

Development of a Sprayable All-Silicone Self-Healing Superhydrophobic Coating

Pooneh Kardar

Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color, Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12-09-2026

Accepted: 04-10-2026

Available online: 06-10-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2026.167882.1294

Keywords:

Superhydrophobic coating

Self-healing

Microcapsules

Silicone resin

Corrosion resistance

Icephobicity

ABSTRACT

In this study, a fluorine-free, silicone-based self-healing superhydrophobic coating was developed using a spray-coating method. The self-healing system was fabricated by dispersing two types of poly(melamine-urea-formaldehyde)-shelled microcapsules containing silanol-terminated silicone resin and dibutyltin dilaurate catalyst in the resin matrix. The average diameters of the silicone resin- and catalyst-containing microcapsules were 19 and 17 μm , respectively. The fabricated coating exhibited a water contact angle of 159° and a contact angle hysteresis of 3.9° . Incorporation of the microcapsules caused no appreciable change in the surface morphology or wettability of the coating. Microscopic observations confirmed substantial filling of the scratch after the release of the healing agents. Electrochemical impedance spectroscopy revealed maximum self-healing efficiencies of 95.74% relative to the coating without the self-healing system and 95.42% relative to the pristine sample. Moreover, despite a slight increase in ice adhesion to 18.1 ± 1.3 kPa, the healed coating retained satisfactory icephobic performance.

توسعه پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده تمام‌سیلیکونی قابل اعمال با افشانه

پونه کاردار

دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

چکیده

در این پژوهش، یک پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده و فاقد ترکیبات فلئوئوردار بر پایه سیلیکون طراحی و به روش پاششی تهیه شد. سامانه خودترمیمی با پراکنش دو نوع میکروکپسول دارای پوسته پلی (ملامین-اوره-فرمالدهید) شامل رزین سیلیکونی انتهایسیلانولی و کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات در بستر رزینی ایجاد شد. میکروکپسول‌های حاوی رزین سیلیکونی و کاتالیزور به‌ترتیب قطر متوسط ۱۹ و ۱۷ میکرومتر داشتند. پوشش تهیه‌شده، زاویه تماس آب ۱۵۹ درجه و هیسترسیس زاویه تماس ۳/۹ درجه نشان داد و افزودن میکروکپسول‌ها تغییر محسوسی در ساختار سطحی و رفتار ترشوندگی ایجاد نکرد. تصاویر میکروسکوپی، پرشدن قابل توجه خراش پس از آزادسازی عامل ترمیم‌کننده را تأیید کردند. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نیز بیشینه بازده خودترمیمی ۹۵/۷۴ درصد نسبت به پوشش فاقد سامانه خودترمیمی و ۹۵/۴۲ درصد نسبت به نمونه اولیه را نشان داد. افزون بر این، پوشش ترمیم‌شده با وجود افزایش جزئی چسبندگی یخ تا $18/1 \pm 1/3$ کیلوپاسکال، خاصیت یخ‌گریزی مناسبی را حفظ کرد.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۶/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۷/۱۲

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۷/۱۴

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2026.167882.1294

واژه‌های کلیدی:

پوشش فوق آب‌گریز

خودترمیمی

میکروکپسول

رزین سیلیکونی

مقاومت به خوردگی

یخ‌گریزی

۱- مقدمه

توسعه پوشش های حفاظتی چندعملکردی در دهه های اخیر به یکی از رویکردهای مؤثر برای افزایش دوام و عمر بهره برداری از سطوح و تجهیزات تبدیل شده است (۱). این پوشش ها افزون بر ایجاد یک سد فیزیکی در برابر عوامل مخرب محیطی، می توانند در مواجهه با محرک هایی نظیر رطوبت، یون های خورنده، تغییرات دما، تابش و آسیب های مکانیکی، عملکرد حفاظتی خود را تا حد امکان حفظ یا بازیابی کنند (۲-۶).

در میان پوشش های عملکردی، پوشش های فوق آب گریز^۱ به دلیل برخورداری از زاویه تماس زیاد با آب، پسماند^۲ زاویه تماس پایین و توانایی دفع قطرات آب، توجه گسترده ای را به خود جلب کرده اند. ویژگی هایی نظیر خودتمیزشوندگی، یخ گریزی و کاهش نفوذ آب و گونه های خورنده، این پوشش ها را به گزینه هایی جذاب برای کاربردهای حفاظتی تبدیل کرده است (۷-۹). با این حال، عملکرد این سامانه ها در شرایط واقعی می تواند تحت تأثیر آسیب های مکانیکی، از جمله خراش، ترک خوردگی، سایش و ضربه، قرار گیرد. ایجاد چنین آسیب هایی مسیرهای نفوذی جدیدی را برای آب، اکسیژن و یون های خورنده فراهم می کند و در نتیجه، مقاومت حفاظتی پوشش به طور محسوسی کاهش می یابد (۱۰).

در واقع، هنگامی که یک سطح فوق آب گریز دچار خراش عمیق شود و زیرلایه در تماس با محیط قرار گیرد، ناحیه آسیب دیده از نظر زبری سطحی و انرژی سطحی با بخش های سالم پوشش تفاوت پیدا می کند. این تغییر موجب برهم خوردن یکنواختی رفتار ترشوندگی سطح و تضعیف خاصیت فوق آب گریزی خواهد شد. بنابراین، صرف وجود یک ساختار آب گریز در سطح کافی نیست و پوشش باید بتواند پس از ایجاد آسیب، ناحیه معیوب را پر کرده، پیوستگی ساختاری خود را بازیابی کند و از دسترسی عوامل خورنده به زیرلایه جلوگیری نماید (۱۱).

الگوبرداری از سامانه های زیستی، مسیر توسعه مواد خودترمیم شونده^۳ را هموار کرده است. در موجودات زنده، آسیب به بافت ها معمولاً با مجموعه ای از پاسخ های سازمان یافته همراه است که در نهایت به بازسازی ساختار و بازیابی عملکرد منجر می شود. برای نمونه، پوست انسان پس از ایجاد زخم، از طریق فرایندهایی مانند پاسخ التهابی، تکثیر سلولی، تولید کلاژن و بازسازی بافت های پوششی^۴، روند ترمیم را آغاز می کند. الهام از چنین سازوکارهایی باعث شده است که توسعه مواد و پوشش هایی با قابلیت ترمیم خودکار آسیب های ایجاد شده، به یکی از حوزه های مهم در علم مواد

تبدیل شود (۱۲).

پیشرفت در طراحی مواد هوشمند، ساخت طیف گسترده ای از پوشش های خودترمیم شونده را امکان پذیر کرده است؛ پوشش هایی که می توانند پس از آسیب دیدگی، تمام یا بخشی از یکپارچگی ساختاری و عملکرد حفاظتی خود را بازگردانند (۱۵-۱۳).

این دسته از مواد در حوزه های مختلفی از جمله مهندسی زیست پزشکی، مهندسی بافت، کامپوزیت های پیشرفته و سامانه های محافظ در برابر خوردگی کاربرد یافته اند (۱۶-۱۹). در میان کاربردهای گوناگون، استفاده از سازوکار خودترمیمی در پوشش های حفاظتی اهمیت ویژه ای دارد؛ زیرا ترمیم به موقع آسیب های موضعی می تواند از گسترش خوردگی زیرلایه، تخریب تدریجی پوشش و افزایش هزینه های نگهداری جلوگیری کند (۲۱، ۲۰، ۱۶).

سامانه های خودترمیمی از نظر نحوه تأمین و آزادسازی عامل ترمیم کننده به دو گروه کلی ذاتی^۵ و بیرونی یا مخزن دار^۶ تقسیم می شوند. در سامانه های ذاتی، قابلیت ترمیم از وجود پیوندهای برگشت پذیر یا برهم کنش های دینامیکی در ساختار خود پلیمر ناشی می شود (۲۲). در مقابل، در سامانه های بیرونی، عامل ترمیم کننده در مخازنی مجزا، مانند میکروکپسول ها، شبکه های آوندی یا قطرات جدا شده فازی، ذخیره می شود و در زمان ایجاد آسیب آزاد می گردد (۲۳). در میان روش های مختلف، سامانه های مبتنی بر مخزن ذخیره عامل ترمیم کننده همچنان از رایج ترین راهبردها برای ایجاد خاصیت خودترمیمی در کامپوزیت ها و پوشش ها محسوب می شوند (۲۶-۲۴). سامانه های مبتنی بر میکروکپسول^۷ بر این اصل استوارند که در اثر ایجاد ترک یا خراش در پوشش، پوسته کپسول های قرار گرفته در مسیر آسیب شکسته می شود و ماده محصور شده در هسته کپسول به ناحیه معیوب نفوذ می کند. پس از آزادسازی عامل ترمیم کننده، واکنش آن با یک کاتالیزور، عامل پخت یا اجزای فعال موجود در بستر، منجر به تشکیل ماده ای جدید در فضای ایجاد شده و ترمیم نسبی یا کامل آسیب می شود (۲۷). از مهم ترین مزیت های این روش آن است که کپسول های حاوی ماده فعال را می توان در انواع گوناگون بسترهای پلیمری و پوشش های حفاظتی پراکنده کرد؛ در عین حال، آزادسازی محتویات کپسول تنها پس از وقوع آسیب مکانیکی انجام می شود (۲۹، ۲۸).

براساس نحوه قرارگیری عامل ترمیم کننده و کاتالیزور، سامانه های خودترمیمی مخزن دار را می توان به پنج گروه اصلی سامانه های تک کپسولی، سامانه های دو کپسولی، کپسول همراه با کاتالیزور پراکنده، قطرات جدا شده فازی همراه با کپسول ها و کپسول های همه منظوره تقسیم کرد (۳۱-۲۹).

1. Superhydrophobic coatings
2. Hysteresis
3. Self-healing materials
4. Epithelial tissue

5. Intrinsic
6. Extrinsic
7. Microcapsule-based Self-healing Systems

با وجود کارایی قابل توجه برخی از سامانه‌های گزارش‌شده، استفاده از ترکیبات فلئوئوردار می‌تواند از دیدگاه زیست‌محیطی و ملاحظات ایمنی، محدودیت‌هایی ایجاد کند. از این‌رو، توسعه پوشش‌های فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده فاقد فلئوئور، با قابلیت اعمال ساده و سازگاری شیمیایی میان اجزای سامانه ترمیم و بستر پوشش، اهمیت زیادی دارد (۳۶، ۳۷).

علاوه بر پوشش‌های خودترمیم‌شونده، توسعه پوشش‌های فوق آب‌گریز شفاف و یخ‌گریز نیز مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، پوشش‌های شفاف فاقد فلئوئور بر پایه نانوذرات سیلیکا و سامانه‌های سیلیکونی، به دلیل برخورداری از عبور نور بالا و چسبندگی یخ پایین، برای کاربردهایی مانند پنجره‌ها، حسگرها و سطوح اپتیکی پیشنهاد شده‌اند (۳۸، ۳۹). با این حال، در این دسته از پوشش‌ها، تمرکز اصلی معمولاً بر شفافیت، دفع آب و کاهش چسبندگی یخ بوده و سازوکار فعال خودترمیمی برای پرکردن آسیب‌های مکانیکی و بازیابی عملکرد ضدخوردگی به‌طور هم‌زمان ارزیابی نشده است. در مقابل، پژوهش حاضر با هدف حفاظت از زیرلایه‌های فلزی طراحی شده است؛ بنابراین، شفافیت نوری هدف اصلی آن نیست. نوآوری این پژوهش در استفاده از سامانه دوکپسولی تمام‌سیلیکونی سازگار با بستر پوشش، قابلیت اعمال به روش پاششی، ارزیابی پرشدن خراش با SEM، بررسی کمی بازیابی حفاظت ضدخوردگی با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۵ (EIS) و ارزیابی حفظ یخ‌گریزی پس از ترمیم نهفته است.

در پژوهش حاضر، یک پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده بر پایه سیلیکون طراحی شد که در آن از میکروکپسول‌های حاوی رزین سیلیکونی و کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات^۶ استفاده شده است. پوسته میکروکپسول‌ها از پلی (ملامین-اوره-فرمالدهید)^۷ تشکیل شد. سامانه طراحی‌شده از نظر ساختار شیمیایی با پوشش فوق آب‌گریز سیلیکونی سازگار است. عامل ترمیم‌کننده آزادشده، یعنی PDMS، ذاتاً آب‌گریز است؛ بنابراین، حضور آن در محل آسیب نباید موجب افت قابل توجه خاصیت آب‌گریزی پوشش شود. از سوی دیگر، گروه‌های اتوکسی آزاد موجود در متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان^۸ (MTES) می‌توانند در حضور کاتالیزور دی‌بوتیل‌دی‌لورات (DBTL) با گروه‌های سیلانولی PDMS وارد واکنش پلی‌تراکمی^۹ شوند (۴۰، ۴۱). با توجه به وجود گروه‌های سیلانولی در عامل ترمیم‌کننده و گروه‌های اتوکسی در ساختار MTES، و با در نظر گرفتن نقش کاتالیزوری DBTL، احتمال تشکیل پیوندهای سیلوکسانی در ناحیه

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی بر تلفیق خاصیت فوق آب‌گریز و خودترمیمی متمرکز شده‌اند. برای مثال، کین و همکارانش (۲۷) یک کامپوزیت رسانای فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده طراحی کردند که پس از آسیب شدید، با اعمال ولتاژ مستقیم ۱۰ ولت به مدت یک دقیقه، قابلیت اتصال مجدد و بازیابی ساختار را نشان داد. در این سامانه، از ترکیبی شامل کلرید آهن (FeCl_3)، کربن سیاه استیلنی و اسید گالیک اصلاح‌شده با پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان^۱ (PDMS) استفاده شد. اصلاح نهایی سطح با نانوذرات پرفلئوئوروسیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (PFDS)، سطحی با زاویه تماس آب حدود ۱۵۹ درجه و پسماند زاویه تماس ۳،۹ درجه ایجاد کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) نیز نشان دادند که قطعات جداشده کامپوزیت، پس از اعمال ولتاژ، مجدداً به یکدیگر متصل شده و پیوستگی ساختاری خود را تا حد زیادی بازیابی می‌کنند.

در پژوهشی دیگر، زو و همکارانش (۳۲) پوششی چندعملکردی بر پایه پلی‌یورتان آب‌پایه توسعه دادند که به دما پاسخ می‌داد و از قابلیت خودترمیمی برخوردار بود. آن‌ها میکروکپسول‌های چندبخشی را از طریق پلیمرشدن امولسیون پیکرینگ^۳ و با بهره‌گیری از مواد تغییر فاز^۴ (PCM) و نانوکپسول‌های دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به‌عنوان پایدارکننده امولسیون سنتز کردند. پوشش حاصل، علاوه بر عایق حرارتی، خاصیت ضدبازتاب و فوق آب‌گریزی، دو مسیر ترمیمی مجزا شامل ترمیم ذاتی ناشی از ساختار پلی‌یورتان آب‌پایه و ترمیم سطحی ناشی از آزادسازی ترکیبات آب‌گریز و فلئوئوردار از میکروکپسول‌ها داشت.

در سال‌های اخیر، توسعه پوشش‌های فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده و فاقد فلئوئور مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، لی و همکارانش یک پوشش کاملاً آب‌پایه، فاقد فلئوئور و قابل اعمال به روش پاششی بر پایه پلی‌یورتان و نانوذرات سیلیکا اصلاح‌شده با پلی‌سیلوکسان تهیه کردند که علاوه بر خودترمیمی ناشی از مهاجرت عامل آب‌گریز، عملکرد ضدیخ مناسبی نیز نشان داد (۳۳).

الله‌دینی و همکارانش نیز یک پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده مبتنی بر میکروکپسول را با قابلیت ترمیم در دمای محیط گزارش کردند که حداکثر بازده خودترمیمی آن در مقایسه با پوشش شاهد حدود ۹۰ درصد بود (۳۴). همچنین، وی و همکارانش یک پوشش الکتروحرارتی فوق آب‌گریز و فاقد فلئوئور را بر روی آلیاژ منیزیم توسعه دادند که به‌طور هم‌زمان قابلیت خودترمیمی درجا، یخ‌گریزی و حفاظت در برابر خوردگی را ارائه کرد (۳۵).

5. Electrochemical Impedance Spectroscopy
6. Dibutyltin Dilaurate
7. Poly(melamine-urea-formaldehyde)
8. Methyltriethoxysilane
9. Polycondensation

1. Polydimethylsiloxane
2. Scanning electron microscopy
3. Pickering emulsion polymerization
4. Phase change materials

۲-۲- سنتز میکروکپسول‌ها

دو نوع میکروکپسول، شامل میکروکپسول‌های حاوی رزین سیلیکونی انتهاسیلانولی و میکروکپسول‌های حاوی کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات، با پوسته پلی‌(ملامین-اوره-فرمالدهید) سنتز شدند. مراحل کلی تهیه میکروکپسول‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

برای تهیه میکروکپسول‌های حاوی DMS-S12، ابتدا ۰/۵۳ گرم پلی‌(اتیلن-آلت-مالئیک انیدرید) (EMA) و ۰/۱۲ گرم سدیم دودسیل‌بنزن‌سولفونات (SDBS) در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شدند. سپس ۱۲ گرم DMS-S12 به فاز آبی افزوده شد و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه با هموژنایزر امولسیون‌سازی شد. در ادامه، ۴ گرم اوره، ۱۴/۳ گرم محلول فرمالدهید ۳۷ درصد، ۰/۷ گرم ملامین و ۰/۲ گرم گرم رزورسینول به امولسیون اضافه شدند. پس از افزودن ۰/۲ گرم آمونیوم کلرید، pH مخلوط در حدود ۳ تنظیم شد. دمای سامانه با همزن مکانیکی با سرعت تقریبی ۳۵۰ دور بر دقیقه، به حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و واکنش پلیمرشدن درجا به مدت ۳ ساعت در این شرایط ادامه یافت.

میکروکپسول‌های حاوی DBTL نیز با ترتیب مراحل مشابه تهیه شدند. پس از پایان واکنش، مخلوط تا دمای محیط سرد شد. میکروکپسول‌ها با صاف‌کردن در خلأ، جداسازی و به‌ترتیب با آب دیونیزه و اتانول شست‌وشو داده شدند. محصول به مدت ۲۴ ساعت در هوای محیط و سپس در خلأ در دمای محیط خشک شد.

آسیب‌دیده وجود دارد. این سازوکار به‌عنوان یک تفسیر پیشنهادی برای توضیح پرشدن خراش و بازیابی نسبی عملکرد حفاظتی پوشش مطرح می‌شود؛ با این حال، تأیید مستقیم آن به کمک روش‌های شیمیایی موضعی با تفکیک مکانی بالا نیاز دارد. در نتیجه، انتظار می‌رود یکپارچگی ساختاری ناحیه خراش‌خورده و دوام اتصال در آن بهبود یابد (۴۳-۴۲).

در این پژوهش، عملکرد خودترمیمی پوشش از دو دیدگاه بررسی شد. نخست، تغییرات ظاهری و پرشدن خراش‌های ایجادشده با استفاده از تصویربرداری SEM ارزیابی گردید. دوم، توانایی پوشش در بازیابی مقاومت در برابر خوردگی، از طریق EIS در محیط حاوی کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر این، به دلیل اهمیت کاربرد پوشش‌های فوق آب‌گریز در محیط‌های سرد، اثر فرایند ترمیم بر خاصیت یخ‌گریزی و استحکام چسبندگی یخ نیز ارزیابی شد.

۲- بخش تجربی

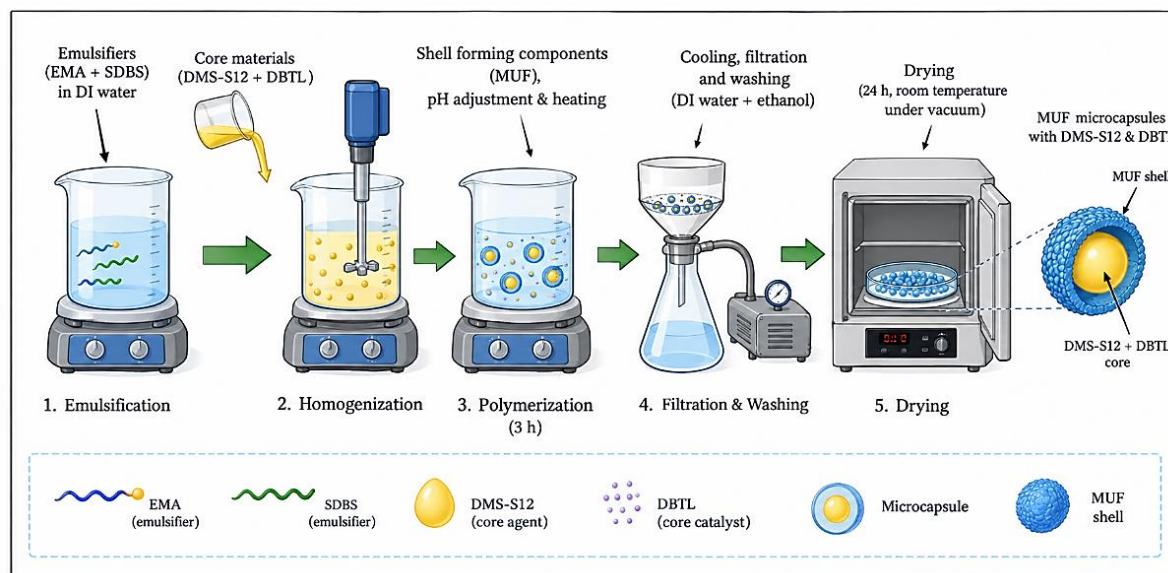
۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده و نقش هر یک از آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. فرایندهای پلیمرشدن درجا در یک راکتور دوجداره انجام شد. به‌منظور حفظ دمای ثابت در طول فرایند پلیمرشدن، از یک حمام آب در گردش استفاده گردید. همچنین، برای ایجاد توزیع یکنواخت و ریز میکروکپسول‌ها و اختلاط مناسب امولسیون، از هموژنایزر و همزن مکانیکی دیجیتال استفاده شد.

جدول ۱: مواد مورد استفاده در ساخت میکروکپسول‌های خودترمیم‌شونده و پوشش فوق آب‌گریز.

Table 1: Materials used for the preparation of self-healing microcapsules and the superhydrophobic coating.

Role of material	Material	Company
Core healing agent	Silanol terminated polydimethylsiloxane	Sigma Aldrich
Core catalyst	Dibutyltin dilaurate (DBLT)	Sigma Aldrich
Shell forming components	Urea Formaldehyde (37 % solution) Melamine 99 % Resorcinol 99 %	Merck
Electrolyte	Ammonium chloride 98%	Merck
Emulsifiers	Poly (ethylene-alt-maleic anhydride) (EMA) Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)	Sigma Aldrich Sigma Aldrich
Matrix	SILIKOPHEN AC1000	Evonik Co.
Catalyst	Tetra-n-butyl titanate	Sigma
Nanoparticles	AEROSIL R812S	Evonik Co.
Crosslinking agent	Methyltriethoxysilane	Sigma
Solvent	Ethanol	Sigma Aldrich



شکل ۱: مراحل سنتز میکروکپسول‌های حاوی DMS-S12 و DBTL با پوسته میکروکپسول‌های پلی (ملامین-اوره-فرمالدهید).

Figure 1: Synthesis steps for microcapsules containing DMS-S12 and DBTL with poly(melamine-urea-formaldehyde) shells.

است (۴۴، ۴۵).

کنترل اندازه میکروکپسول‌ها اهمیت زیادی دارد؛ زیرا ذرات بسیار بزرگ ممکن است باعث کاهش یکنواختی پوشش، ایجاد ناهم‌واری‌های نامطلوب و تضعیف خواص مکانیکی لایه شوند (۴۷، ۴۶). در مقابل، میکروکپسول‌های کوچک‌تر می‌توانند به‌صورت یکنواخت‌تر در بستر رزینی پراکنده شوند و پس از ایجاد آسیب، عامل ترمیم‌کننده را با کارایی بیشتری در محل خراش یا ریز ترک آزاد کنند (۴۸).

۲-۳- تهیه پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده

برای تهیه پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده، میکروکپسول‌های حاوی رزین سیلیکونی و میکروکپسول‌های حاوی کاتالیزور در مخلوطی از بوتیل استات و رزین سیلیکونی پراکنده شدند. نسبت وزنی میکروکپسول‌های حاوی رزین سیلیکونی، میکروکپسول‌های حاوی کاتالیزور و رزین به‌ترتیب برابر با ۱۰۰:۱۰:۱ در نظر گرفته شد. پراکنش میکروکپسول‌ها با استفاده از همزن مکانیکی انجام شد تا مخلوطی یکنواخت حاصل شود.

پس از پراکنش مناسب میکروکپسول‌ها، تترا-ان-بوتیل تیتانات به‌عنوان کاتالیزور به مخلوط افزوده شد. سپس، مخلوط به مدت ۴ دقیقه هم زده شد تا کاتالیزور به‌طور یکنواخت در سامانه توزیع شود. پوشش پایه حاوی میکروکپسول‌ها به روش پاششی^۱ بر روی

تشکیل میکروکپسول‌ها را می‌توان در دو مرحله اصلی توصیف کرد. در مرحله نخست، هم‌ژنایز ماده هسته را به‌صورت قطرات ریز در فاز آبی پراکنده می‌کند و امولسیون‌کننده‌های EMA و SDBS به پایداری قطرات و کاهش به‌هم‌پیوستن آن‌ها کمک می‌کنند. در مرحله دوم، اوره و ملامین با فرمالدهید واکنش می‌دهند و گونه‌های اولیه محلول در آب تشکیل می‌شوند. با پیشرفت واکنش‌های تراکمی در محیط اسیدی و در دمای واکنش، مواد پلیمری تشکیل شده در اطراف قطرات هسته تجمع می‌یابند و پوسته میکروکپسول‌ها از پلی (ملامین-اوره-فرمالدهید) به‌تدریج تشکیل و مستحکم می‌شود. در این سامانه، اوره و ملامین اجزای سازنده شبکه پوسته هستند و فرمالدهید در تشکیل گونه‌های واسط و اتصال میان آن‌ها نقش دارد. رزورسینول نیز می‌تواند در واکنش‌های مربوط به تشکیل پوسته مشارکت کند؛ با این حال، نقش دقیق آن در پوسته‌های تهیه‌شده در این پژوهش به‌طور مستقل بررسی نشده است (۴۴).

اندازه نهایی میکروکپسول‌ها تنها به واکنش تشکیل پوسته وابسته نیست؛ اندازه اولیه قطرات در مرحله امولسیون‌سازی، پایداری امولسیون و میزان رشد و رسوب مواد پوسته نیز بر آن اثر می‌گذارند. بنابراین، زمان و شدت امولسیون‌سازی، سرعت هم‌زدن، pH، دما و نسبت خوراک هسته به مواد تشکیل‌دهنده پوسته از عوامل مؤثر بر توزیع اندازه و ریخت کپسول‌ها به‌شمار می‌روند. در پژوهش حاضر، این عوامل به‌صورت مستقل بهینه‌سازی نشدند و توزیع اندازه گزارش‌شده به کپسول‌های حاصل از شرایط سنتز به‌کاررفته مربوط

1. Spray

- SHP-Bare: پوشش فوق آب‌گریز فاقد میکروکپسول‌های خودترمیم‌شونده.
- Pristine: رزین سیلیکونی پخت‌شده بدون افزودن نانوذرات سیلیکا و میکروکپسول‌های خودترمیم‌شونده.

۴-۲- مشخصه‌یابی

۴-۲-۱- مشخصه‌یابی میکروکپسول‌ها

ریخت میکروکپسول‌های سنتز شده با استفاده از SEM بررسی شد. توزیع اندازه میکروکپسول‌ها نیز با اندازه‌گیری قطر ذرات در تصاویر میکروسکوپی و با استفاده از نرم‌افزار ImageJ تعیین گردید.

۴-۲-۲- مشخصه‌یابی سطح پوشش

پوشش‌ها بر روی زیرلایه‌های فولاد زنگ‌نزن اعمال شدند و ضخامت آن‌ها با ضخامت‌سنج پوشش اندازه‌گیری شد. زاویه تماس آب به روش قطره ساکن تعیین گردید. برای ارزیابی ویژگی‌های سطحی پوشش، شامل ریخت، زاویه تماس آب، پسماند زاویه تماس، زاویه لغزش و رفتار خودتمیزشوندگی، از زیرلایه فولاد زنگ‌نزن استفاده شد. انتخاب این زیرلایه با هدف بررسی رفتار سطحی لایه فوق آب‌گریز در شرایط پایدار و بدون تداخل واکنش‌های خوردگی انجام گرفت.

زیرلایه‌های موردنظر اعمال شد. نمونه‌های پوشش‌ده شده سپس در خشک‌کن قرار گرفتند تا فرایند پخت لایه پایه انجام شود.

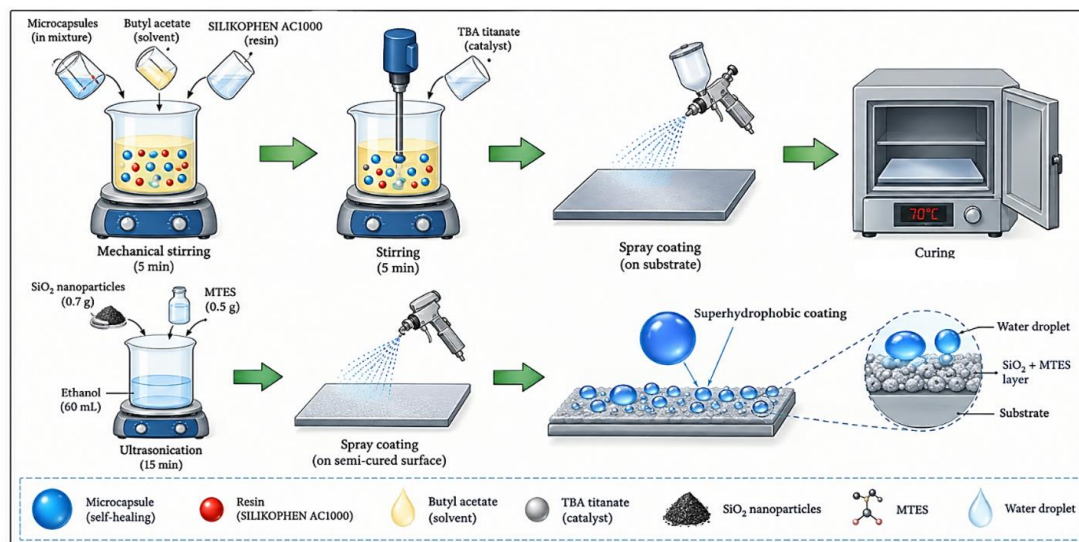
برای ایجاد لایه رویی فوق آب‌گریز، ۰/۷۵ گرم نانوذرات سیلیکا دودی و ۰/۵۲ گرم متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان در ۶۰ میلی‌لیتر اتانل پراکنده شدند. سوسپانسیون تهیه شده به مدت ۱۵ دقیقه به کمک پروب فراصوت همگن شد تا پراکنش مناسبی از نانوذرات در محیط الکلی ایجاد شود. سپس، سوسپانسیون حاصل بر روی سطح لایه پایه نیمه‌پخت‌شده با افشانه پوشش داده شد.

لایه نهایی متشکل از نانوذرات سیلیکا و متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان، زبری مناسب و انرژی سطحی پایین لازم برای ایجاد خاصیت فوق آب‌گریز را فراهم می‌کند. در این ساختار، میکروکپسول‌ها عمدتاً در لایه زیرین رزینی قرار دارند؛ از این‌رو، حضور آن‌ها تأثیر محسوسی بر ریخت لایه سطحی و رفتار ترشوندگی پوشش ندارد. با ایجاد خراش یا ریزترک، میکروکپسول‌های واقع در مسیر آسیب شکسته می‌شوند و رزین سیلیکونی و کاتالیزور آزاد شده در ناحیه آسیب‌دیده با یکدیگر واکنش می‌دهند. در نتیجه، فضای ایجاد شده در پوشش به تدریج پر شده و یکپارچگی ساختاری ناحیه آسیب‌دیده تا حدی بازیابی می‌شود.

شمایی از فرایند تهیه پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده در شکل ۲ ارائه شده است. نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش مطابق کدهای زیر نام‌گذاری شدند:

- SHP-Self-Healing: پوشش فوق آب‌گریز حاوی سامانه خودترمیمی مبتنی بر میکروکپسول‌های حاوی رزین سیلیکونی و کاتالیزور.

1. Ultrasonic probe



شکل ۲: شمایی از فرایند ساخت پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده.

Figure 2: Schematic illustration of the fabrication process of the self-healing superhydrophobic coating.

نمونه فولاد کربنی پوشش‌داده‌شده با مساحت مؤثر ۱ سانتی‌متر مربع به‌عنوان الکتروود کاری، میله گرافیتی به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/نقره‌کلرید اشباع به‌عنوان الکتروود مرجع به کار رفتند.

آزمون‌ها در شرایط پتانسیل مدار باز انجام شدند. نشانک^۱ اغتشاشی با دامنه ± 10 میلی‌ولت در بازه بسامد ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰ کیلوهرتز اعمال شد. هر آزمون EIS برای هر نوع نمونه و در هر زمان غوطه‌وری، حداقل روی سه نمونه مستقل انجام شد. نتایج به‌صورت میانگین ۱۲-۳ درصد انحراف معیار گزارش شدند.

آزمون‌های EIS بر روی فولاد کربنی پوشش‌داده‌شده انجام شدند. فولاد کربنی، به دلیل حساسیت بیشتر به نفوذ الکتروولیت و فرایند خوردگی در محیط کلریدی، به‌عنوان زیرلایه مناسب‌تری برای ارزیابی عملکرد سدکنندگی پوشش و میزان بازیابی حفاظت خوردگی پس از ایجاد خراش انتخاب شد. تمام پوشش‌ها بر روی هر دو نوع زیرلایه با فرمول‌بندی، روش پاششی، شرایط پخت و ضخامت یکسان تهیه شدند.

۲-۴-۴-۲- ارزیابی خاصیت یخ‌گریزی

استحکام چسبندگی یخ با آزمون جدایش فشاری^۲ در اتاقک سرد و در دمای ۱۰- درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد. ابتدا، یک قالب استوانه‌ای پلاستیکی نازک با قطر ۱/۴ سانتی‌متر روی سطح نمونه قرار گرفت و با آب دیونیزه پر شد. نمونه‌ها به مدت ۲۸ ساعت در اتاقک سرد نگهداری شدند تا استوانه یخی تشکیل شود.

سپس، نیروی برشی لازم برای جداشدن یخ از سطح با استفاده از نیروسنج و سامانه کنترل رایانه‌ای اندازه‌گیری شد. تنش چسبندگی یخ از تقسیم نیروی جدایش بر مساحت تماس میان یخ و پوشش محاسبه گردید. این آزمون برای نمونه‌های سالم و نیز نمونه‌های خراش‌خورده و ترمیم‌شده انجام شد تا اثر فرایند ترمیم بر خاصیت یخ‌گریزی پوشش بررسی شود.

۳- نتایج و بحث

۲-۴-۴-۱- مشخصه‌یابی میکروکپسول‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی میکروکپسول‌های حاوی رزین سیلیکونی و میکروکپسول‌های حاوی کاتالیزور، به‌ترتیب در شکل ۳ (a) و (c) ارائه شده‌اند. هر دو نوع میکروکپسول دارای ذراتی با شکل کروی، سطح نسبتاً یکنواخت و ریخت مناسب برای استفاده در سامانه خودترمیمی هستند.

هیستوگرام‌های توزیع اندازه مربوط به این میکروکپسول‌ها نیز در شکل ۳ (b) و (d) نشان داده شده‌اند. میکروکپسول‌های حاوی رزین

برای اندازه‌گیری پسماند زاویه تماس، یک قطره آب با حجم ۴ میکرولیتر روی سطح قرار گرفت و به‌وسیله سوزن ثابت نگه داشته شد. سپس، زیرلایه با استفاده از پیچ میکرومتری جابه‌جا شد و زاویه تماس پیش‌رونده و پس‌رونده قطره اندازه‌گیری گردید. اختلاف این دو مقدار به‌عنوان پسماند زاویه تماس گزارش شد. تمامی اندازه‌گیری‌ها در پنج نقطه از هر نمونه انجام گرفت و نتایج به‌صورت میانگین به همراه انحراف معیار ارائه شدند. زاویه لغزش با استفاده از سکوی شیب‌دهنده آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد. بدین منظور، قطره‌ای با حجم ۱۰ میکرولیتر بر روی سطح قرار داده شد و شیب نمونه به آرامی افزایش یافت تا قطره شروع به لغزش یا غلتش کند. زاویه صفحه در ۰/۵ ثانیه پیش از آغاز حرکت قطره، به‌عنوان زاویه لغزش ثبت شد. خاصیت خودتمیزشوندگی پوشش با استفاده از پودر رنگی به‌عنوان آلاینده جامد ارزیابی شد. در این آزمون، پودر رنگ روی سطح پخش شد و توانایی قطرات آب در جذب و خارج کردن ذرات آلاینده از سطح بررسی گردید. ریخت سطح پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده نیز با SEM بررسی شد. پیش از تصویربرداری، نمونه‌ها با لایه‌ای نازک از طلا پوشش داده شدند تا هدایت الکتریکی سطح افزایش یابد و کیفیت تصاویر بهبود پیدا کند.

۲-۴-۳- ارزیابی قابلیت خودترمیمی

۲-۴-۳-۱- بررسی تصویری

برای ارزیابی قابلیت خودترمیمی، با استفاده از تیغ، خراش‌هایی با عرض تقریبی ۲۵ تا ۳۵ میکرومتر بر سطح پوشش ایجاد شد. نمونه‌های خراش‌خورده در دمای محیط نگهداری شدند تا فرایند ترمیم انجام شود. پس از زمان موردنظر، ناحیه آسیب‌دیده به‌وسیله SEM بررسی شد تا میزان پرشدن خراش و بازیابی ساختار پوشش ارزیابی شود.

۲-۴-۲- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به‌عنوان روشی غیرمخرب برای ارزیابی غیرمستقیم عملکرد خودترمیمی، از طریق بررسی تغییرات مقاومت پوشش در محیط خورنده استفاده شد. بر روی نمونه‌های رزین اولیه، پوشش فوق آب‌گریز فاقد سامانه خودترمیمی و پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده، به‌ترتیب با کدهای SHP-Bare.Pristine و SHP-Self-Healing، خراش ایجاد شد. نمونه‌ها پس از خراش‌دهی، به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری و سپس در محلول ۰/۰۵ مولار کلرید سدیم (NaCl) غوطه‌ور شدند. عرض خراش‌ها حدود ۲۴ میکرومتر در نظر گرفته شد تا آسیب تا سطح زیرلایه فلزی امتداد یابد.

اندازه‌گیری‌ها در یک سل الکتروشیمیایی سه‌الکتروده انجام شد.

1. Signal
2. Push-off

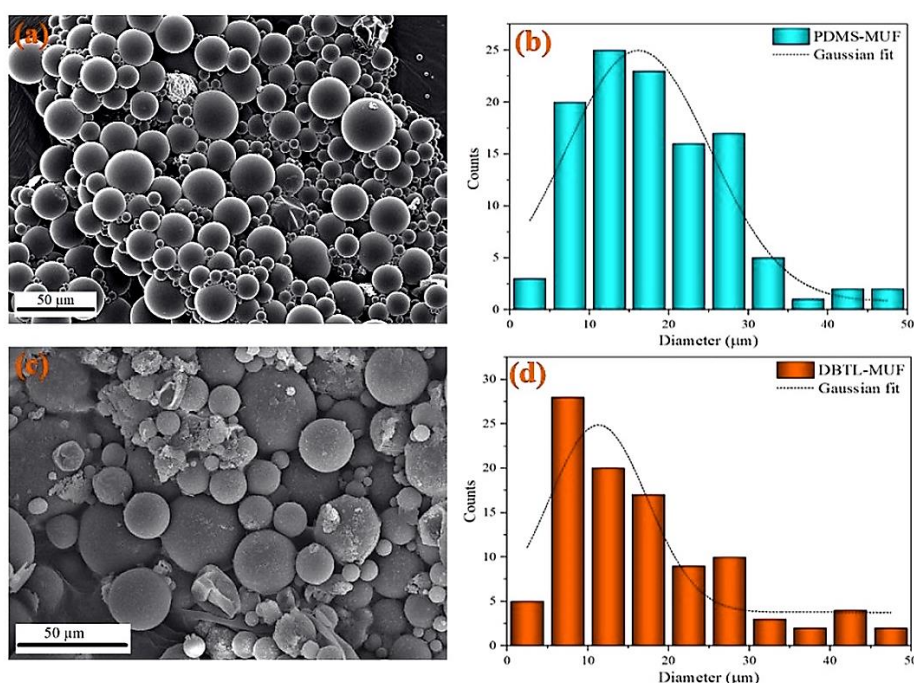
۲-۳- مشخصه یابی سطح

ضخامت پوشش های اعمال شده بر روی زیرلایه های فولاد زنگ نزن در محدوده ۱۷۰-۲۲۰ میکرومتر قرار داشت. این ضخامت برای استقرار و پراکنش مناسب میکروکپسول ها در لایه پایه کافی بود و در عین حال، تأثیر نامطلوب محسوسی بر ویژگی های سطحی و رفتار فوق آب گریزی پوشش ایجاد نکرد. مقادیر زاویه تماس آب (CA)، پسماند زاویه تماس (CAH) و زاویه لغزش (SA) نمونه های تهیه شده در جدول ۲ ارائه شده اند.

1. Sliding angle

سیلیکونی عمدتاً در بازه ۳۶-۴ میکرومتر قرار داشتند و قطر متوسط آن ها حدود ۱۷ میکرومتر بود. در مقابل، اندازه میکروکپسول های حاوی کاتالیزور عمدتاً در محدوده ۳۱-۴ میکرومتر توزیع شده بود و قطر متوسط آن ها به حدود ۱۹ میکرومتر رسید.

این محدوده اندازه برای کاربرد در پوشش های سطحی مناسب است؛ زیرا پراکنش نسبتاً یکنواخت میکروکپسول ها در بستر رزینی را امکان پذیر می کند، بدون آنکه ناهموازی نامطلوب قابل توجهی در پوشش ایجاد شود. افزون بر این، ابعاد کوچک میکروکپسول ها احتمال قرارگیری آن ها در مسیر خراش ها و ریز ترک ها را افزایش می دهد و در نتیجه، آزادسازی عامل ترمیم کننده در محل آسیب با کارایی بیشتری انجام می شود (۴۹-۵۱).



شکل ۳: (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از میکروکپسول های حاوی رزین سیلیکونی با پوسته پلی (ملامین-اوره-فرمالدهید) (PDMS-MUF)؛ (b) هیستوگرام توزیع اندازه میکروکپسول های حاوی رزین سیلیکونی (PDMS-MUF)؛ (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از میکروکپسول های حاوی کاتالیزور دی بوتیل تین دی لورات با پوسته پلی (ملامین-اوره-فرمالدهید) (DBTL-MUF)؛ (d) هیستوگرام توزیع اندازه میکروکپسول های حاوی کاتالیزور (DBTL-MUF).

Figure 3: (a) SEM image of silicone resin-containing microcapsules with a poly(melamine-urea-formaldehyde) shell (PDMS-MUF), (b) size-distribution histogram of silicone resin-containing microcapsules (PDMS-MUF), (c) SEM image of dibutyltin dilaurate catalyst-containing microcapsules with a poly(melamine-urea-formaldehyde) shell (DBTL-MUF), and (d) size-distribution histogram of catalyst-containing microcapsules (DBTL-MUF).

جدول ۲: ویژگی های ترشوندگی سطح نمونه های تهیه شده شامل زاویه تماس آب، پسماند زاویه تماس و زاویه لغزش.

Table 2: Wettability characteristics of the prepared samples, including water contact angle, contact angle hysteresis, and sliding angle.

Sample			
	Pristine	SHP bare	SHP-Self-Healing
CA	$73^\circ \pm 2.2^\circ$	$164^\circ \pm 2.3^\circ$	$159^\circ \pm 1.5^\circ$
CAH	$8.8^\circ \pm 1.3^\circ$	$2.4^\circ \pm 0.5^\circ$	$3.9^\circ \pm 1.5^\circ$
SA	$> 35^\circ$	$\leq 4^\circ$	$\leq 4^\circ$

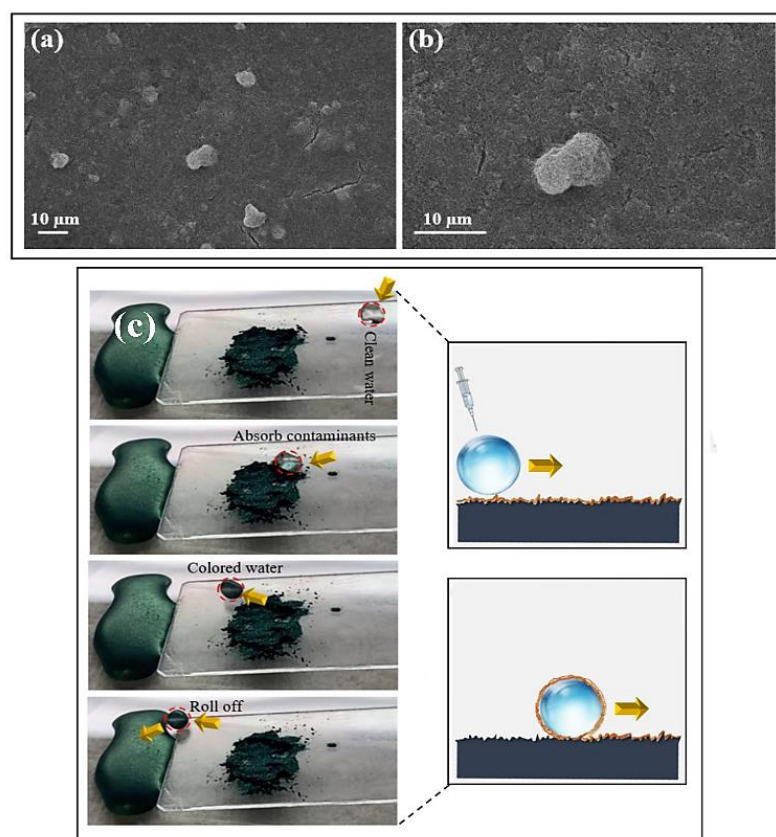
سازگار است. با این حال، از آنجا که زبری سطح به‌صورت کمی اندازه‌گیری نشده است، برابری عوامل زبری دو نمونه از این داده‌ها نتیجه‌گیری نمی‌شود.

خاصیت خودتمیزشوندگی پوشش با استفاده از پودر رنگی به‌عنوان آلاینده جامد به‌صورت کیفی بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۴c مشاهده می‌شود، قطرات آب هنگام حرکت یا غلتش روی سطح، ذرات آلاینده را جذب کرده و از سطح خارج می‌کنند. این رفتار به چسبندگی کمتر ذرات به سطح ابرآب‌گریز و انتقال آن‌ها به قطرات آب نسبت داده می‌شود. با این حال، این آزمون با هدف مشاهده نمایشی رفتار خودتمیزشوندگی انجام شده است و شامل اندازه‌گیری کمی درصد حذف آلودگی نیست. ارزیابی کمی این ویژگی، با استفاده از پروتکل استاندارد کنترل‌شده و آزمون‌های تکراری، در مطالعات آینده قابل انجام خواهد بود.

1. Roughness factor

نتایج نشان داد که افزودن میکروکپسول‌های خودترمیم‌شونده، تغییر محسوسی در ویژگی‌های ترشوندگی پوشش ایجاد نمی‌کند. پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده از نظر زاویه تماس آب، پسماند زاویه تماس و زاویه لغزش، رفتاری مشابه پوشش فوق آب‌گریز فاقد سامانه خودترمیمی داشت. این موضوع را می‌توان به قرارگیری میکروکپسول‌ها در لایه زیرین پوشش نسبت داد؛ در حالی که لایه سطحی متشکل از نانوذرات سیلیکا و عامل شبکه‌ای‌کننده، که مسئول ایجاد زبری سطح و خاصیت فوق آب‌گریزی است، بدون تغییر باقی می‌ماند.

برای بررسی ریخت سطح، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر شکل ۴ (b-a) نشان می‌دهند که سطح پوشش خودترمیم‌شونده دارای ساختار زبر و ریزمقیاس موردنیاز برای ایجاد رفتار فوق آب‌گریز است. مقایسه تصاویر SEM پوشش‌های دارای میکروکپسول و فاقد میکروکپسول، در بزرگنمایی‌های بررسی شده، تفاوت آشکاری در ریخت را نشان نداد. این مشاهده با نزدیک‌بودن مقادیر زاویه تماس آب، پسماند زاویه تماس و زاویه لغزش دو پوشش



شکل ۴: تصاویر SEM از سطح پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده در بزرگنمایی‌های (a) ۱۰۰۰ برابر و (b) ۲۵۰۰ برابر و (c) ارزیابی رفتار خودتمیزشوندگی پوشش فوق آب‌گریز با استفاده از پودر رنگی به‌عنوان آلاینده.

Figure 4: SEM images of the surface of the self-healing superhydrophobic coating at magnifications of (a) 1000× and (b) 2500×; and (c) evaluation of the self-cleaning behavior of the superhydrophobic coating using colored powder as a contaminant.

۳-۳- ارزیابی قابلیت خودترمیمی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ناحیه خراش‌خورده پوشش فوق آب‌گریز فاقد سامانه خودترمیمی و پوشش خودترمیم‌شونده، پس از ۲۴ ساعت، در شکل ۵ (a-b) ارائه شده‌اند. در نمونه فاقد میکروکپسول، خراش ایجاد شده همچنان باز و قابل مشاهده است. در مقابل، در نمونه خودترمیم‌شونده، عرض و عمق خراش به‌طور محسوسی کاهش یافته و بخش عمده ناحیه آسیب‌دیده با ماده ترمیم‌کننده پر شده است. این مشاهده نشان می‌دهد که شکستن میکروکپسول‌ها در اثر خراش و آزادسازی رزین سیلیکونی و کاتالیزور، به تشکیل ماده ترمیم‌کننده در محل آسیب منجر شده است.

ترمیم ریز ترک‌ها برای حفظ عملکرد پوشش‌های حفاظتی، به‌ویژه در محیط‌های خورنده، اهمیت زیادی دارد (۵۱). از این‌رو، عملکرد خودترمیمی پوشش در محیط کلریدی با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. این روش غیرمخرب امکان بررسی تغییرات مقاومت پوشش و رفتار الکتروشیمیایی فصل مشترک فلز-پوشش را پس از غوطه‌وری در محیط خورنده فراهم می‌کند (۵۲).

نمودارهای باد^۱ و نایکوئیست^۲ نمونه‌های رزین اولیه، پوشش فوق آب‌گریز فاقد سامانه خودترمیمی و پوشش خودترمیم‌شونده، پس از ۱، ۲۴ و ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول ۰/۰۵ مولار کلرید سدیم، در شکل ۵ (c) ارائه شده‌اند. عوامل استخراج شده از آزمون امپدانس نیز در جدول ۳ آورده شده‌اند.

در ارزیابی پوشش‌های مقاوم به خوردگی، مقدار امپدانس در فرکانس‌های پایین شاخصی از مقاومت کلی سامانه در برابر نفوذ

الکترولیت و وقوع خوردگی محسوب می‌شود. پس از یک ساعت غوطه‌وری، امپدانس پوشش خودترمیم‌شونده در بسامد پایین برابر با $4/62 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ این مقدار در مقایسه با نمونه رزین اولیه، با امپدانس $9/51 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ حدود ۴/۸۶ برابر و نسبت به پوشش فاقد سامانه خودترمیمی، با امپدانس $1/29 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ حدود ۳/۵۸ برابر بیشتر بود. بنابراین، مقادیر عددی از مقاومت بیشتر پوشش خودترمیم‌شونده در برابر نفوذ محلول خورنده در ساعات ابتدایی آزمون حکایت دارند.

زاویه فاز سه نمونه در ساعت اول در محدوده نسبتاً مشابهی قرار داشت. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۲۴ و ۴۸ ساعت، پوشش خودترمیم‌شونده زاویه فاز بزرگ‌تری نسبت به نمونه‌های مرجع نشان داد. این رفتار بیانگر حفظ بهتر یکپارچگی لایه پوشش و کاهش نفوذ الکترولیت به سمت زیرلایه فلزی است (۵۳).

به‌منظور برازش داده‌های امپدانس، از مدار معادل الکتریکی^۳ دارای دو ثابت زمانی استفاده شد که در شکل ۵ (d) نشان داده شده است. ثابت زمانی نخست شامل عنصر فاز ثابت لایه پوشش و مقاومت لایه پوشش است؛ در حالی که ثابت زمانی دوم، عنصر فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی و مقاومت انتقال بار را در بر می‌گیرد. مقاومت انتقال بار، معیاری از مقاومت فصل مشترک فلز-پوشش در برابر واکنش‌های خوردگی محسوب می‌شود (۵۴).

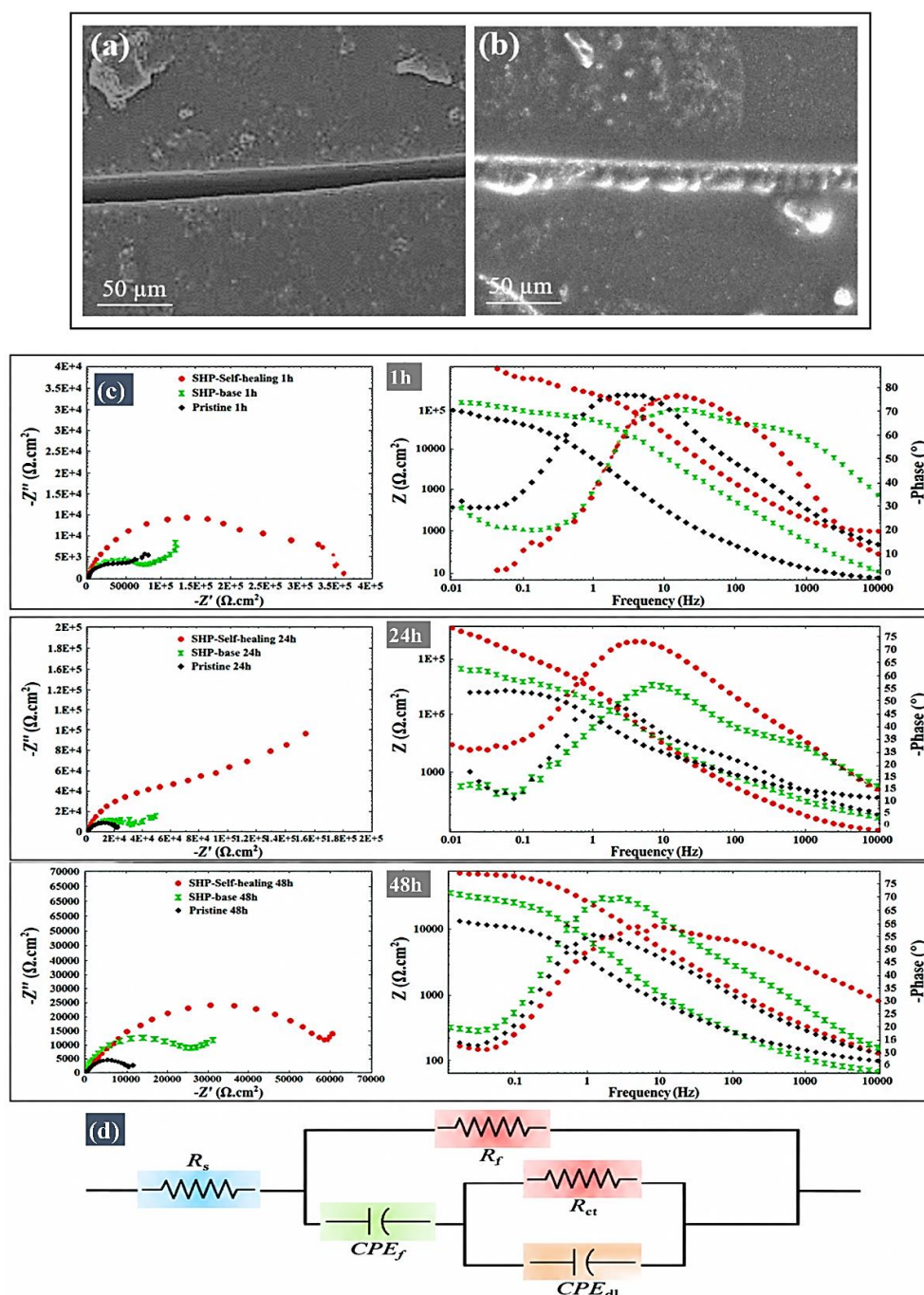
1. Bode
2. Nyquist
3. Equivalent Electrical Circuit; EEC

جدول ۳: عوامل به‌دست‌آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش‌های مختلف پس از ۱، ۲۴ و ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محیط خورنده.

Table 3: Parameters obtained from electrochemical impedance spectroscopy measurements for the different coatings after 1, 24, and 48 h of immersion in the corrosive medium.

Scratched Sample	Time (h)	R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_0 \times 10^6$ ($\text{mW}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$)	n_f	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Y_{dl} \times 10^6$ ($\text{mW}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$)	n_{dl}	$ Z _{fR}$
Pristine	1	6.12×10^4	20.33	0.77	4.55×10^4	28.5	0.87	9.51×10^4
	24	2.24×10^3	25.29	0.76	2.33×10^4	25.4	0.88	2.34×10^4
	48	1.14×10^4	28.99	0.65	3.12×10^3	24.8	0.82	1.21×10^4
SHP-Bare	1	8.89×10^4	52.13	0.85	6.19×10^4	19.2	0.83	1.29×10^5
	24	3.69×10^4	33.55	0.77	2.17×10^4	22.5	0.89	4.93×10^4
	48	2.55×10^4	22.56	0.88	8.32×10^3	79.5	0.95	3.30×10^4
SHP-Self-Healing	1	2.44×10^5	36.96	0.91	1.05×10^5	17.6	0.94	4.62×10^5
	24	1.19×10^5	29.79	0.59	5.09×10^5	19.4	0.80	2.11×10^5
	48	1.63×10^3	24.13	0.57	5.11×10^4	23.5	0.82	6.18×10^5

انحراف معیارهای R_f ، CPE_f ، n_f ، R_{ct} و CPE_{dl} و n_{dl} در محدوده ۳ تا ۱۲ درصد قرار دارند.



شکل ۵: (a, b) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ناحیه خراش‌خورده: (a) پوشش فوق آب‌گریز فاقد سامانه خودترمیمی و (b) پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده، پس از ۲۴ ساعت، (c) نمودارهای باده و نایکونیست نمونه‌های رزین اولیه، پوشش فوق آب‌گریز فاقد سامانه خودترمیمی و پوشش خودترمیم‌شونده پس از: ۱ ساعت، ۲۴ ساعت و ۴۸ ساعت غوطه‌وری در محلول کلرید سدیم و (d) مدار معادل الکتریکی مورد استفاده برای تحلیل داده‌های آزمون EIS.

Figure 5: (a, b) SEM images of the scratched regions of (a) the superhydrophobic coating without a self-healing system and (b) the self-healing superhydrophobic coating after 24 h; (c) Bode and Nyquist plots of the pristine resin, the superhydrophobic coating without a self-healing system, and the self-healing superhydrophobic coating after 1, 24, and 48 h of immersion in sodium chloride solution; and (d) the equivalent electrical circuit used to analyze the electrochemical impedance spectroscopy data.

آزادشده در ناحیه آسیب‌دیده واکنش می‌دهند و با تشکیل لایه‌ای محافظ، مسیر نفوذ عوامل خورنده را مسدود یا محدود می‌کنند. از این‌رو، افزایش مقاومت انتقال بار می‌تواند نشانه‌ای از ترمیم مؤثر ناحیه آسیب‌دیده باشد (۳۱).

با نفوذ آب، اکسیژن و یون‌های خورنده از مسیر خراش به فصل مشترک فلز-پوشش، فرایند خوردگی آغاز می‌شود. در پوشش خودترمیم‌شونده، آسیب مکانیکی سبب شکستن میکروکپسول‌های واقع در مسیر خراش می‌شود. در نتیجه، رزین سیلیکونی و کاتالیزور

شده‌اند. نمونه خودترمیم شونده دارای شاخص لایه لایه شدگی منفی بود؛ به این معنا که مقاومت آن پس از ۴۸ ساعت نسبت به ساعت اول افزایش یافت. این افزایش مقاومت، با پرشدن ناحیه خراش و بازیابی نسبی عملکرد حفاظتی پوشش سازگار است.

لازم به ذکر است، با آزادشدن DMS-S12 و DBTL از میکروکپسول‌های آسیب دیده، ماده ترمیم کننده می‌تواند به ناحیه خراش نفوذ کند. از نظر شیمیایی، تشکیل پیوندهای سیلوکسانی از طریق واکنش‌های تراکمی احتمالی میان گروه‌های سیلانولی DMS-S12 و گروه‌های قابل واکنش موجود در سامانه سیلیکونی، از جمله MTES، در حضور کاتالیزور DBTL قابل پیشنهاد است. باین حال، در پژوهش حاضر تشکیل این پیوندها به‌طور مستقیم با روش طیف سنجی تأیید نشده است؛ بنابراین، این مسیر واکنشی به‌عنوان سازوکار پیشنهادی در نظر گرفته می‌شود. پرشدن خراش در تصاویر SEM و تغییرات EIS، به ترتیب، شواهدی از ترمیم ظاهری و بازیابی نسبی عملکرد حفاظتی پوشش ارائه می‌کنند.

اگرچه نتایج آزمون‌های ترمیم نشان می‌دهند پوشش نهایی پس از فرایند پاشش همچنان قابلیت بازیابی نسبی عملکرد حفاظتی را دارد، یکپارچگی میکروکپسول‌ها پیش و پس از پاشش به‌طور مستقیم مقایسه نشده است؛ بنابراین، احتمال شکست بخشی از آن‌ها در مرحله اعمال پوشش را نمی‌توان رد کرد.

۴-۳- استحکام چسبندگی یخ

مقادیر استحکام چسبندگی یخ نمونه‌های رزین اولیه، پوشش فوق آب گریز فاقد سامانه خودترمیمی و پوشش خودترمیم شونده در جدول ۵ ارائه شده‌اند.

1. Inhibition efficiency
2. Delamination index
3. Bode

بازده بازدارندگی خوردگی بر پایه تغییرات مقاومت انتقال بار با فرمول زیر محاسبه شد.

$$\eta(\%) = \left(\frac{R_{ct\ ref}}{R_{ct\ SHP-Self-Healing}} - 1 \right) \times 100$$

در این رابطه، مقدار R_{ct} نمونه مرجع و نمونه SHP-Self-Healing در یک زمان غوطه‌وری یکسان مقایسه می‌شوند. با انتخاب SHP-Bare به‌عنوان مرجع، مقدار این شاخص پس از ۱، ۲۴ و ۴۸ ساعت به ترتیب ۴۱/۰۵، ۹۵/۷۴ و ۸۳/۷۲ درصد به دست آمد. بیشترین مقدار در ساعت ۲۴ مشاهده شد. با پیشرفت فرایند ترمیم، تشکیل لایه محافظ در ناحیه خراش کامل تر شده و انتقال بار در فصل مشترک فلز-پوشش کاهش می‌یابد؛ بنابراین، مقدار بازده بازدارندگی افزایش پیدا می‌کند. با این حال، ادامه حضور نمونه در محیط خورنده می‌تواند به نفوذ تدریجی الکترولیت و آغاز مجدد فرایند خوردگی منجر شود و در نتیجه، مقدار این شاخص کاهش یابد. همچنین، با انتخاب Pristine به‌عنوان مرجع، مقدار شاخص در همان ساعت ۹۵/۴۲ درصد بود. از آنجا که این رابطه تفاوت R_c میان پوشش‌هایی با ساختار متفاوت را بیان می‌کند، مقادیر آن نباید معادل درصد ترمیم فیزیکی خراش یا بازده ذاتی واکنش ترمیم تلقی شوند. اما می‌تواند ملاک خوبی برای بررسی اثر خود ترمیم شونده نمونه‌ها داشته باشد.

به علاوه، لایه لایه شدگی پوشش زمانی رخ می‌دهد که الکترولیت و یون‌های مهاجم به فصل مشترک فلز-پوشش نفوذ کنند و واکنش‌های خوردگی در زیر پوشش آغاز شود (۲۸). برای ارزیابی این پدیده، شاخص لایه لایه شدگی^۲ (DI) با استفاده از مقادیر امپدانس در نمودارهای باد و مطابق رابطه ارائه شده محاسبه شد. در این رابطه، Z_1 و Z_2 به ترتیب لگاریتم امپدانس نمونه پس از ۱ و ۴۸ ساعت غوطه‌وری هستند (۵۵).

$$DI(\%) = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1} \right)_{0.01\ Hz} \times 100$$

مقادیر شاخص لایه لایه شدگی نمونه‌های رزین اولیه، پوشش فاقد سامانه خودترمیمی و پوشش خودترمیم شونده در جدول ۴ ارائه

جدول ۴: شاخص لایه لایه شدگی نمونه‌های مورد بررسی.

Table 4: Delamination index of the investigated samples.

Sample	Pristine	SHP-Bare	SHP-Self-Healing
DI (%)	17.2	11.84	-2.0

جدول ۵: استحکام چسبندگی یخ نمونه‌های رزین اولیه، پوشش فوق آب گریز فاقد سامانه خودترمیمی و پوشش خودترمیم شونده.

Table 5: Ice adhesion strength of the pristine resin, the superhydrophobic coating without a self-healing system, and the self-healing superhydrophobic coating.

Sample	Pristine	SHP-Bare	SHP-Self-Healing (Virgin)	SHP-Self-Healing (Healed)
Ice adhesion strength (kPa)	59	13.5 ± 1.6	14.3 ± 1.5	18.1 ± 1.3

خودتمیزشوندگی قابل‌قبولی نشان داد. بررسی تصاویر SEM نیز نشان داد که پس از ایجاد خراش، مواد آزادشده از میکروکپسول‌ها موجب پرشدن قابل‌توجه ناحیه آسیب‌دیده و بازیابی نسبی پیوستگی پوشش می‌شوند. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، عملکرد مؤثر سامانه خودترمیمی در محیط کلریدی را تأیید کرد. بیشترین بازده خودترمیمی پوشش پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری، برابر با ۹۵/۷۴ درصد نسبت به پوشش فوق آب‌گریز فاقد سامانه خودترمیمی و ۹۵/۴۲ درصد نسبت به نمونه اولیه به دست آمد. شاخص لایه‌لایه‌شدگی منفی نمونه خودترمیم‌شونده نیز نشان داد که مقاومت پوشش آسیب‌دیده در طول آزمون افزایش یافته است. افزون بر این، با وجود افزایش جزئی چسبندگی یخ در ناحیه ترمیم‌شده تا $18/1 \pm 1/3$ کیلوپاسکال، پوشش همچنان خاصیت یخ‌گریزی مناسبی حفظ کرد. در مجموع، پوشش توسعه‌یافته توانست ویژگی‌های فوق‌آب‌گریزی، خودتمیزشوندگی، یخ‌گریزی و خودترمیمی را به‌طور هم‌زمان ارائه دهد. سازگاری شیمیایی عامل ترمیم‌کننده با بسترسیلیکونی، حفظ عملکرد سطحی پس از افزودن میکروکپسول‌ها و امکان اعمال پوشش به روش پاششی، این سامانه را به گزینه‌ای مناسب برای حفاظت از سطوح فلزی در محیط‌های مرطوب، خورنده و سرد تبدیل می‌کند.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از پژوهشگاه رنگ به‌پاس فراهم نمودن فضای پژوهشی مناسب و حمایت‌های لازم در راستای انجام این پژوهش اعلام می‌دارم.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

نتایج نشان داد که افزودن میکروکپسول‌های خودترمیم‌شونده تأثیر منفی قابل‌توجهی بر خاصیت یخ‌گریزی پوشش نداشت. اگرچه استحکام چسبندگی یخ در ناحیه خراش خورده و ترمیم‌شده اندکی افزایش یافت و به $18/6 \pm 1/5$ کیلوپاسکال رسید، نمونه ترمیم‌شده همچنان عملکرد مناسبی در جدایش یخ نشان داد. این نتیجه بیانگر آن است که فرایند ترمیم، ضمن بازیابی نسبی عملکرد حفاظتی پوشش، افت چشمگیری در خاصیت یخ‌گریزی آن ایجاد نمی‌کند. اگرچه پوشش‌های شفاف یخ‌گریز برای کاربردهای ایتیکی و پنجره‌ها اهمیت ویژه‌ای دارند، هدف این پژوهش دستیابی به شفافیت نبوده است؛ بلکه طراحی یک سامانه حفاظتی چندعملکردی برای سطوح فلزی مدنظر بوده که بتواند پس از آسیب مکانیکی، یکپارچگی سدکنندگی و عملکرد یخ‌گریزی خود را تا حد امکان بازیابی کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک پوشش فوق آب‌گریز خودترمیم‌شونده، فاقد ترکیبات فلوئوردار و بر پایه سیلیکون با قابلیت اعمال به روش پاششی توسعه داده شد. سامانه خودترمیمی از دو نوع میکروکپسول دارای پوسته پلی (ملامین-اوره-فرمالدهید) تشکیل شد که به‌ترتیب حاوی رزین سیلیکونی انتهایسیلانولی و کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات بودند. قطر متوسط میکروکپسول‌های حاوی رزین و کاتالیزور به‌ترتیب ۱۹ و ۱۷ میکرومتر به دست آمد که اندازه‌ای مناسب برای پراکنش در بستر پوشش و آزادسازی مواد ترمیم‌کننده در محل ریزترک‌ها محسوب می‌شود. پوشش تهیه‌شده زاویه تماس آب ۱۵۹ درجه و پسماند زاویه تماس ۳/۹ درجه نشان داد. همچنین، حضور میکروکپسول‌ها در لایه پایه، تغییر محسوسی در ریخت سطح و رفتار ترشوندگی پوشش ایجاد نکرد. همچنین، پوشش در آزمون کیفی پودر رنگی، رفتار

۵- مراجع

1. Abdollahi Baghban S, Montaeri Sh. Optimization of the Measurement Method for Zinc Content in Zinc-Rich Epoxy Coatings Using Differential Scanning Calorimetry. J Color Sci Tech. 2025;19(3):281-295. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167660.1270> [in persian].
2. Edraki M, Mahdiani M, Sheydaei M, A review on the use of mxene and graphene in epoxy coatings and their protective applications. J Stud Color World. 2024;14(4):329-349. <https://doi.org/10.30509/jscw.2024.167376.1206> [In Persian].
3. Zhang F, Ju P, Pan M, Zhang D, Huang Y, Li G, et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. Corros Sci. 2018;144(1):74-88. <https://doi.org/10.1016/J.corsci.2018.08.005>.
4. Sanaei Z, Shamsipur A, Ramezanzadeh B. Trisodium phosphate-loaded hierarchically ordered meso-nanoporous ZIF-67/ZIF-8 metal-organic frameworks assembled rGO-Zn-Al-LDH: A multi-level pH-triggered nano-vehicle for epoxy coating long-lasting self-repairing/barrier properties improve-ment. Chem Eng J. 2023;451(1):138872. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.138872>.
5. Saket M, Amini R, Kardar P, Ganjaee M. The chemical treatment of the AZ31-Magnesium alloy surface by a high-performance corrosion protective praseodymium (III)-based film. Mater Chem Phys. 2021;260(15):124113. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2020.124113>.
6. Kaviani Darani M, Bastani S, Ghahari M, Kardar P. An experimental design approach for hydrothermal synthesis of NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ upconversion microcrystal: UV emission optimization. Opt Mater (Amst). 2015;49(1):255-265. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2015.09.017>.
7. Yao X, Zhang H, Wang H, Zhang Y, Zhong L, Chen M, et al. Construction of durable, colored, superhydrophobic wood-based surface coatings using the sand-in method. ACS Appl Mater Interfaces. 2024;16(44):61123-34.
8. Kardar P, Amini R. Advances and future directions in eco-friendly coatings: From chemistry to industrial applications.

- Prog Org Coat. 2026;214(1):110068. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2026.110068>
9. Kardar P, Amini R. Self-cleaning treatment on historical stone surface via titanium dioxide nanocoatings. *Pigm Resin Technol.* 2019;21;48(5):404–408. <https://doi.org/10.1108/PRT-10-2018-0110>.
 10. Vazirinasab E, Jafari R, Momen G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surf Coat Technol.* 2018;341(15):40–56. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.11.053>.
 11. Manoudis PN, Zuburtikudis I, Konstantopoulos G, Khalifeh HA, Kottaridi C, Karapanagiotis I. Superhydrophobicity, Photocatalytic Self-Cleaning and Biocidal Activity Combined in a Siloxane-ZnO Composite for the Protection of Limestone. *Biomimetics.* 2024;1;9(9):573. <https://doi.org/10.3390/biomimetics9090573/S1>.
 12. Yang P, Hu Y, Ju Y, Hsiung N, Ye J, Jian A, et al. DNA-Inspired Multi-Functional Double-Cross-Linking Self-Healing Hydrogel Promotes the Healing of Diabetic Wounds. *Adv Sci.* 2026;9;13(8):e13784. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202513784>;ISSUE:ISSUE:DOI PubMed PMID: 41309520.
 13. Wang Y, Lian Y, Zhang M, Zhao S, Li Y, Tao S, et al. Robust self-healing superhydrophobic coating for anti-icing. *J Colloid Interface Sci.* 2026;708(15):139836. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2026.139836> PubMed PMID: 41512524.
 14. Bi Z, Xu J, Zhang H, Zhu Y, Chen Q, Zhu H. Microbial self-healing enabled by electromigration: A comparative study on carbonated and uncarbonated concrete. *Cem Concr Compos.* 2026;168(1):106509. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2026.106509>.
 15. Kardar P, Yari H, Mahdavian M, Ramezanzadeh B. Smart self-healing polymer coatings: Mechanical damage repair and corrosion prevention. *Ind Appl Intell Polym Coat.* 2016;1: 511–535. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26893-4_24/ SAVE - RESEARCH
 16. Cao K, Liu D, Kong KH, Zhang Z, Gong C, Zhang W. Sustainable self-healing concrete using industrial by-products: A multi-objective optimization strategy minimizing resource and experimental consumption. *J Clean Prod.* 2026; 546(25): 147793. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2026.147793>.
 17. Cappellesso VG, Etcheverry JM, Villagran-Zaccardi YA, Gruyaert E, Van Tittelboom K, De Belie N. Mitigating sulfate attack in self-healing concrete using bacteria-based or crystalline admixture healing agents. *Cem Concr Compos.* 2026;169(1):106514. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2026.106514>.
 18. Ni Y, Lei G, Chu C, Wang S, Jia Y, Shi H, et al. Photo-degradable, Self-Healing, and Soft-Tough Transparent Elastomers Via Zinc Coordination for Transient Electronics. *Adv Mater.* 2026;8;38(2):e07287. <https://doi.org/10.1002/adma.202507287>;issue:issue:doi pubmed pmid: 40995698.
 19. Wang J, Chen B, Wu M. A mechanistic study of a novel self-healing concept for cement enabled by large clinker particles: Recovery of transport properties and microstructure characteristics. *Constr Build Mater.* 2026;516(21):145707. <https://doi.org/10.1016/J.conbuildmat.2026.145707>.
 20. Kardar P, Ebrahimi M, Bastani S. Study the curing behavior and mechanical properties of Pigmented UV curable epoxy acrylate monomers. *Prog Color, Colorants Coat.* 2014;7(4): 237–244. <https://doi.org/10.30509/PCCC.2014.75840>.
 21. Yari H, Kardar P, Amini R. Self-healing Protective Coatings: A Review on the Principles, Chemistry, Recent Advances and Applications Outlook. *Prog Color, Colorants Coat.* 2025;19(1): 97–112. <https://doi.org/10.30509/PCCC.2025.167533.1391>.
 22. Amune UO, Solomon MM, Hu D, He J, Tesema FB, Umoren SA, et al. A comprehensive review of stimulus-based smart self-healing coatings for substrate protection. *Prog Org Coat.* 2026;1;210:109669. <https://doi.org/10.1016/J.porgcoat.2025.109669>.
 23. Meghana V, Kolenčik M, Šebesta M, Ramakanth I. Recent advances in self-healing hydrogels based on extrinsic and intrinsic mechanisms and their applications: a review. *J Polym Res.* 2025;33(1):1. <https://doi.org/10.1007/S10965-025-04709-1>.
 24. Cheng L, Cui Y, Zhang T, Li Z, Liu X, Kang L, et al. Simultaneous Enhancement of the Energy Storage Density and the Self-Healing Properties via Interface Grafting for Metallized Film Capacitor Application. *ACS Appl Energy Mater.* 2026;9(11):6724–33. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5C03393>.
 25. Wu Y, Wang F, Li G, Lu Y. Voltage-Dependent Multi-Stage Consecutive Self-Healing in Metallized Polypropylene Film Capacitors. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 2026. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2026.3677150>.
 26. Li G, Wang F, Lu Y, Wu Y, Li J. Self-Healing Probability in Metallized Film Capacitors: Device-Level Comparison of Polypropylene and Polyethylene Terephthalate Dielectrics. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.* 2026. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2026.3680865>.
 27. Xin H, Xu Y, Chen Y, Peng Q, Li X, Gao B. Development of fluorosilicon bivalve isocyanate microcapsules for multi-functional coatings with excellent self-repairing properties, enhanced hydrophobicity, and corrosion protection properties. *Prog Org Coat.* 2024;191(1):108462. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2024.108462>.
 28. Su J, Liu Q, Zhang Y, Huang P, Yang J, Qi X. Progress of microcapsule anti-corrosion and self-healing coatings. *J Coat Technol Res.* 2026;6;23(3):1383–415. <https://doi.org/10.1007/S11998-025-01237-X>.
 29. Zhang H, Ding F, Yang G, Gui T. Self-reinforcement induced multiple healing in a high-performance microcapsule-based self-healing epoxy. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2026;1; 210:110102. <https://doi.org/10.1016/J.compositesa.2026.110102>.
 30. Sheng J, Yang H, Pang X, Wang L. Rapid-response self-healing cementitious materials incorporating composite microcapsules: A multiscale study of curing-healing mechanisms. *Constr Build Mater.* 2026 Apr 4;518:145807. <https://doi.org/10.1016/J.conbuildmat.2026.145807>.
 31. Radhakrishnan A, Sawant PK, Ramakrishnan V, Kerur MRH, Kothapalli SK. Microcapsule-based self-healing PLA composites reinforced with cellulose nanofibers. *J Polym Res.* 2026; 15;33(4):178. <https://doi.org/10.1007/S10965-026-04902-W>.
 32. Xu C, Chen Z, Wang C, Chen K. Fabrication of Dual Self-Healing Multifunctional Coating Based on Multicompartment Microcapsules. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(49): 59298–309. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1C19304> PubMed PMID: 34872247.
 33. Li Y, Li B, Zhao X, Tian N, Zhang J. Totally Waterborne, Nonfluorinated, Mechanically Robust, and Self-Healing Superhydrophobic Coatings for Actual Anti-Icing. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(45):39391–9. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B15061> PubMed PMID: 30351901.
 34. Allahdini A, Jafari R, Momen G. Room-temperature microcapsule-based self-healing and fluorine-free superhydrophobic coating. *Mater Today Commun.* 2023;34(1):105087. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.105087>.
 35. Wei D, Wang J, Li S, Wang D, Liu Y. A non-fluorinated, in-

- situ self-healing electrothermal/superhydrophobic coating on Mg alloy for anti-icing and anti-corrosion. *Chem Eng J.* 2023; 475(1):146113. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.146113>.
36. Zhang C, Yan K, Fu C, Peng H, Hawker CJ, Whittaker AK. Biological Utility of Fluorinated Compounds: from Materials Design to Molecular Imaging, Therapeutics and Environmental Remediation. *Chem Rev.* 2022;122(1):167-208. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.1C00632> PubMed PMID: 34609131.
 37. Han J, Kiss L, Mei H, Remete AM, Ponikvar-Svet M, Sedgwick DM, et al. Chemical Aspects of Human and Environmental Overload with Fluorine. *Chem Rev.* 2021;121(8):4678. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C01263> PubMed PMID: 33723999.
 38. Zhou Y, Miao F, Sun Y, Liang W, Wang M, Hou Y. Fluorine-free, robust, and transparent superhydrophobic coating for durable self-cleaning and anti-icing photovoltaic glass. *Appl Surf Sci.* 2026;742(1):167236. <https://doi.org/10.1016/J.apsusc.2026.167236>.
 39. Allahdini A, Jafari R, Momen G. Transparent non-fluorinated superhydrophobic coating with enhanced anti-icing performance. *Prog Org Coat.* 2022;165(1):106758. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2022.106758>
 40. Karimi Nikoo K, Dvornic PR, Self JL, Long TE. Siloxane-containing polymers: from synthesis and characterization to advanced applications and sustainability. *Polym Int.* 2025;74(8): 633-650. <https://doi.org/10.1002/PI.6764>;page:string:article/chapter.
 41. Hernández CS, Hernández MS, Cerritos RC, Elorza E, Mendoza-Miranda JM, Navarro R. DBTL as neutral catalyst on TEOS/PDMS anticorrosive coating. *J Solgel Sci Technol.* 2017;81(2):405-412. <https://doi.org/10.1007/S10971-016-4198-6>/METRICS
 42. Pourhashem S, Rashidi A, Vaezi MR, Bagherzadeh MR. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide. *Surf Coat Technol.* 2017;317(15):1-9. <https://doi.org/10.1016/J.surfcoat.2017.03.050>.
 43. Parhizkar N, Ramezanzadeh B, Shahrabi T. Corrosion protection and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrate pre-treated by a sol-gel based silane coating filled with amino and isocyanate silane functionalized graphene oxide nanosheets. *Appl Surf Sci.* 2018; 439(1):45-59. <https://doi.org/10.1016/J.apsusc.2017.12.240>.
 44. Rajasekaran SP, Huynh B, Fugolin APP. Tailoring Microemulsification Techniques for the Encapsulation of Diverse Cargo: A Systematic Analysis of Poly (Urea-Formaldehyde) Microcapsules. *J Funct Biomater.* 2024; 15(5):117. <https://doi.org/10.3390/JFB15050117> PubMed PMID: 38786629.
 45. Li W, Zhu X, Zhao N, Jiang Z. Preparation and Properties of Melamine Urea-Formaldehyde Microcapsules for Self-Healing of Cementitious Materials. *Materials.* 2016; 9(3):152. <https://doi.org/10.3390/MA9030152> PubMed PMID: 28773280.
 46. Darani MK, Bastani S, Ghahari M, Kardar P, Mohajerani E. Down-conversion particles as internal UV-source assist in UV-curing systems: Physical and mechanical properties of UV-curable micro-composites. *Prog Org Coat.* 2018; 1;122: 263-239. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2018.01.022>
 47. Davarpanah A, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Engineering a novel smart nano-carrier based on NH₂-MIL-125 metal-organic framework (Ti-MOF) decorated 2D GO nano-platform for reaching a self-healing coating. *Appl Mater Today.* 2023;32(1):101844. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2023.101844>.
 48. Kardar P. The effect of polyurethane-isophorone microcapsules on self-healing properties of an automotive clearcoat. *Pigment & Resin Technology.* 2016;45(2):73-78. <https://doi.org/10.1108/PRT-03-2015-0033>.
 49. McDonald SA, Coban SB, Sottos NR, Withers PJ. Tracking capsule activation and crack healing in a microcapsule-based self-healing polymer. *Scientific Reports.* 2019;9(1):17773-. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54242-7> PubMed PMID: 31780720.
 50. Barbaz-Isfahani R, Dadras H, Teimouri A, Saber-Samandari S, Salehi M. Computational and experimental investigation of microcapsule-based self-healing polymers: Macro-mechanical finite element modeling and artificial neural network predictions. *Mater Des.* 2025;260(1):115105. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2025.115105>.
 51. An S, Lee MW, Yarin AL, Yoon SS. A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks. *Chem Eng J.* 2018;344(15):206-220. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.03.040>.
 52. Liu X, Xiong J, Lv Y, Zuo Y. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. *Prog Org Coat.* 2009;64(4):497-503. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2008.08.012>.
 53. Nasibi M, Mohammady M, Ghasemi E, Ashrafi A, Zaarei D, Rashed G. Corrosion inhibition of mild steel by Nettle (*Urtica dioica* L.) extract: polarization, EIS, AFM, SEM and EDS studies. *J Adhes Sci Technol.* 2013;27(17):1873-85.
 54. Gifu IC, Ianchiș R, Nistor CL, Petcu C, Fierascu I, Fierascu RC. Polyelectrolyte Coatings-A Viable Approach for Cultural Heritage Protection. *Mater.* 2023;16(7):2873. <https://doi.org/10.3390/MA16072873>.
 55. Javidparvar AA, Naderi R, Ramezanzadeh B. Epoxy-polyamide nanocomposite coating with graphene oxide as cerium nanocontainer generating effective dual active/barrier corrosion protection. *Compos B Eng.* 2019;172(1):363-375. <https://doi.org/10.1016/J.compositesb.2019.05.055>.

How to cite this article:

Kardar P. Development of a Sprayable All-Silicone Self-Healing Superhydrophobic Coating. *J Color Sci Tech.* 2026;20(1):91-106. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167882.1294> [In Persian]