

# Polimer ve Polimer Kompozit Yapılarda Kendi Kendine İyileşme Yöntemleri

Eslem Şahin<sup>1</sup>

Yalçın Boztoprak<sup>2</sup>

Murat Yazıcı<sup>3</sup>

## Özet

Yapısal uygulamalarda kullanılan polimerler ve polimer kompozitler, mekanik ve yapısal etkenlerin neden olduğu zorlamalara maruz kalır. Bu etkiler malzeme içerisinde mikro ve makro boyutlu çatlakların oluşmasına neden olur. Malzemenin kullanım süresini ve dayanımını önemli ölçüde etkileyen bu hasarları onarmak için biyolojik sistemlerle benzerlik gösteren kendi kendine iyileşen malzemeler geliştirilmiştir. Otonom ve otonom olmayan iyileşme mekanizmaları özellikle 2000'li yıllardan itibaren oldukça hızlı bir gelişme göstermiştir. Sektörde geniş bir kullanım alanına sahip olan termoset ve termoplastik malzemelerde de hem moleküler hem de yapısal yaklaşımlara yer verilmiştir. Bu çalışmada kendi kendine iyileşme mekanizmaları ve stratejileri açıklanmıştır.

## 1. Polimer Yapılarda Kendi Kendine İyileşme Yöntemleri

Doğadan esinlenen kendi kendini iyileştiren malzemeler (self healing), biyolojik iyileşme süreciyle benzerlik göstererek bilim ve mühendislik uygulamalarında önemli bir yere sahip olmuştur [1,2]. Akıllı ve fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi, bu uygulamaların geliştirilmesine de değer kazandırmıştır. Akıllı malzemeler, şekil hafızalı polimerler veya uyarlanabilir polimer yüzeyler gibi belirli uyarılara bağımsız olarak yanıt veren yapılardır [3]. Kendi kendini iyileştiren polimerler, dış etkenlere ihtiyaç duymadan küçük hasarları bağımsız olarak onarabilen başka bir akıllı malzeme sınıfıdır

1 Doktora Öğr., UMİMAG Lab., Bursa Uludağ Ü., kuzueslem@gmail.com, 0000-0002-0067-0931

2 Dr. Öğr. Üyesi, Marmara Ü., yboztoprak@marmara.edu.tr, 0000-0003-1714-7394

3 Prof. Dr., UMİMAG Lab. Bursa Uludağ Ü., myazici@uludag.edu.tr, 0000-0002-8720-7594

[4,5]. Kendi kendini iyileştiren polimer malzemeler ve yapısal kompozitler 1980'lere dayanan bir geçmişe sahiptir [6]. Bu malzemeler,



Şekil 1. Kendi kendine iyileşmenin anahtar kavramları [10].

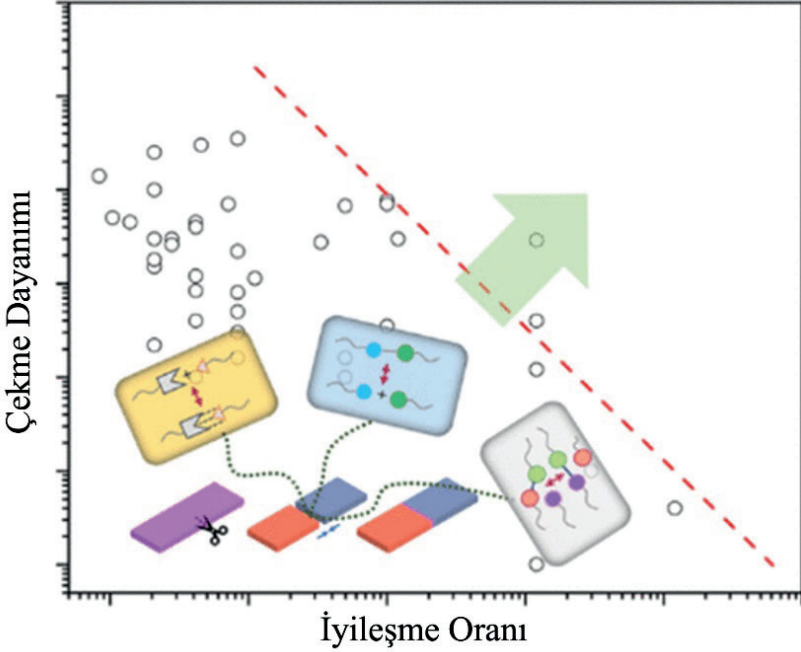
otomobiller, uçaklar, gemiler, uzay araçları gibi araçlarda, spor malzemelerinde, inşaat sektöründe, elektronik yapıları içeren çeşitli uygulamalarda kullanılır [7, 8, 9].

Birçok mühendislik malzemeleri, maruz kaldıkları yükler altında oluşan gerilme veya şekil değiştirmelerden kaynaklanan hasarlar nedeniyle kullanım süreleri kısalmakta ve mukavemetleri azalmaktadır. Bu doğrultuda yapılardaki deformasyon ve çatlakların oluşur oluşmaz kendiliğinden giderilmesini sağlayabilen, biyolojik yapılardan ilham alan malzemeler geliştirilmeye başlanmıştır.

Van der Zwagg, kendi kendine iyileşme yönteminin başarılı olmasını lokalizasyon, zamansallık ve hareketlilik olarak üç kavram ile açıklamıştır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla birlikte

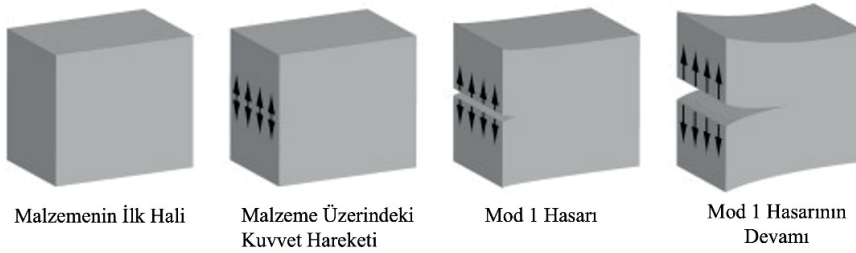
malzemelerin niteliklerinin de sınıflandırılmasıyla mekanizma olarak adlandırılan dördüncü bir kavram daha eklenmiştir (Şekil 1). Akıllı malzemeler, kimyasal reaksiyonlarla veya kimyasal olmayan etkilerle iyileşme özelliği gösterirler. Mikrokapsül, mikrovasküler ve içsel özellikler gibi çeşitli kavramlarla öne çıkmıştır [11,12,13].

Kendi kendine iyileşme mekanizmaları, çeşitli hidrojen bağlarından dinamik kovalent bağlara kadar farklı dinamik bağ türlerine sahip olan sistemlerle açıklanabilir. Farklı dinamik bağ türleriyle oluşturulan sistemler, hızlı kendi kendine iyileşme oranıyla birlikte yüksek tokluk özelliği göstermesiyle önemli sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Kendi kendini iyileştirme oranı ile malzemelerin mekanik modülü arasında açık bir denge ilişkisi vardır. Polimerlerin farklı tasarım yaklaşımlarıyla bu ilişki açıklanabilir [14].



Şekil 2. İyileşme oranıyla malzemelerin mekanik özellikleri arasındaki ilişki [14]

Polimerler ve kompozit sistemler mekanik, kimyasal, termal, radyasyon gibi birçok farklı nedenle hasara uğrayabilir. Hasar gören bu malzemeler, fonksiyonelliğini zamanla kaybeder. Bunun önüne geçmeyi sağlayan onarım yöntemleri hızlı ve etkili şekilde uygulanarak, oluşan hasarı minimuma indirir. Self healing malzemelere yönelik yaklaşımların birçoğu dış enerji, iyileştirici maddeler, çözücü veya plastikleştirici girdilerini gerektirir [15]. Farklı bileşenlerle gerçekleştirilen yöntemler, hasar moduna bağlı olarak seçilmelidir. Bir mod için geçerli olan yöntem, diğer bir hasar modu için işe yaramayabilir [16].

Şekil 3. *Malzemede görülen Mod-1 hasarı [17]*

Polimerik bir malzemenin iyileşmesi; kırılma tokluğu, gerilme mukavemeti, yüzey düzgünlüğü, moleküler ağırlık gibi özelliklerin yeniden kazanılması anlamına gelir. Bu malzemelerde iyileşen özelliklerin çeşitliliği nedeniyle, iyileşmenin kapsamını karşılaştırmak zor olabilir. Wool ve O'Connor [18], bir dizi özellik için polimerik sistemlerde iyileşme derecesini tanımlamak için temel bir yöntem önermiştir (Eşitlik 1-4). Bu yaklaşım, araştırmalarda yaygın olarak benimsenmiş olup farklı kendiliğinden iyileşen polimerik sistemlerin iyileşme verimliliğini (Eşitlik 5) tek bir özelliğe bağlı olmadan tespit etmek için kullanılmaktadır.

$$R(\sigma) = \frac{\sigma_{healed}}{\sigma_{initial}} \quad (1)$$

$$R(\varepsilon) = \frac{\varepsilon_{healed}}{\varepsilon_{initial}} \quad (2)$$

$$R(E) = \frac{E_{healed}}{E_{initial}} \quad (3)$$

$$R(I) = \frac{I_{healed}}{I_{initial}} \quad (4)$$

$$\text{İyileşme verimliliği} = 100 \times \frac{\text{Property value}_{healed}}{\text{Property value}_{initial}} \quad (5)$$

Burada R,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ , E ve I sırasıyla kırılma gerilmesi, kopma uzaması, kırılma enerjisi ve moleküler parametrelere ilişkin geri kazanım oranlarını ifade etmektedir [17].

## 2. Kendi Kendine İyileşen Malzemelerin Sınıflandırılması

Kendi kendine iyileşme vasfına sahip malzemeler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda iyileşme davranışları iki ana başlıkta değerlendirilebilir [10, 19, 20].



Şekil 4. Kendi Kendine İyileşen Malzemelerin Sınıflandırılması [21-22]

### 2.1. Otonom (Dışsal) İyileşme

Otonom iyileşme, kapsül [23–25] veya vasküler sistemler gibi harici iyileştirme bileşenlerinin matrise ilavesiyle gerçekleştirilir.

#### 2.1.1. Kapsülleme

Kendi kendini iyileştirme stratejisi üzerine birçok araştırma yapılmış olsa da en başarılı ve çok yönlü yaklaşımlardan biri, reaktif iyileştirici ajan içeren gömülü mikrokapsüllerin kullanımudur [26]. Kapsüllerin matris içerisine yerleştirilmesiyle uygulanan bu yöntem, içerisinde iyileştirici ajanların bulunduğu makro, mikro ve nano kapsül yapılarını içerir. Kapsül içerisinde bulunan iyileştirme ajanları, kapsülün kırılması ile çatlağın olduğu bölgeye sızar. Böylece o bölgede yama şeklinde bir yapı oluşturarak iyileşme sağlar [27]. Kapsül bazlı iyileştiriciler ilk olarak White ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [12]. Kapsülleme yöntemi; uygulama kolaylığı ve seri üretim potansiyeli sayesinde araştırmaların önemli konusu haline gelmiştir [28].

Bu yöntem malzemede iki bağımsız etki sağlar: Genel sertleşmeden kaynaklanan orjinal malzemenin kırılma tokluğunda artış ve orijinal malzemedeki çatlağı kendi kendine iyileştirme yeteneği.

Brown ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada epoksi matrise ilave edilen mikrokapsüllenmiş disiklopentadien (DCPD) iyileştirici ajan ve Grubbs' Ru katalizörü kullanılarak kendi kendini iyileştirebilen bir polimer kompozit üretilmiştir. Hem işlenmemiş hem de iyileşmiş kırılma tokluğu, epoksiye eklenen mikrokapsüllerin boyutuna ve konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlıdır. Saf epoksi yüksek kırılma tokluğu gösterir. Epoksi içerisine eklenen mikrokapsüller, kırılma tokluğunu %127'ye kadar artırmıştır [29].

Literatürde yapılan bir çalışmada matrise mikrokapsül eklenmesi, iyileşme verimliliğini arttırmıştır. Çalışmada iyileşme verimliliğini belirlemek için konik çift konsol giriş (TDCB) numunesinin kullanıldığı ve kırılma tokluğunda %70'e kadar iyileşme elde edildiği görülmektedir [29]. Sandviç yapılarda da kullanılan kapsül bazlı kendi kendini onaran sistemler mevcuttur. Özer ve ark. epoksi dolgulu makrokapsüller içeren sandviç yapı geliştirmiştir. Alüminyum (Al) petek sandviç yapısındaki hücrelerin içine doldurulan kapsüller, malzemenin iyileşme performansını artırmıştır. Statik ve dinamik testlerle malzemede oluşturulan çatlaklar, matris içerisindeki kapsüllerin kırılmasıyla doldurularak iyileşme sağlamıştır [24]. Özer ve arkadaşlarının geliştirdiği başka bir çalışmada ise kapsüllere iyileştirici ajan olarak köpüklenme oranı 17 kat olan poliüretan eklenmiştir. Penetrasyon testi ile lokal bölgede büyük bir delik açılarak hasarın otonom olarak iyileştiği gözlemlenmiştir [23].

### 2.1.2. Vasküler Sistem

İçi boş fiber, cam veya plastik boru kullanılarak bir polimer matris yoluyla oluşturulan gömülü sistemler vasküler yapılardır. İyileştirici ajanlar, vasküler ağ yapılarında depolanır ve matristeki kılcal itici güç yoluyla bir dağılım gösterir [30]. Vasküler iyileşme, iyileştirici maddenin içi boş elyaftan salınarak iç kusurları doldurması ve ardından yerinde sertleşmesiyle gerçekleşir.

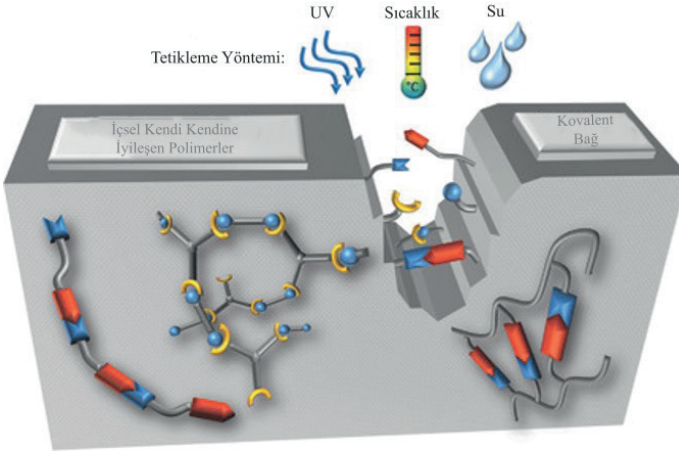
Dry ve Sottos [13], hasarı onarmak için içi boş liflerde depolanan iyileştirici kimyasalların serbest bırakılması kavramına öncülük etmiştir. Bu konsept ilk olarak çimento matrisi geçirgenliğini değiştirmek, çatlakları onarmak, korozyonu önlemek ve iyileştirici eylemler için sensörler olarak çimentolu malzemelere uygulanmıştır. Bu yaklaşım daha sonra polimerik malzemelere uygulanarak genişletilmiştir [9].

## 2.2. Otonom Olmayan (İçsel) İyileşme

Otonom olmayan kendi kendine iyileşme, malzemenin Diels-Alder (DA) reaksiyonları, sol-jel geçişleri (SG) veya moleküler reaksiyonlar gibi içsel faaliyetleri uyarmak için yalnızca çevresel koşulları değiştirerek iyileştirilebileceği anlamına gelir. [31] Harici bir girdi olmadan başlangıçtaki özellikleri tamamen yeniden kazanmaya yönelik gerçekleştirilen bu yöntem ile yeniden kullanılabilir polimerlerin oluşturulması önemli bir noktaya ulaşmıştır. İyileştirici ajan görevi gören matris fazında sıcaklık, ışık gibi koşullarla bağların tersinir olarak görev yapmasıyla hasarın onarımı gerçekleştirilir [28].

Otonom olmayan kendi kendine iyileşen polimerlerin geliştirilmesinde hidrojen bağı [32],  $\pi$ - $\pi$  istifleme [33], iyonik etkileşim [34, 35], metal-ligand etkileşimleri [36] dahil olmak üzere farklı kovalent olmayan etkileşimler kullanılmıştır. Bu sistemler, dinamik kovalent bağlı sistemlerle karşılaştırıldığında çevresel uyarılara karşı daha hassas ve duyarlı özellikler sergiler. Bu nedenle kendi kendine iyileşme mekanizmaları tasarlanırken kovalent olmayan etkileşimler tercih edilir. Otonom olmayan sistemler, 2011 yılında koordinasyon bağları üzerine yapılan ilk çalışmaların ardından günümüzde de hızlı bir şekilde gelişmeye devam etmektedir [37].

Malzemenin kendi kendini onarımı sırasında öne çıkan iki kritik olay bulunur. Bunlardan ilki hasar gören alanda veya çevresinde moleküler segmentlerin fiziksel akışı, diğeri ise mekanik hasarın ardından bağların yeniden bağlanmasıdır. Bu olaylar kinetik ve termodinamik arasındaki etkileşime bağlı olarak sürekli bir şekilde gerçekleşebilir. Zincir uçlarının difüzyonu ve sonrasında re-bonding'ler oluşabilir [38].



Şekil 5. Otonom olmayan kendi kendine iyileşme yönteminin şematik gösterimi [39]

Matris içerisinde oluşan mikro çatlaklar, yapıdaki hem fiber hem de matris özelliklerini etkileyebilir. Hasarın onarılmasını sağlayan polimerizasyonun başlatılmasını sağlayan ajanlar, mikro etki alanlarına temas ederek iyileşme gösterir.

Yukarıdaki bahsedilen yöntemler tersinir sistemler veya tersinir olmayan sistemler olarak gerçekleştirilir. Potansiyel bir avantaj sağlayan tersinir sistemler, malzemenin geri dönüşümüne izin verir. Bu durum tersinir sistemlerin araştırılmasında artan bir ilgiye dönüşmüştür [17].



### **3. Termoplastik ve Termoset Malzemelerde Kendi Kendine İyileşme Yöntemleri**

Mevcut kendi kendine iyileşen polimerler tarafından somutlaştırılan kavramlar; kaplamalar, elektronik, ulaşım ve enerji dahil olmak üzere endüstrilerin geniş bir kesitinde daha güvenli, daha uzun ömürlü, hataya dayanıklı ürünlere ve bileşenlere doğru yeni bir yol sunuyor.

Termosetlerden termoplastiklere ve elastomerlere kadar tüm polimer sınıfları kendi kendine iyileşme potansiyeline sahiptir. Termoplastik ve termoset malzemelerin kendi kendini iyileştirmesi için hem moleküler hem de yapısal yaklaşımların araştırıldığı, ancak araştırma ilgisinin son yıllarda termoset bazlı sistemlere kaydığı görülmektedir [17].

Polimer kompozit yapılarda amorf, yarı kristal, blok kopolimerler ve elyaf takviyeli yapılar üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Aynı polimerin iki parçası camsı geçiş ( $T_g$ ) sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta temas ettirildiğinde ara yüzeyin kademeli olarak kaybolduğu ve ara yüzey boyunca moleküler difüzyon nedeniyle çatlak iyileştikçe polimer-polimer ara yüzeyindeki mekanik mukavemetin arttığı keşfedilmiştir [16].

#### **3.1. Termoset Malzemelerdeki Uygulamalar**

Termosetlere dayalı kendi kendine iyileşen sistemlerde genel olarak moleküler, yapısal, mikrokapsülasyon ve mikrovasküler yaklaşım kullanılmaktadır [17]. Vasküler sistemler, tekli veya çoklu damar yapısı şeklinde matris içerisine yerleştirilerek elde edilir. Polimer mikrokapsüller ise aktif bir ajanın bir polimer kabuk yapısıyla çevrili bir çekirdek içerisine kapatılarak uygulandığı bir sistemdir. Çekirdek içerisinde yer alan ajanın kapsüllenmesi; iyileştiriciyi katı bir rezervuarda fiziksel olarak sınırladığı, matris ile reaktivitesini azalttığı ve kompozit işleme sırasında bozulmasını ve kaybını önlediği için avantajlı bir yöntemdir. Kapsül kabuğu, uygun bir uyarıcı tarafından aktif hale getirildiğinde matris içerisine dağılan iyileştirme ajanları tarafınsan otonom bir iyileşme göstermiş olur.

Yapısal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kendi kendine iyileşen termoset malzemeler, termal stabilitesi ve sert yapısıyla farklı onarım yaklaşımlarının izlenmesine yol açmıştır. Kendi kendine iyileşme yaklaşımı; hasarın niteliğine ve konumuna, kendi kendini onaran reçinenin türüne ve operasyonel ortamın etkisine bağlıdır [16].

Otonom iyileşmeye sahip termoset polimerlerin geliştirilmesi biyomalzemeler, doku mühendisliği, boya ve kaplama teknolojileri, elektronik ve robotik gibi çeşitli alanlara fayda sağlama potansiyeline sahip olduğundan önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [40].



### 3.2. Termoplastik Malzemelerdeki Uygulamalar

İyileştirici ajan olarak kullanılan termoplastik polimerler, gelişmiş kompozit yapılarda 2008'den beri kullanılmaktadır [41]. Kompozitlerde görülen mikro çatlakları iyileştirmek amacıyla geliştirilen bu yapılarda, iyileştirici ajanlar mikroçatlakların yüzeyine difüzyon işlemi yoluyla nüfuz eder. Bu bölgeyi kimyasal olarak bağlayıp hasar oluşturan kırılmaları iyileştirir. Tao ve arkadaşları [41] tarafından gerçekleştirilen ilk çalışmalarda dokuma cam kumaş takviyeli epoksi kompozit laminatlar kullanılmıştır. Kompozit matriste yer alan yeni bir onarım sisteminin çatlğa önceden dağılmasıyla hasarda büyük ölçüde iyileşme özelliği elde edilmiştir.

Termoplastik iyileştirme sistemleri genel olarak moleküler (termal ve çözücü moleküler interdifüzyon, tersinir bağ oluşumu, zincir uçlarının rekombinasyonu, foto kaynaklı iyileşme, yaşayan polimer) ve yapısal yöntemler olmak üzere iki metotla gerçekleştirilir [17].

Termoplastik iyileştirme sistemleri etkili bir yöntem olmasına rağmen, termoplastik malzemeyi eritmek için harici aktivasyonun gerekli olması bu yönüde sınırlama getirmektedir.

Termoplastik elastomerik bir sistem üzerine gerçekleştirilen çalışmalardan birinde, çok fazlı tasarım yöntemiyle sertlik ve kendi kendine iyileşme birleştirilebilmiştir. Termoplastik elastomerler, mikrofazın yumuşak kauçuk bir matrise gömülmüş camsı veya kristalin alanlardan oluşan blok veya fırça kopolimerleridir. Camsı bölgeler, fiziksel çapraz bağ görevi yaparak kauçuk elastikiyetini sağlar. Bu alanlar arasındaki yumuşak bölgeleri de kovalent bağlar oluşturur. Kovalent bağlar, klasik termoplastik elastomerlerde camsı geçiş ( $T_g$ ) veya erime sıcaklığının ( $T_m$ ) altındaki sıcaklıklarda kendi kendi iyileşmeyi engeller. Bu bölgelerdeki kovalent bağlantıları, supramoleküler yumuşak bir matrisle değiştirildiğinde kendi kendine iyileşen termoplastikler elde edilebilecektir. Tersinir hidrojen bağı bulunan matris kullanılarak tasarlanan çok fazlı supramoleküler tasarımıyla kendi kendine iyileşme özellikleri gözlemlenmiştir [15].

### 4. Sonuç

Kendi kendine iyileşebilen malzemeler, gelecekte her tür yapı ve ürünlerin daha uzun ömürlü ve daha güvenli olması açısından gelecek vaad etmektedir. Mevcut iyileşme mekanizmalarının etkinliklerinin artırılması için yeni bilimsel çalışmalara ihtiyaç bulunmaktadır. Bunların başlıcaları arasında aynı performansta mükerrer iyileşme yapabilen çözümler sayılabilir. Ayrıca endüstriyel uygulamalara dönük yapılması gereken pek çok yenilik ve iyileştirmelere ihtiyaç bulunmaktadır. Böylece özellikle uzay istasyonları,

uydular veya tamiri pek çok zorluk içeren deniz altı boru hatları ve araçları vb. gibi ekstrem uygulamalar açısından büyük bir potansiyel barındırmaktadır.

### **Teşekkür**

Bu çalışma Tübitak-Teydeb 1505 programı tarafından desteklenen 5220011 nolu proje kapsamında gerçekleşmiştir. Yazarlar, verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'na teşekkür etmektedir.

## Referanslar

- [1] L. Yuan, G. Liang, J. Q. Xie, L. Li, and J. Guo, "Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins," *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 15, pp. 5338–5349, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.05.051.
- [2] S. Wang and M. W. Urban, "Self-healing polymers," *Nature Reviews Materials*, vol. 5, no. 8. Nature Research, pp. 562–583, Aug. 01, 2020. doi: 10.1038/s41578-020-0202-4.
- [3] J. D. Rule, N. R. Sottos, and S. R. White, "Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 12, pp. 3520–3529, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.04.008.
- [4] K. R. Reddy, A. El-Zein, D. W. Airey, F. Alonso-Marroquin, P. Schubel, and A. Manalo, "Self-healing polymers: Synthesis methods and applications," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 23. Elsevier B.V., Jul. 01, 2020. doi: 10.1016/j.nanoso.2020.100500.
- [5] N. Wen *et al.*, "Recent advancements in self-healing materials: Mechanicals, performances and features," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 168. Elsevier B.V., Nov. 01, 2021. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105041.
- [6] K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, "Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers," 1981.
- [7] Y. Cheng, X. Xiao, K. Pan, and H. Pang, "Development and application of self-healing materials in smart batteries and supercapacitors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, p. 122565, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122565.
- [8] C. I. Idumah, "Recent advancements in self-healing polymers, polymer blends, and nanocomposites," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 29, no. 4, pp. 246–258, May 2021, doi: 10.1177/0967391120910882.
- [9] C. Naga Kumar, M. N. Prabhakar, and J. il Song, "Result of vascular tube design on the curative and mechanical performance of modified carbon fibers/hybrid resin self-healing composites," *Polym Compos*, vol. 41, no. 5, pp. 1913–1924, May 2020, doi: 10.1002/pc.25507.
- [10] S. Utrera-Barrios, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, and M. Hernández Santana, "Evolution of self-healing elastomers, from extrinsic to combined intrinsic mechanisms: A review," *Materials Horizons*, vol. 7, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 2882–2902, Nov. 01, 2020. doi: 10.1039/d0mh00535e.
- [11] J. A. Syrett, C. R. Becer, and D. M. Haddleton, "Self-healing and self-mendable polymers," *Polymer Chemistry*, vol. 1, no. 7. pp. 978–987, Sep. 2010. doi: 10.1039/c0py00104j.
- [12] S. R. White *et al.*, "Autonomic healing of polymer composites," *Nature*, vol. 409, no. 6822, pp. 794–797, Feb. 2001, doi: 10.1038/35057232.

- [13] C. M. Dry and N. R. Sottos, "Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials," in *Smart Structures and Materials 1993: Smart Materials*, SPIE, Jul. 1993, pp. 438–444. doi: 10.1117/12.148501.
- [14] B. Li, P.-F. Cao, T. Saito, and A. P. Sokolov, "Intrinsically Self-Healing Polymers: From Mechanistic Insight to Current Challenges," *Chem Rev*, vol. 123, no. 2, pp. 701–735, Jan. 2023, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00575.
- [15] Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, and Z. Guan, "Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers," *Nat Chem*, vol. 4, no. 6, pp. 467–472, Jun. 2012, doi: 10.1038/nchem.1314.
- [16] B. Aïssa, D. Therriault, E. Haddad, and W. Jamroz, "Self-healing materials systems: Overview of major approaches and recent developed technologies," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2012. 2012. doi: 10.1155/2012/854203.
- [17] D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, "Self-healing polymeric materials: A review of recent developments," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, no. 5, pp. 479–522, May 2008. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001.
- [18] R. P. Wool and K. M. O'Connor, "A theory crack healing in polymers," *J Appl Phys*, vol. 52, no. 10, pp. 5953–5963, Oct. 1981, doi: 10.1063/1.328526.
- [19] W. Wang, N. G. Moreau, Y. Yuan, P. R. Race, and W. Pang, "Towards machine learning approaches for predicting the self-healing efficiency of materials," *Comput Mater Sci*, vol. 168, pp. 180–187, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.commatsci.2019.05.050.
- [20] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, and U. S. Schubert, "Self-Healing Materials," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 47, pp. 5424–5430, Dec. 2010, doi: 10.1002/adma.201003036.
- [21] M. O. H. Cioffi, A. S. C. Bomfim, V. Ambrogi, and S. G. Advani, "A review on self-healing polymers and polymer composites for structural applications," *Polymer Composites*, vol. 43, no. 11. John Wiley and Sons Inc, pp. 7643–7668, Nov. 01, 2022. doi: 10.1002/pc.26887.
- [22] A. Azevedo do Nascimento, "Self-Healing Polymers and Composite Materials," in *Fiber-Reinforced Plastics*, M. A. Masuelli, Ed., IntechOpen, 2022. doi: 10.5772/intechopen.100908.
- [23] H. Özer, E. Kuzu, Ç. Özada, M. Ünal, H. Kasım, and M. Yazıcı, "A sandwich panel that autonomously repairs sudden large holes and defects for tankers and pipelines carrying hazardous matter," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, vol. 236, no. 10, pp. 2002–2016, Oct. 2022, doi: 10.1177/14644207221092581.

- [24] H. Özer, E. Kuzu, Ç. Özada, M. Ünal, and M. Yazıcı, “The self-healing sandwich panel: Production of epoxy based self-healing capsules, self-healable sandwich panel development, and experimental measurement of self-healing performance,” *Constr Build Mater*, vol. 310, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125303.
- [25] Ç. Özada, M. Ünal, E. Kuzu Şahin, H. Özer, A. R. Motorcu, and M. Yazıcı, “Development and characterization of self-healing microcapsules, and optimization of production parameters for microcapsule diameter and core content,” *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, vol. 18, no. 6, pp. 1049–1077, Nov. 2022, doi: 10.1108/MMMS-08-2022-0145.
- [26] A. Kontiza *et al.*, “Double cantilever beam test and micro-computed tomography as evaluation tools for self-healing of CFRPs loaded with DCPD microcapsules,” *Compos Struct*, vol. 279, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.114780.
- [27] Q. He, H. L. Dai, C. C. Cheng, and Z. Zhang, “Investigation on dynamic hygro-thermo-elastic response of cylindrical shells with a porous microcapsule coating,” *Compos Struct*, vol. 243, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.compstruct.2020.112146.
- [28] D. G. Bekas, K. Tzirka, D. Baltzis, and A. S. Paipetis, “Self-healing materials: A review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 87. Elsevier Ltd, pp. 92–119, Feb. 15, 2016. doi: 10.1016/j.compositesb.2015.09.057.
- [29] E. N. Brown, S. R. White, and N. R. Sottos, “Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite.”
- [30] H. Jin, C. L. Mangun, D. S. Stradley, J. S. Moore, N. R. Sottos, and S. R. White, “Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry,” *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 2, pp. 581–587, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2011.12.005.
- [31] Q. Li, C. Liu, J. Wen, Y. Wu, Y. Shan, and J. Liao, “The design, mechanism and biomedical application of self-healing hydrogels,” *Chinese Chemical Letters*, vol. 28, no. 9, pp. 1857–1874, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ccl.2017.05.007.
- [32] R. Araya-Hermosilla *et al.*, “Intrinsic self-healing thermoset through covalent and hydrogen bonding interactions,” *Eur Polym J*, vol. 81, pp. 186–197, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.06.004.
- [33] R. Ikura, J. Park, M. Osaki, H. Yamaguchi, A. Harada, and Y. Takashima, “Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks,” *NPG Asia Materials*, vol. 14, no. 1. Nature Research, Dec. 01, 2022. doi: 10.1038/s41427-021-00349-1.

- [34] Z. Gao, L. Kong, R. Jin, X. Liu, W. Hu, and G. Gao, "Mechanical, adhesive and self-healing ionic liquid hydrogels for electrolytes and flexible strain sensors," *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, no. 32, pp. 11119–11127, 2020, doi: 10.1039/D0TC01094D.
- [35] W. Zhang *et al.*, "Recent achievements in self-healing materials based on ionic liquids: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 55, no. 28. Springer, pp. 13543–13558, Oct. 01, 2020. doi: 10.1007/s10853-020-04981-0.
- [36] J. Pignanelli *et al.*, "Imine and metal–ligand dynamic bonds in soft polymers for autonomous self-healing capacitive-based pressure sensors," *Soft Matter*, vol. 15, no. 38, pp. 7654–7662, 2019, doi: 10.1039/C9SM01254K.
- [37] C. H. Li and J. L. Zuo, "Self-Healing Polymers Based on Coordination Bonds," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 27. Wiley-VCH Verlag, Jul. 01, 2020. doi: 10.1002/adma.201903762.
- [38] Y. Yang, X. Ding, and M. W. Urban, "Chemical and physical aspects of self-healing materials," *Prog Polym Sci*, vol. 49–50, pp. 34–59, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.06.001.
- [39] J. Dahlke, S. Zechel, M. D. Hager, and U. S. Schubert, "How to Design a Self-Healing Polymer: General Concepts of Dynamic Covalent Bonds and Their Application for Intrinsic Healable Materials," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 17. Wiley-VCH Verlag, Sep. 07, 2018. doi: 10.1002/admi.201800051.
- [40] A. P. Fugolin and C. S. Pfeifer, "Engineering a new generation of thermoset self-healing polymers based on intrinsic approaches," *JADA Foundational Science*, vol. 1, p. 100014, 2022, doi: 10.1016/j.jfscie.2022.100014.
- [41] T. Yin, M. Z. Rong, J. Wu, H. Chen, and M. Q. Zhang, "Healing of impact damage in woven glass fabric reinforced epoxy composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 39, no. 9, pp. 1479–1487, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.compositesa.2008.05.010.