جلوگیری از خوردگی فولاد در صنعت نفت و گاز استفاده کرد. Kumar و همکاران [۱۵۰] نمونه‌ای از نانوحامل‌های سبز را به صورت نانوالیاف هسته-پوسته متشکل از PVDF به عنوان پوسته و نشاسته گرمانرم (TPS) به عنوان هسته سنتز کردند و به اپوکسی تقویت شده با فیبر کربنی افزودند. پوشش به دست آمده افزون بر خاصیت خودترمیمی دارای خواص مکانیکی بهبود یافته نیز بود.

برای دستیابی به تولید نانوالیاف سبز و پایدار، بررسی و استفاده از مواد پایدار برای الکتروریسی ضروری است. پلیمرهای طبیعی ساخته شده از منابع تجدیدپذیر که نمونه‌ای از آن‌ها نام برده شد، می‌توانند به عنوان جایگزین‌های سبز انتخاب شوند. افزون بر این، پلیمرهای سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر مانند پلی(هیدروکسی آلکانوات‌ها) (PHAs)، پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، PVA و پلی(لاکتیک اسید) (PLA) به الکتروریسی سازگار با محیط‌زیست کمک می‌کنند. این مواد دارای ویژگی‌های مفیدی مانند زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری هستند که آن‌ها را برای مصارف مختلف مناسب می‌کند [۱۵۱، ۱۵۲].

۶- نتیجه گیری

در این مقاله جدیدترین مطالعات مربوط به پوشش‌های خودترمیم ضد خوردگی دارای ریزساختارهای هسته-پوسته به ویژه نانوالیاف، با تأکید بر پوشش‌های اپوکسی و زیرلایه‌های فلزی بررسی شدند. روند مقالات چاپ شده طی یک دهه گذشته، علاقه زیاد دانشمندان به توسعه این نوع پوشش‌ها را برای کاهش زیان‌های ناشی از خوردگی در صنعت نشان می‌دهد. با توجه به مطالعات انجام شده مشخص شد، پوشش‌های دارای نانوالیاف ساخته شده به روش الکتروریسی

Fe₂O₃/Fe₃O₄ به کمک PANI روی سطح بستر باشد. افزون بر این، وجود خواص آب‌گریز پوشش کامپوزیتی باعث افزایش خواص سدی در پوشش کامپوزیتی می‌شود. افزون بر این، نیروی بین‌گرافن و رزین اپوکسی به دلیل استفاده از گروه‌های اپوکسی که به بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی منجر می‌شود، به طور مؤثری بهبود می‌یابد. Yao و همکاران [۱۴۴] نیز پوشش‌های اپوکسی دارای نانوالیاف پلی‌آنیلین دوپه شده با ۲-هیدروکسی فسفونوکرپوسکیلیک اسید (HPA) را سنتز و مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند، پوشش اپوکسی دارای ۱٪ وزنی HPA-PANI، بهترین عملکرد محافظتی در برابر خوردگی و خودترمیمی را به دلیل غیرفعال شدن PANI و کی‌لیت شدن یون‌های HPA دفع شده با یون‌های آهن دارد. آن‌ها توانستند، مدل قابل قبول برای توصیف سازوکار ضد خوردگی HPA-PANI و تحلیل نقش یون‌های دوپه شده (HPA) را در فرایند خوردگی پیشنهاد کنند.

۵- پوشش‌های دارای نانوالیاف سبز

مولکول‌های آلی معمولی که دارای ناجوراتم‌هایی مانند گوگرد، فسفر و نیتروژن هستند، اگرچه می‌توانند بازدارنده‌های خوبی باشند، اما آثار منفی بر محیط‌زیست خواهند داشت. استفاده از مواد طبیعی به عنوان عوامل ترمیم‌کننده یا بازدارنده خوردگی روش دوستدار محیط‌زیست و سبز به شمار می‌آید [۱۴۵]. در این راستا، Zulkifli و همکاران [۱۴۶] از عصاره برگ حنا (HLE) به عنوان بازدارنده خوردگی در پوشش رزین آکریلی روی بستر فلز آلومینیم استفاده کردند. طی بررسی‌ها، HLE قابلیت محافظت خوبی در برابر خوردگی نشان داده است. عصاره گیاهان منبع غنی از ترکیبات شیمیایی هستند و برخی از آن‌ها خواص قابل قبولی برای کاهش خوردگی دارند. عصاره اسفند، گزنه، بادرنجبویه و کاسنی نمونه‌هایی از این عصاره‌های سبز و دوستدار محیط‌زیست هستند [۱۴۷]. روغن بذر کتان، سویا، آفتابگردان، کرچک، تونگ و نارگیل نمونه‌های دیگری هستند که به عنوان عامل بازدارنده یا ترمیم‌کننده در درون ریزپوشینه‌ها محصور شده و در پوشش‌ها استفاده می‌شوند. این روغن‌های طبیعی در تماس با اکسیژن موجود در هوا پلیمر شده و لایه نازکی از روغن خشک شده ایجاد می‌شود. در میان این روغن‌ها، روغن تونگ و روغن بذرکتان به دلیل عملکرد بهتر در خشک شدن و قابلیت امولسیون شدن و ایجاد اتصال عرضی، پرکاربردترین عوامل ترمیم‌کننده به شمار می‌آیند [۱۴۸]. در حال حاضر، کارهای بسیار زیادی درباره محصورکردن عوامل ترمیم‌کننده و بازدارنده‌ها در نانوظروف به عنوان رویکرد امیدوارکننده

نیاز است. با توجه به مزایا و کاربردهای بسیاری که برای استفاده از نانوالیاف بیان شده است. نگرانی‌هایی نیز در زمینه افزایش استفاده از آن‌ها وجود دارد. این نگرانی بیشتر به جنبه ایمنی نانوالیاف نه تنها در فرایند تولید بلکه از آسیب احتمالی آن‌ها به انسان و سایر گونه‌های زنده سرچشمه می‌گیرد. نگرانی از سمیت و بار زیست‌محیطی پلیمرها و حلال‌های استفاده‌شده طی فرایند که در مقاله به برخی از آن‌ها اشاره شده است. بدین منظور، هنگام ارزیابی آثار نانوالیاف الکتروریسی شده بر انسان و سایر گونه‌های زنده، قطر، طول و ترکیب نانوالیاف باید در نظر گرفته شود. افزون بر نوع مواد، ولتاژ زیاد نیز می‌تواند برای انسان خطرآفرین باشد. بنابراین رسیدن به روش‌هایی برای دستیابی به مجموعه الکتروریسی نانوالیاف بر اساس تولید بدون سوزن یا چندسوزنی، همچنین مسائل زیست‌محیطی و ایمنی در تبخیر حلال می‌تواند از مسائل چالش‌برانگیز پیش‌رو باشد. استفاده از سامانه‌های بازیابی حلال یا روش‌های شیمی سبز راه‌های پیشنهادی هستند که به بررسی و مطالعات بیشتر نیاز دارند. طراحی سامانه‌های چندمنظوره با استفاده از مواد دردسترس و با طول عمر زیاد، مقرون به صرفه، سازگار با زمینه پوشش و دوستدار محیط‌زیست، همچنین تجاری‌سازی آن‌ها می‌تواند آینده درخشانی را در این زمینه رقم بزند.

به دلیل نسبت سطح به حجم، تخلخل، انعطاف مکانیکی زیاد و پراکندگی خوب نانوالیاف، قابلیت بسیار خوبی برای توسعه و استفاده بیشتر برای حفاظت از خوردگی دارند. افزون بر استفاده از عوامل ترمیم‌کننده و ضدخوردگی، استفاده از مواد با قابلیت رسانایی و نیز پوشش‌های دارای الیاف سبز، می‌تواند به عملکرد بهتر پوشش‌ها کمک کند. بررسی و دستیابی به عوامل ترمیم‌کننده و ضدخوردگی ارزان، سازگار با محیط‌زیست و استفاده از حلال مناسب نیز از نکاتی هستند که باید به آن‌ها توجه داشت. مطالعات انجام‌شده حاکی از آن است که بررسی اثر اندازه و قطر هسته و پوسته بر خواص الیاف و عملکرد خودترمیمی و ضدخوردگی پوشش، در کارهای معدودی انجام شده است. بنابراین، بررسی اثر اندازه و قطر هسته و پوسته بر خواص الیاف و پوشش، دستیابی به قطر بهینه، همچنین برخی پارامترها از جمله اثر مقدار خوراک‌دهی هسته و پوسته و نسبت مقدار آن‌ها بر ساختار الیاف، نیز می‌تواند در آینده بیشتر مورد توجه قرار گیرند. اگرچه هزینه مناسب دستگاه‌های الکتروریسی به گسترش استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف در داخل کشور منجر شده است، اما با توجه به روش‌های بیان‌شده، به روش‌هایی برای افزودن نانوالیاف به پوشش در مقیاس بزرگ‌تر و اعمال پوشش روی بستر،

علائم اختصاری

AVR	Alkyd varnish resin	ICP	Intrinsically conducting polymers
BTA	Benzotriazole	IBU	Ibuprofen
CN	Cobalt naphthalene	LO	Linseed oil
CMFs	Cellulose microfibers	MBI	Mercaptobenzoimidazole
CF/EP	Carbon fiber/epoxy	MBT	2-Mercaptobenzothiazole
CNT	Carbon nanotube	MEKP	Methyl ethyl ketone peroxide
DDA	Dodecylamine	MWCNTs	Multiwalled carbon nanotubes
DOC	Dodecylamine	OM	Optical microscopy
DPA	Dipropylamine	PA	Polyamide/polyamine
DCPD	Dicyclopentadiene	PAN	Polyacrylonitrile
ETA	Ethanolamine	PANI	Polyaniline
FITC	FLUorescein isothiocyanate	PCL	Polycaprolactone
GACE	3,4,5-Trihydroxy benzoic acid cyclohexyl ester	PDMS	Polydimethylsiloxane
HDI	Hexamethylene diisocyanate	PDMS-a	Aminated poly(dimethylsiloxane)
HDMA	Hexamethylene diamine	PEI	Polyethyleneimine
HLE	Henna-leaved extract	PHAs	Polyhydroxyalkanoates
HPA	2-Hydroxyphosphonocarboxylic acid	Phen	Phenanthroline
IPDI	Isophorone diisocyanate	PLA	Polylactic acid

PLGA	Poly(lactic-co-glycolic acid)	PVP	Polyvinylpyrrolidone
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	PVA/CS	Chitosan/poly(vinyl alcohol)
POPTA	Polyoxypropylenetriamine	SEM	Scanning electron microscope
PPA	Propylamine	TA	Tanic acide
PPESK	Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)	TEM	Transmission electron microscopy
PPy	Polypyrrole	TETA	Triethylenetetramine
PUF	Poly(urea-formaldehyde)	TPS	Thermoplastic starch
PVA	Poly(vinyl alcohol)	VE	Vinyl ester
PVB	Poly(vinyl butyral)	WOS	Web of Science

۷- مراجع

- Ou B., Wang Y., and Lu Y., A Review on Fundamentals and Strategy of Epoxy-Resin-Based Anticorrosive Coating Materials, *Polym. Plast. Tech. Mat.*, **60**, 601-625, 2021.
- Popoola A.P.I., Olorunniwo O.E., and Ige O.O., Corrosion Resistance through the Application of Anti-corrosion Coatings, *Developments in Corrosion Protection*, IntenchOpen, Chapt. 12, 241-270, 2014.
- Ji X., Wang W., Duan J., Zhao X., Wang L., Wang Y., and Hou B., Developing Wide pH-Responsive, Self-Healing, and Anti-Corrosion Epoxy Composite Coatings Based on Encapsulating Oleic Acid/2-Mercaptobenzimidazole Corrosion Inhibitors in Chitosan/Poly(vinyl alcohol) Core-Shell Nanofibers, *Prog. Org. Coat.*, **161**, 106454, 2021.
- Kharaji Sh., *Self-Healing Coatings*, IntechOpen, 2023. DOI: 10.5772/intechopen.109500
- Goyal M., Agarwal S.N., and Bhatnagar N., A Review on Self-Healing Polymers for Applications in Spacecraft and Construction of Roads, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, e52816, 2022.
- Hager M.D., Greil P., Leyens Ch., Zwaag S., and Schubert U.S., Self-Healing Materials, *J. Adv. Mater.*, **22**, 5424-5430, 2010.
- Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., and Li X., Self-Healing Mechanisms in Smart Protective Coatings: A Review, *Corros. Sci.*, **144**, 74-88, 2018.
- Ouarga A., Lebaz N., Tarchini M., Noukrati H., Barroug A., Elaissari A., and Youcef H.B., Towards Smart Self-Healing Coatings: Advances in Micro/Nano-Encapsulation Processes as Carriers for Anti-Corrosion Coatings Development, *J. Mol. Liq.*, **354**, 118862, 2022.
- Yuan D., Solouki Bonab V., Patel A., Yilmaz T., Gross R.A., and Manas-Zloczower I., Design Strategy for Self-Healing Epoxy Coatings, *Coatings*, **10**, 50, 2020.
- Zhan M.Q. and Rong M.Z., Basics of Self-Healing: State of the Art, *Self-Healing Polymers and Polymer Composites*, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, 1-81, 2011.
- Zechel S., Hager M.D., and Schubert U.S., Self-Healing Polymers: From Biological Systems to Highly Functional Polymers, *Funt. Polym.*, 665-717, 2019.
- Liu T., Ma L., Wang W., Wang J., Qian H., Zhang D., and Li X., Self-Healing Corrosion Protective Coatings Based on Micro/Nanocarriers: A Review, *Corros. Commun.*, **1**, 18-25, 2021.
- Parihar Sh. and Gaur B., Self-Healing Approaches in Polymeric Materials-An Overview, *J. Polym. Res.*, **30**, 217, 2023.
- Self-Healing Polymers: From Principles to Applications*, Binder W.H. (Ed.) John Wiley and Sons, 2013.
- <https://www.webofscience.com/wos>, Available on 3 December 2022.
- Bewernitz M.A., Lovett A.C., and Gower L.B., Liquid-Solid Core-Shell Microcapsules of Calcium Carbonate Coated Emulsions and Liposomes, *J. Appl. Sci.*, **10**, 8551, 2020.
- Blaiszik B.J., Sottos N.R., and White S.R., Nanocapsules for Self-Healing Materials, *J. Compos. Sci Technol.*, **68**, 978-986, 2008.
- Bekas D., Tsirka K., Baltzis D., and Paipetis A.S., Self-Healing Materials: A Review of Advances in Materials, Evaluation, *Compos. Part B, Charact. Monit. Technol.*, **87**, 92-11, 2016.
- Samadzadeh M., Boura Sh., Peikari M., Kasiriha S., and Ashrafi A., A Review on Self-Healing Coatings Based on Micro/Nanocapsules, *Prog. Org. Coat.*, **68**, 159-164, 2010.
- Wang Y., Pham D.T., and Ji C., Self-Healing Composites: A Review, *Cogent Eng.*, **2**, 1075686, 2015.
- Kim J.R. and Netravali A.N., Self-Healing Green Polymers and Composites, *Adv. Compos. Mater.*, 135-185, 2018.

22. Ahangaran F., Navarchian A.H., and Picchioni F., Material Encapsulation in Poly(methyl methacrylate) Shell: A Review, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 48039, 2019.
23. Feng Y., Li H., Zhang M., Jin J., Zhang B., Wang Y., and Li Z., Preparation of BTA@PDA/PANI Microcapsules and Anti-corrosion Performance of Self-Healing Epoxy Coatings on Low Carbon Steel, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **649**, 129481, 2022.
24. He S., Gao Y., Gong X., Wu C., and Cen H., Advance of Design and Application in Self-Healing Anticorrosive Coating: A Review, *J. Coat. Technol. Res.*, **20**, 3, 819-841, 2023.
25. Chaudhary K. and Kandasubramanian B., Self-Healing Nanofibers for Engineering Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 3789-3816, 2022.
26. Di Credico B., Levi M., and Turri S., An Efficient Method for the Output of new Self-Repairing Materials through a Reactive Isocyanate Encapsulation, *Eur. Polym. J.*, **49**, 9, 2467-2476, 2013.
27. Jin H., Mangu C.L., Griffin A.S., Moore J.S., Sottos N.R., and White S.R., Thermally Stable Autonomic Healing in Epoxy Using a Dual-Microcapsule System, *Adv. Mater.*, **26**, 282-287, 2014.
28. Lengert E.V., Koltsov S.I., Li J., Ermakov A.V., Parakhonskiy B.V., Skorb E.V., and Skirtach A.G., Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayer Layer-by-Layer (LbL) Films and Capsules-Key Enabling Components of Hybrid Coatings, *Coatings*, **10**, 1131, 2020.
29. Ullah H., M Azizli K.A., Man Z.B., Ismail M.B.C., and Khan M.I., The Potential of Microencapsulated Self-Healing Materials for Microcracks Recovery in Self-Healing Composite Systems: A Review, *Polym. Rev.*, **56**, 3, 429-485, 2016.
30. Yang B.Y., Cao Y., Qi F.F., Li X.Q., and Xu Q., Atrazine Adsorption Removal with Nylon6/Polypyrrole Core-Shell Nanofibers Mat: Possible Mechanism and Characteristics, *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 1-13, 2015.
31. Al-Shannaq R., Farid M.M., and Ikutegbe C.A., Methods for the Synthesis of Phase Change Material Microcapsules with Enhanced Thermophysical Properties-A State-of-the-Art Review, *Micro*, **2**, 426-474, 2022.
32. Schlemper D.M. and Pezzin S.H., Self-Healing Epoxy Coatings Containing Microcapsules Filled with Different Amine Compounds—A Comparison Study, *Prog. Org. Coat.*, **156**, 106258, 2021.
33. Parsae S., Mirabedini S.M., Farnood R., and Alizadegan F., Development of Self-Healing Coatings Based on Urea-Formaldehyde/Polyurethane Microcapsules Containing Epoxy Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 49663, 2020.
34. Farshchi N., Containers for Self-Healing/Self-Repairing Polymers, Micro- and Nano-containers for Smart Applications, *Compos. Sci. Technol.*, 197-211, 2022.
35. Ahangaran F., Hayaty M., Navarchian A.H., and Picchioni F., Micromechanical Assessment of PMMA Microcapsules Containing Epoxy and Mercaptan as Self-Healing Agents, *Polym. Test.*, **64**, 330-336, 2017.
36. Ahangaran F., Hayaty M., and Navarchian A.H., Morphological Study of Polymethyl Methacrylate Microcapsules Filled with Self-Healing Agents, *Appl. Surf. Sci.*, **399**, 721-731, 2017.
37. Ahangaran F., Navarchian A.H., Hayaty M., and Esmailpour K., Effect of Mixing Mode and Emulsifying Agents on Micro/Nanoencapsulation of Low Viscosity Self-Healing Agents in Polymethyl Methacrylate Shell, *Smart Mater. Struct.*, **25**, 095035, 2016.
38. Navarchian A.H., Najafipour N., and Ahangaran F., Surface-Modified Poly(methyl methacrylate) Microcapsules Containing Linseed Oil for Application in Self-Healing Epoxy-Based Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **132**, 288-297, 2019.
39. Vladu I.C., Gavrilovic-Wohlmuther A., and Kny E., Electrospun Nanofiber-Based Coatings for Corrosion Protection of Metallic Surfaces, In *Electrospun Polymers and Composites*, Woodhead, 597-620, 2021.
40. Hao Y., Zhao Y., Yang X., Hu B., Ye S., Song L., and Li R., Self-Healing Epoxy Coating Loaded with Phytic Acid Doped Polyaniline Nanofibers Impregnated with Benzotriazole for Q235 Carbon Steel, *Corros. Sci.*, **151**, 175-189, 2019.
41. Lee M.W., An S., Lee C., Liou M., Yarin, A.L., and Yoon S.S., Self-Healing Transparent Core-Shell Nanofiber Coatings for Anti-Corrosive Protection, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7045-7053, 2014.
42. Barhoum A., Pal K., Rahier H., Uludag H., Kim I.S., and Bechelany M., Nanofibers as New-Generation Materials: From Spinning and Nano-spinning Fabrication Techniques to Emerging Applications, *Appl. Mater. Today*, **17**, 1-35, 2019.
43. Mondal S., Fibers as Containers for Encapsulation, Micro- and Nano-containers for Smart Applications, *Compos. Sci. Technol.*, 63-78, 2022.
44. Keskin N.O.S. and Dinç S.K., Electrospinning Techniques

- for Encapsulation, Micro- and Nano-containers for Smart Applications, 39-61, 2022.
45. Lu J., Hu Z., Wang Q., Ciprian M., Fei X., and Zhu M., Review: Scalable Fabrication of Polymeric Nanofibers from Nano-Spinning Techniques to Emerging Applications, *J. Harbin Inst. Technol. (New Ser.)*, **27**, 58-73, 2020.
 46. Wendorff J.H., Agarwal S., and Greiner A., *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*, John Wiley and Sons, 1-69, 2012.
 47. Purabgola A. and Kandasubramanian B., Physical Characterization of Electrospun Fibers, *Electrospun Mater. Their Allied Appl.*, 71-112, 2020.
 48. Li C., Li Q., Ni X., Liu G., Cheng W., and Han G., Coaxial Electrospinning and Characterization of Core-Shell Structured Cellulose Nanocrystal Reinforced PMMA/PAN Composite Fibers, *Materials*, **10**, 572, 2017.
 49. Haider A., Haider S., and Kang I.K., A Comprehensive Review Summarizing the Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology, *Arab. J. Chem.*, **11**, 1165-1188, 2018.
 50. Li Z. and Wang C., Effects of Working Parameters on Electrospinning, *One-Dimensional Nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers*, Springer Briefs in Materials, Springer, Berlin, Heidelberg, 15-28, 2013.
 51. Kailasa S., Reddy M.S.B., Maurya M.R., Rani B.G., Rao K.V., and Sadasivuni K.K., Electrospun Nanofibers: Materials, Synthesis Parameters, and Their Role in Sensing Applications, *Macromol. React. Eng.*, **306**, 2100410, 2021.
 52. Zaarour B., Zhu L., and Jin X., A Review on the Secondary Surface Morphology of Electrospun Nanofibers: Formation Mechanisms, Characterizations, and Applications, *ChemistrySelect*, **5**, 1335-1348, 2020.
 53. Islam M.Sh., Ang B.Ch., Andriyana A., and Afifi A.M., A Review on Fabrication of Nanofibers via Electrospinning and Their Applications, *SN Appl. Sci.*, **1**, 10, 2019.
 54. Sharma G.K. and James R.N., *Electrospinning: The Technique and Applications, Recent Developments in Nanofibers Research*, Intechopen, 2022. DOI: 10.5772/intechopen.105804
 55. Kotrotsos A., An Innovative Synergy between Solution Electrospinning Process Technique and Self-Healing of Materials. A Critical Review, *Polym Eng. Sci.*, **61**, 5-21, 2020.
 56. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S., A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223-2253, 2003.
 57. Jian S., Zhu J., Jiang S., Chen S., Fang H., Song Y., and Hou H., Nanofibers with Diameter Below One Nanometer from Electrospinning, *RSC Adv.*, **8**, 4794-4802, 2018.
 58. Yang X., Wang J., Guo H., Liu L., Xu W., and Duan G., Structural Design Toward Functional Materials by Electrospinning: A Review, *e-Polym.*, **20**, 682-712, 2020.
 59. Lee M.W., An S., Yoon S.S., and Yarin A.L., Advances in Self-Healing Materials Based on Vascular Networks with Mechanical Self-repair Characteristics, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **252**, 21-37, 2018.
 60. Xu Sh., Li J., Qiu H., Xue Y., and Yang J., Repeated Self-Healing of Composite Coatings with Core-Shell Fibres, *Compos. Commun.*, **19**, 220-225, 2020.
 61. Sinha-Ray S., Pelot D.D., Zhou Z.P., Rahman A., Wu X.F., and Yarin A.L., Encapsulation of Self-Healing Materials by Co-electrospinning, Emulsion Electrospinning, Solution Blowing and Intercalation, *J. Mater. Chem.*, **22**, 9138-9146, 2012.
 62. Wang N. and Zhao Y., Coaxial Electrospinning, In *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, William Andrew, 125-200 2019.
 63. Aytac Z. and Uyar T., Applications of Core-Shell Nanofibers: Drug and Biomolecules Release and Gene Therapy, Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics, Challenges, Strategies and Prospects for Novel Carrier Systems, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 375-404, 2018.
 64. Medeiros G.B., Lima F.D.A., de Almeida D.S., Guerra V.G., and Aguiar M.L., Modification and Functionalization of Fibers Formed by Electrospinning: A Review, *Membranes*, **12**, 861, 2022.
 65. Greiner A. and Wendorff J.H., Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **46**, 5670-5703, 2007.
 66. Park J.H. and Braun P.V., Coaxial Electrospinning of Self-Healing Coatings, *Adv. Mater.*, **22**, 496-499, 2010.
 67. Mostofizadeh M., Pitcher M.L., and Sheikhi A., Coaxial Electrospinning, In *Electrospun and Nanofibrous Membranes*, Elsevier, 105-126, 2023.
 68. Nikmaram N., Roohinejad S., Hashemi S., Koubaa M., Barba F.J., Abbaspourrad A., and Greiner R., Emulsion-Based Systems for Fabrication of Electrospun Nanofibers: Food,

- Pharmaceutical and Biomedical Applications, *RSC Adv.*, **7**, 28951-28964, 2017.
69. Naga Kumar C., Prabhakar M.N., Hassim M.T., and Song J.I., Development of Self-Healing Carbon/Epoxy Composites with Optimized PAN/PVDF Core-Shell Nanofibers as Healing Carriers, *ACS omega*, **7**, 42396, 2022.
 70. Zhao X., Yuan S., Jin Z., Zhu Q., Zheng M., Jiang Q., Song H., and Duan J., Fabrication of Composite Coatings with Core-Shell Nanofibers and Their Mechanical Properties, Anticorrosive Performance, and Mechanism in Seawater, *Prog. Org. Coat.*, **149**, 105893, 2020.
 71. Xue J., Wu T., Dai Y., and Xia Y., Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications, *Chem. Rev.*, **119**, 5298-5415, 2019.
 72. Lu Y., Huang J., Yu G., Cardenas R., Wei S., Wujcik E.K., and Guo Z., Coaxial Electrospun Fibers: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.*, **8**, 654-677, 2016.
 73. Norouzi M.R., Ghasemi-Mobarakeh L., Itef F., Schoeller J., Fashandi H., Borzi A., and Rossi R.M., Emulsion Electrospinning of Sodium Alginate/Poly(ϵ -caprolactone) Core/Shell Nanofibers for Biomedical Applications, *Nanoscale Adv.*, **4**, 2929-2941, 2022.
 74. McClellan P. and Landis W.J., Recent Applications of Coaxial and Emulsion Electrospinning Methods in the Field of Tissue Engineering, *BioRes.*, **5**, 212-227, 2016.
 75. Tian L., Prabhakaran M.P., and Ramakrishna S., Strategies for Regeneration of Components of Nervous System: Scaffolds, Cells and Biomolecules, *Regen. Biomater.*, **2**, 31-45, 2015.
 76. Zhan F., Yan X., Li J., Sheng F., and Li B., Encapsulation of Tangeretin in PVA/PAA Crosslinking Electrospun Fibers by Emulsion-Electrospinning: Morphology Characterization, Slow-Release, and Antioxidant Activity Assessment, *Food Chem.*, **337**, 127763, 2021.
 77. Buzgo M., Mickova A., Rampichova M., and Doupanik M., Blend Electrospinning, Coaxial Electrospinning, and Emulsion Electrospinning Techniques, Core-Shell Nanostructures for Drug Delivery and Theranostics, Woodhead, 325-347, 2018.
 78. Manuel C.B.J., Jesús V.G.L., and Aracely S.M., Electrospinning for Drug Delivery Systems: Drug Incorporation Techniques, Electrospinning-Material, Techniques, and Biomedical Applications, **14**, 2016. DOI: 10.5772/65939
 79. Sun H., Xu Y., Zhou Y., Gao W., Zhao H., and Wang W., Preparation of Superhydrophobic Nanocomposite Fiber Membranes by Electrospinning Poly(vinylidene fluoride)/Silane Coupling Agent Modified SiO₂ Nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 13, 2017.
 80. Nikmaram N., Roohinejad S., Hashemi S., Koubaa M., Barba F.J., Abbaspourrad A., and Greiner R., Emulsion-Based Systems for Fabrication of Electrospun Nanofibers: Food, Pharmaceutical and Biomedical Applications, *RSC Adv.*, **7**, 28951-28964, 2017.
 81. An S., Lee M., Yarin A.L., and Yoon S.S., A Review on Corrosion-Protective Extrinsic Self-Healing: Comparison of Microcapsule-Based Systems and Those Based on Core-Shell Vascular Networks, *J. Chem. Eng.*, **344**, 206-220, 2018.
 82. Bahrani S., Mousavi S.M., Hashemi S.A., Lai C.W., and Chiang W.H., Self-Healable Core-Shell Nanofibers, Self-Healing Smart Materials and Allied Applications, in *Self-Healing Smart Materials and Allied Applications*, Wiley onlinelibrary, 181-202, 2021.
 83. Neisiany R.E., Khorasani S.N., Lee J.K.Y., and Ramakrishna S., Encapsulation of Epoxy and Amine Curing Agent in PAN Nanofibers by Coaxial Electrospinning for Self-Healing Purposes, *RSC Adv.*, **6**, 70056-70063, 2016.
 84. Duan G., Jin M., Wang F., Greiner A., Agarwal S., and Jiang S., Core Effect on Mechanical Properties of One Dimensional Electrospun Core-Sheath Composite Fibers, *Compos. Commun.*, **25**, 100773, 2021.
 85. Shields Y., De Belie N., Jefferson A., and Van Tittelboom K., A Review of Vascular Networks for Self-Healing Applications, *Smart Mater. Struct.*, **30**, 063001, 2021.
 86. Zulfi A., Hapidin D.A., Munir M.M., Iskandar F., and Khairurrijal Kh., The Synthesis of Nanofiber Membranes from Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Waste Using Electrospinning for Use as Air Filtration Media, *RSC Adv.*, **9**, 30741-30751, 2019.
 87. Liu Y., Liu X., Liu P., Chen X., and Yu D.-G., Electrospun Multiple-Chamber Nanostructure and Its Potential Self-Healing Applications, *Polymers*, **12**, 2413, 2020.
 88. Mirmohammad Sadeghi S.A., Borhani S., Zadhoush A., and Dinari M., Single Nozzle Electrospinning of Encapsulated Epoxy and Mercaptan in PAN for Self-Healing Application, *Polymer*, **186**, 122007, 2020.
 89. Ruan Sh., Wei Sh., Gong W., Li Zh., Gu J., and Shen Ch, Strengthening, Toughening, and Self-Healing for Carbon Fiber/

- Epoxy Composites Based on PPESK Electrospun Coaxial Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50063, 2020.
90. Vintila I.S., Ghitman J., Iovu H., Paraschiv A., Cucuruz A., Mihai D., and Popa I.F., A Microvascular System Self-Healing Approach on Polymeric Composite Materials, *Polymers*, **14**, 2798, 2022.
 91. Hassim M.T., Prabhakar M.N., and Song J.I., Design of Core-Shell Polylactic Acid (PLA) Electrospun Nanofibers as Potential Healing Carriers, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **173**, 107661, 2023.
 92. Stankiewicz A., Szczygieł I., and Szczygieł B., Self-Healing Coatings in Anti-Corrosion Applications, *J. Mater. Sci.*, **48**, 8041-8051, 2013.
 93. Shchukin D.G., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., and Möhwald H., Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 958-964, 2008.
 94. Udoh I.I., Shi H., Daniel E.F., Li J., Gu S., Liu F., and Han E.H., Active Anticorrosion and Self-Healing Coatings: A Review with Focus on Multi-Action Smart Coating Strategies, *J. Mater. Sci. Technol.*, **116**, 224-237, 2022.
 95. Wei H., Wang Y., Guo J., Shen N.Z., Jiang D., Zhang X., and Guo Z., Advanced Micro/Nanocapsules for Self-Healing Smart Anticorrosion Coatings, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 469-480, 2015.
 96. Navarchian A.H., Joulazadeh M., and Karimi F., Investigation of Corrosion Protection Performance of Epoxy Coatings Modified by Polyaniline/Clay Nanocomposites on Steel Surfaces, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 347-353, 2014.
 97. Alibakhshi E., Ramezanzadeh B., and Mahdavian M., Self-Healing Materials in Corrosion Protection, in *Self-Healing Smart Materials and Allied Applications*, Wiley Online Library, **247-296**, 2021.
 98. Honarvar Nazari M., Zhang Y., Mahmoodi A., Xu G., Yu J., Wu J., and Shi X., Nanocomposite Organic Coatings for Corrosion Protection of Metals: A Review of Recent Advances, *Prog. Org. Coat.*, **162**, 106573, 2022.
 99. Grigoriev D., Shchukina E., and Shchukin D.G., Nanocontainers for Self-Healing Coatings, *Adv. Mater. Interfaces*, **4**, 1600318, 2017.
 100. Yabuki A., Kanagaki M., Nishikawa Ch., Lee J.H., and Fathona I.W., Effective Release of Corrosion Inhibitor by Cellulose Nanofibers and Zeolite Particles in Self-Healing Coatings for Corrosion Protection, *Prog. Org. Coat.*, **154**, 106194, 2021.
 101. Borisova D., Akçakayran D., Schenderlein M., Möhwald H., and Shchukin D.G., Nanocontainer-Based Anticorrosive Coatings: Effect of the Container Size on the Self-Healing Performance, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3799-3812, 2013.
 102. Zehra S., Mobin M., and Aslam R., Nanocontainers: A Comprehensive Review on Their Application in the Stimuli-Responsive Smart Functional Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **176**, 107389, 2023.
 103. Wang Q., Wang W., Ji X., Hao X., Ma C., Hao W., and Chen S., Self-Healing Coatings Containing Core-Shell Nanofibers with pH-Responsive Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 3139-3152, 2021.
 104. Usman Ch.A., Recent Developments in Self-Healing Coatings for Corrosion Protection, in *Functional Nanomaterials and Nanotechnologies Applications for Energy and Environment*, Chapt. 4, Central West, Australia, 2018.
 105. Choi H., Kim K.Y., and Park J.M., Encapsulation of Aliphatic Amines into Nanoparticles for Self-Healing Corrosion Protection of Steel Sheets, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1316-1324, 2013.
 106. Dong Y., Li S., and Zhou Q., Self-Healing Capability of Inhibitor-Encapsulating Polyvinyl Alcohol/Polyvinylidene Fluoride Coaxial Nanofibers Loaded in Epoxy Resin Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **120**, 49-57, 2018.
 107. An S., Liou M., Song K.Y., Jo H.S., Lee M.W., Al-Deyab S.S., and Yoon S.S., Highly Flexible Transparent Self-Healing Composite Based on Electrospun Core-Shell Nanofibers Produced by Coaxial Electrospinning for Anti-corrosion and Electrical Insulation, *Nanoscale*, **7**, 42, 17778-17785, 2015.
 108. Lee M. W., Sett S., Yoon S.S., and Yarin A.L., Fatigue of Self-Healing Nanofiber-Based Composites: Static Test and Subcritical Crack Propagation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 18462-18470, 2016.
 109. Piao J., Wang W., Cao L., Qin X., Wang T., and Chen S., Self-Healing Performance and Long-Term Corrosive Resistance of Polyvinylidene Fluoride Nanofiber Alkyd Coating, *Compos. Commun.*, **36**, 101404, 2022.
 110. Wang L., Li S.N., and Fu J.J., Self-Healing Anti-Corrosion Coatings Based on Micron-Nano Containers with Different Structural Morphologies, *Prog. Org. Coat.*, **175**, 107381, 2023.
 111. Yimyai T., Crespy D., and Rohwerder M., Corrosion-Responsive Self-Healing Coatings, *Adv. Mater.*, 2300101, 2023.
 112. Ji X., Wang W., Zhao X., Wang L., Ma F., Wang Y., Duan J.,

- Poly(dimethyl siloxane) Anti-Corrosion Coating with Wide pH-Responsive and Self-healing Performance Based on Core-Shell Nanofiber Containers, *J. Mater. Sci. Technol.*, **101**, 128-145, 2022.
113. Cao L., Wang Q., Wang W., Li Q., and Chen Sh., Synthesis of Smart Nanofiber Coatings with Autonomous Self-Warning and Self-Healing Functions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 27168-27176, 2022.
114. Wang Q., Wang W., Ji X., Hao X., Ma Ch., Hao W., and Li X., Self-Healing Coatings Containing Core-Shell Nanofibers with pH Responsive Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 3139-3152, 2021.
115. Ji X., Ji W., Pourhashem S., Wang W., Duan J., and Hou B., (TiO₂/Ag nanoparticles)@(chitosan-polyvinyl alcohol) Core-Shell Nanofibers as Novel Anticorrosion and Antibacterial Improvers for Epoxy Coating Systems, *J. Polym. Res.*, **30**, 244, 2023.
116. Neisiany R.E., Lee J.K.Y., Khorasani S.N., and Ramakrishna S., Towards the Development of Self-Healing Carbon/Epoxy Composites with Improved Potential Provided by Efficient Encapsulation of Healing Agents in Core-Shell Nanofibers, *Polym. Test.*, **62**, 79-87, 2017.
117. Li J., Hu Y., Qiu H., Yang G., Zheng Sh., and Yang J., Coaxial Electrospun Fibres with Graphene Oxide/PAN Shells for Self-healing Waterborne Polyurethane Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **131**, 227-231, 2019.
118. Cao L., Wang W., Li Q., Feng C., Wang T., Qin X., and Chen S., Three-Dimensional Nanofibers Network Multifunctional Material for Photothermal Self-Healing Protective Coating, *J. Chem. Eng.*, **440**, 134943, 2022.
119. Yoshimoto N., Fathona I.W., and Yabuki A., Self-Healing Polymer Coating with Efficient Delivery for Alginates and Calcium Nitrite to Provide Corrosion Protection for Carbon Steel, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **662**, 130970, 2023.
120. Ubaid F., Radwan A.B., Naeem N., Shakoor R.A., Ahmad Z., Montemor M.F., and Soliman A., Multifunctional Self-Healing Polymeric Nanocomposite Coatings for Corrosion Inhibition of Steel, *Surf. Coat. Technol.*, **372**, 121-133, 2019.
121. Song L., Shi H., Han P., Ji X., and Cheng Q., Synthesis and Characterisation of an iron-Ion-Responsive Coating with Core-Shell Electrospun Fibres Containing a Chelation Agent, *Corros. Mater.*, **73**, 242-253, 2021.
122. Ji X., Ji W., Pourhashem S., Duan J., Wang W., and Hou B., Novel Superhydrophobic Core-Shell Fibers/Epoxy Coatings with Self-Healing Anti-Corrosion Properties in both Acidic and Alkaline Environments, *React. Funct. Polym.*, **187**, 105574, 2023.
123. Zhong F., He Y., Wang P., Chen C., and Wu Y., Novel pH-Responsive Self-Healing Anti-Corrosion Coating with High Barrier and Corrosion Inhibitor Loading Based on Reduced Graphene Oxide Loaded Zeolite Imidazole Framework, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **642**, 12864, 2022.
124. Ji X., Wang W., Zhao X., Zhang B., Chen S., Sun Y., and Hou B., Preparation and Properties of Self-Healing Anticorrosive Coating on Methyl Cellulose Core-Shell Fibers, *Mater. Lett.*, **290**, 129504, 2021.
125. Fu X., Du W., Dou H., Fan Y., Xu J., Tian L., and Ren L., Nanofiber composite coating with Self-Healing and Active Anticorrosive Performances, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 57880-57892, 2021.
126. Kondawar S.B., Sharma H.J., Giripunje S.M., and More P.S., Electrospun Nanofibers for Coating and Corrosion, in *Electrospun Nanofibers: Fabrication, Functionalisation and Applications*, Springer, 119-145, 2021.
127. Wu X. F., Zholobko O., Zhou Z., and Rahman A., Electrospun Nanofibers for Interfacial Toughening and Damage Self-Healing of Polymer Composites and Surface Coatings, In *Electrospun Polymers and Composites*, Woodhead, Elsevier, 315-359, 2021.
128. Zhang J. and Aiping Zhu A., Study on the Synthesis of PANI/CNT Nanocomposite and Its Anticorrosion Mechanism in Waterborne Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **159**, 106447, 2021.
129. Lee M.W., An S., Jo H.S., Yoon S.S., and Yarin A.L., Self-Healing Nanofiber-Reinforced Polymer Composites, 1, Tensile Testing and Recovery of Mechanical Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 19546-19554, 2015.
130. Malekkhouyan R., Neisiany R.E., Khorasani S.N., Das, O., Berto F., and Ramakrishna S., The Influence of Size and Healing Content on the Performance of Extrinsic Self-Nealing Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49964, 2021.
131. Lee M.W., An S., Lee C., Liou M., Yarin A.L. and Yoon S.S., Self-Healing Transparent Core-Shell Nanofiber Coatings for Anti-Corrosive Protection, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 7045-7053, 2014.
132. Yang M., Liu B., Xia J., Liu Y., Shi Z., and Lv X., Study

- on the Properties of a Novel Electrostatic Conductive and Anti-Corrosive Composite Coating Improved by Graphene Nanosheets, *Prog. Org. Coat.*, **136**, 105244, 2019.
133. Wen J., Tan X., Hu Y., Guo Q., and Hong X., Filtration and Electrochemical Disinfection Performance of PAN/PANI/AgNWs-CC Composite Nanofiber Membrane, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 6395-6403, 2017.
 134. Seidi F., Jouyandeh M., Taghizadeh M., Taghizadeh A., Vahabi H., Habibzadeh S., and Saeb M.R., Metal-Organic Framework (MOF)/Epoxy Coatings: A Review, *Materials*, **13**, 2881, 2020.
 135. Lisboa F.S., Neiva E.G., Bergamini M.F., Marcolino Junior L.H., and Zarbin A.J., Evaluation of Carbon Nanotubes/ Polyaniline Thin Films for Development of Electrochemical Sensors, *J. Braz. Chem. Soc.*, **31**, 1093-1100, 2020.
 136. Lou D., Younes H., Yang J., Jasthi B. K., Hong G., Hong H., and Hrabe R., Enhanced Electrical Conductivity of Anticorrosive Coatings by Functionalized Carbon Nanotubes: Effect of Hydrogen Bonding, *J. Nanotechnol.*, **33**, 155704, 2022.
 137. Kausar A., Polyacrylonitrile-Based Nanocomposite Fibers: A Review of Current Developments, *J. Plast. Film Sheeting*, **35**, 295-316, 2019.
 138. Long Y.Z., Li M.M., Gu C., Wan M., Duvail J.L., Liu Z., and Fan Z., Recent Advances in Synthesis, Physical Properties and Applications of Conducting Polymer Nanotubes and nanofibers, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1415-1442, 2011.
 139. Rui M. and Zhu A., The Synthesis and Corrosion Protection Mechanisms of PANI/CNT Nanocomposite Doped with Organic Phosphoric Acid, *Prog. Org. Coat.*, **153**, 106134, 2021.
 140. Wang Y., Preparation and Application of Polyaniline Nanofibers: An Overview, *Polym. Int.*, **67**, 650-669, 2018.
 141. Zhao Y., Zhang Z., Yu L., and Tang Q., Electrospinning of Polyaniline Microfibers for Anticorrosion Coatings: An Avenue of Enhancing Anticorrosion Behaviors, *Synth. Met.*, **212**, 84-90, 2016.
 142. Tian Z., Yu H., Wang L., Saleem M., Ren F., Ren P., and Huang L., Recent Progress in the Preparation of Polyaniline Nanostructures and Their Applications in Anticorrosive Coatings, *RSC Adv.*, **4**, 28195-28208, 2014.
 143. Chen C., He Y., Xiao G., Zhong F., Xie P., Li H., and He L., Co-modification of Epoxy Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes and Polyaniline on Graphene for Enhancing Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coating, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **614**, 126190, 2021.
 144. Yao Y., Sun H., Zhang Y., and Yin Z., Corrosion Protection of Epoxy Coatings Containing 2-Hydroxyphosphonocarboxylic Acid Doped Polyaniline Nanofibers, *Prog. Org. Coat.*, **139**, 105470, 2020.
 145. Vijayan P.P. and Al-Maadeed M., Self-Repairing Composites for Corrosion Protection: A Review on Recent Strategies and Evaluation Methods, *Materials*, **12**, 2754, 2019.
 146. Zulkifli F., Yusof M. S.M., Isa M.I.N., Yabuki A., and Nik W.W., Henna Leaves Extract as a Corrosion Inhibitor in Acrylic Resin Coating, *Prog. Org. Coat.*, **105**, 310-319, 2017.
 147. Akbarzadeh S., Ramezanzadeh M., Ramezanzadeh B., and Bahlakeh G., A Green Assisted Route for the Fabrication of a High-Efficiency Self-Healing Anti-corrosion Coating through Graphene Oxide nanoplatfrom Reduction by Tamarindus Indica Extract, *J. Hazard. Mater.*, **390**, 122147, 2020.
 148. Ataei Sh., Khorasani S.N., and Neisiany R.E., Biofriendly Vegetable Oil Healing Agents Used for Developing Self-Healing Coatings: A Review, *Prog. Org. Coat.*, **129**, 77-95, 2019.
 149. Nawaz M., Habib S., Khan A., Shakoor R.A., and Kahraman R., Cellulose Microfibers (CMFs) as a Smart Carrier for Autonomous Self-Healing in Epoxy Coatings, *New J. Chem.*, **44**, 5702-5710, 2020.
 150. Naga Kumar C., Prabhakar M.N., and Jung-il S., PVDF Green Nanofibers as Potential Carriers for Improving Self-Healing and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Prepregs, *Nanotechnol. Rev.*, **11**, 1890-1900, 2022.
 151. Khatri Z., Ahmed F., and Kim I.S., Green Electrospinning of Sustainable Nanofibers: A Sustainable Frontier for Next-Generation Materials, *Mehran Univ. Res. J. Eng. Tech. (JETR)*, **42**, 16-24, 2023.
 152. Song W., Zhao X., Jin Z., Fan L., Ji X., Deng J., and Duan J., Poly(vinyl alcohol) for Multi-Functionalized Corrosion Protection of Metals: A Review, *J. Clean. Prod.*, **394**, 136390, 2023.