



3D Printing of Shape-Memory Polymer based on Polylactic-Acid and Thermoplastic-Elastomer: Investigating of Shape-Memory and Thermo-Viscoelastic Properties

ARTICLE INFO

Article Type

Original Research

Authors

Hasanzadeh A.¹ MSc,
Golzar M.^{*1} PhD

How to cite this article

Hasanzadeh A, Golzar M. 3D Printing of Shape-Memory Polymer based on Polylactic-Acid and Thermoplastic-Elastomer: Investigating of Shape-Memory and Thermo-Viscoelastic Properties. Modares Mechanical Engineering. 2020;20(8):1967-1978.

ABSTRACT

Smart polymers as a subset of smart materials have the ability to memorize their original form and return after reforming by inducing some stimulus. In this study, shape-memory polymers were manufactured in layers by 3D printing methods. Using this method, by controlling the percentage of each material in the sample and layer design the shape memory properties are investigated. The advantages of this method compared to other methods such as blending are the control simplicity of the impacting factors on the shape memory property, construction of complex parts, and improved shape memory property. TPU with elastic property and semi-crystalline PLA materials were used to achieve shape memory property and the samples printed out in TPU-UP and PLA-UP states to investigate the layer design effect. The results of shape memory tests showed that the number of layers, their arrangement, and shape memory properties can be easily controlled and designed. The results of DMTA test indicated that the recovery temperature in layered samples is lower than the other methods and the percentage of PLA and TPU can be controlled the recovery temperature. The recovery speed of layered samples in this study is very higher than previous studies, due to the amount of saved energy in TPU and the multilayered construction. Shape memory tests depicted that TPU increases the recovery ratio and the PLA increases the fixity ratio. The reason lay in the increase of the switching point percentage including crystallization, T_g, and reduction of cross-links which play the role of network cross.

Keywords 3D Printer; Shape-Memory Polymers (SMPs); Multilayer; Shape Memory Property

CITATION LINKS

[1] Thermally actuated shape-memory polymers: Experiments, theory, and numerical simulations [2] Recent advances in polymer shape memory [3] Smart composites of piezoelectric particles and shape memory polymers for actuation and nanopositioning [4] Computational and experimental investigation into mechanical performances of Poly-L-Lactide Acid (PLLA) coronary stents [5] Micro-vascular shape-memory polymer actuators with complex geometries obtained by laser stereo lithography [6] Shape recovery characteristics of SiC/C/PLA composite filaments and 3D printed parts [7] Processing and properties of polymer microlayered systems [8] Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends [9] Co-extruded multilayer shape memory materials: Comparing layered and blend architectures [10] Triple-shape-memory polymer films created by forced-assembly multilayer coextrusion [11] 3D printed reversible shape changing components with stimuli responsive materials [12] Sterilization-induced changes in surface topography of biodegradable POSS-PCLU and the cellular response of human dermal fibroblasts [13] 3D printing of shape changing polymer structures: Design and characterization of materials [14] Design of multi-state and smart-bias components using shape memory alloy and shape memory polymer composites [15] Prediction of the chemical and thermal shrinkage in a thermoset polymer [16] The relationship between structure and properties of TPU(PCL)/PCL blend by solution mixing compared with melt method [17] Characterization of polyurethane shape memory polymer processed by material extrusion additive manufacturing [18] Polylactide-based polyurethane shape memory nanocomposites (Fe₃O₄/PLAUs) with fast magnetic responsiveness [19] Bending actuation characteristics of shape memory composite with SMA and SMP [20] Shape memory characterization of poly (ϵ -caprolactone) (PCL)/polyurethane (PU) in combined torsion-tension loading with potential applications in cardiovascular stent [21] Thermomechanics of printed anisotropic shape memory elastomeric composites

¹Mechanical Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

*Correspondence

Address: Mechanical Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
Phone: +98 (21) 82884320
Fax: -
m.golzar@modares.ac.ir

Article History

Received: June 25, 2019

Accepted: April 3, 2020

ePublished: August 15, 2020

چاپ سه‌بعدی پلیمر هوشمند لایه‌ای بر پایه پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌یورتان ترموپلاستیک: بررسی خواص حافظه‌شکلی و ترموویسکوالاستیک

امیر حسن‌زاده MSc

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

محمد گلزار PhD

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

پلیمرهای هوشمند به‌عنوان زیرمجموعه مواد هوشمند قادر هستند شکل اولیه خود را ذخیره و پس از تغییر شکل با اعمال محرک‌ها به حالت اولیه خود بازگردند. در این تحقیق از روش‌های چاپ سه‌بعدی برای ساخت پلیمرهای هوشمند به‌صورت لایه‌ای استفاده شده است. در این روش با کنترل درصد هر ماده در نمونه و چینش لایه‌ها به‌راحتی می‌توان خواص حافظه‌شکلی را طراحی و کنترل نمود. از جمله مزایای این روش نسبت به روش‌های دیگر مانند مخلوط‌کردن، سادگی کنترل عوامل موثر بر خاصیت حافظه‌شکلی، ساخت قطعات پیچیده و خاصیت حافظه‌شکلی بهتر است. مواد مورد استفاده TPU با خاصیت الاستیکی و PLA ترموپلاست نیمه‌کریستالی برای رسیدن به خواص حافظه‌شکلی بررسی شدند و جهت بررسی اثر لایه‌چینی، نمونه‌ها در دو حالت PLA-UP و TPU-UP چاپ شدند. نتایج آزمون‌های حافظه‌شکلی نشان داد که با کنترل تعداد لایه‌ها و نحوه چینش، خواص حافظه‌شکلی به سادگی قابل کنترل و طراحی است. نتایج آزمون DMTA نشان داد که دمای بازیابی در نمونه‌های لایه‌ای نسبت به روش‌های دیگر کمتر است و با تنظیم مقدار استفاده از دو ماده PLA و TPU می‌توان دمای بازیابی را کنترل نمود. سرعت بازگشت در نمونه‌های لایه‌ای نسبت به تحقیقات گذشته بسیار بالا است که از مقادیر انرژی ذخیره‌شده در TPU و لایه‌ای بودن نشأت می‌گیرد. نتایج آزمون حافظه‌شکلی نشان داد که TPU نقش اساسی در افزایش نسبت بازیابی PLA در افزایش نسبت تثبیت دارد. این امر به‌دلیل افزایش درصد کلیدهای شبکه که شامل سه عامل کریستاله‌شدن، دمای T_g و کاهش تعداد پیوندهای عرضی است.

کلیدواژه‌ها: چاپگر سه‌بعدی، پلیمرهای هوشمند، لایه‌ای، خواص حافظه‌شکلی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۱/۱۵

*نویسنده مسئول: m.golzar@modares.ac.ir

مقدمه

پلیمرهای حافظه‌دار زیرمجموعه‌ای از مواد هوشمند هستند که توانایی ذخیره یک شکل خاص را در خود دارند و پس از اعمال تغییر شکل در این مواد با اعمال محرکی مانند دما شکل اولیه بازیابی می‌شود^[1]. در میان مواد حافظه‌شکلی، پلیمرهای حافظه‌دار نسبت به سایر مواد هوشمند مانند آلیاژها و سرامیک‌ها توانایی اعمال کرنش‌های بالاتری را دارند^[2]. علاوه بر این، چگالی کم، هزینه پایین، فرآیندهای ساخت ساده‌تر، تنوع بالا از مزایای پلیمرها نسبت به فلزات و سرامیک‌ها است^[3]. این مزیت‌ها سبب شده است پلیمرهای حافظه‌دار برای کاربردهای مختلف از جمله به‌عنوان استنت (Stent)^[4] و عملگرها^[5] استفاده شوند.

خاصیت حافظه‌داری در پلیمرها نتیجه ساختار و مورفولوژی پلیمر بوده و متأثر از شرایط ترمومکانیکی است. با اختلاط دو بخش پلیمری سفت و نرم امکان دستیابی به خاصیت حافظه‌داری وجود دارد^[3]. وظیفه تامین نیروی الاستیک برای بازگشت به شکل اولیه و تثبیت تغییر شکل در دمای پایین بر عهده بخش‌های پلیمری سفت و نرم است، همچنین در حالت نظری می‌توان از انرژی ذخیره‌شده در مواد حافظه‌شکلی تغییر شکل‌یافته برای ایجاد نیروی بازگشت استفاده نمود. کنترل اثرات حافظه‌داری این مواد مانند دمای شروع و پایان تغییر شکل، استحکام مکانیکی و نیروی بازیابی از چالش‌های این حوزه هستند^[6].

علاوه بر آن پلیمرها نسبت به سرامیک‌ها و آلیاژهای حافظه‌شکلی، سفتی پایین‌تری داشته و تقویت مدول پلیمرها به واسطه روش‌های تولید و ترکیب‌کردن آنها از جمله روش‌های بهبود خواص این مواد است^[7].

آمیزه‌های پلیمری به دو دسته امتزاج‌پذیر و امتزاج‌ناپذیر تقسیم‌بندی می‌شوند. پلیمرهای امتزاج‌پذیر به مخلوط‌هایی اطلاق می‌شود که دارای ساختار تک‌فازی بوده و یک دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) را دارند. مخلوط‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر در ساختار خود فازهایی جدا از هم را تشکیل می‌دهند، یک بخش به‌عنوان فاز برگشت‌پذیر و بخش دوم به‌عنوان فاز ساکن عمل می‌کند^[3]. ابعاد فازهای تشکیل‌دهنده مخلوط‌های پلیمری سازگار کوچک‌تر از ناسازگار است و با کوچک‌تر شدن ابعاد فازها خطوط اتصال آنها نسبت به یکدیگر افزایش می‌یابد و هر چقدر این خطوط اتصال بیشتر باشند پلیمر همگن‌تر بوده و عملکرد حافظه‌شکلی مناسب‌تری خواهد داشت. علاوه بر این، تعادل بین نسبت اجزای حافظه‌شکلی و کلید برای دستیابی به خاصیت حافظه‌شکلی بهتر بسیار مهم است^[7] و به این دلیل نسبت ترکیب تأثیر مستقیمی روی خواص مورفولوژی و خاصیت حافظه‌شکلی کوپلیمرهای بلوکی (Block Copolymer) و پلیمرهای ترکیبی دارد^[6].

اغلب تحقیقات گذشته جهت دستیابی به کوچک‌ترین اندازه فازها و ترکیب آنها صورت گرفته است. به‌عنوان مثال لای و کن^[8]، موفق به ساخت ترکیب سازگار از پلیمر حافظه‌شکلی بر پایه پلی‌لاکتیک‌اسید و ترکیب با پلی‌یورتان ترموپلاستیک شدند. در حالی که تأثیر هر یک از مواد اشاره‌شده در این تحقیق، به‌صورت جداگانه روی خواص حافظه‌شکلی بررسی شده است ولی تأثیر کوچک‌تر شدن ابعاد فازها بررسی چندانی نشده است. محدودیت روش‌های ترکیبی در تولید مواد امتزاج‌ناپذیر و راحتی ساخت مواد هوشمند به روش لایه‌ای می‌تواند دلایل خوبی جهت بررسی روش‌های لایه‌ای و تأثیر ساخت مواد هوشمند به‌صورت لایه‌ای و غیرترکیبی بر روی خواص حافظه‌شکلی باشند. در روش لایه‌ای مواد مختلف به‌صورت لایه‌به‌لایه و به واسطه چسبندگی بین لایه‌ای، بدون ترکیب‌شدن روی همدیگر قرار می‌گیرند، این امر باعث تغییر در خواص مکانیکی کلی، اپتیکی و نفوذی نمونه

در میان این حجم عظیم کارهای تحقیقاتی انجام شده به نظر، تحقیق بر روی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر از جمله پلی‌لاکتیک‌اسید با توجه به خواص منحصر به فرد آن سودمند خواهد بود [14, 15]. ولی با توجه به اینکه پلی‌لاکتیک‌اسید نیمه‌کریستالی، به‌خودی خود دارای خواص حافظه‌شکلی بسیارضعیفی است؛ به‌صورتی که احتمال می‌رود دارای خاصیت تثبیت ۱۰۰٪ ولی بازیابی بسیارپایین به‌دلیل عدم حضور فاز قوی برای بازیابی باشد، نیاز به حضور یک پلیمر دیگر با خواص مطلوب برای حل این چالش ضروری است. الاستومرهای ترموپلاستیک گزینه مناسبی برای ایجاد انرژی پتانسیل کافی جهت بازگردانی شکل اولیه پلی‌لاکتیک‌اسید به نظر می‌رسند که این فرضیه به‌دلیل خاصیت ارتجاعی بالا در این پلیمرها و ساختار اتصال عرضی آنها است [9]. این ترکیب می‌تواند کارآیی بالایی به‌عنوان پلیمر حافظه‌شکلی داشته باشد؛ به این جهت که از طرفی پلیمر پایه دارای خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری است و بخش دیگر قابلیت‌های بسیار منحصر به فردی مانند استحکام خوب، شکل‌پذیری بالا، مقاومت به سایش عالی و غیره دارد. به‌دلیل اهمیت بالای وزن قطعه و قابلیت کرنش‌پذیری آن در کاربردهای مختلف به‌خصوص پزشکی، ایجاد ساختارهای عملگر و بررسی اثرات حافظه‌شکلی از جمله نسبت بازیابی، نسبت تثبیت، مقاومت خمشی و همچنین خواص مورفولوژیکی آن حایز اهمیت است.

بررسی خواص حافظه‌شکلی پلیمر هوشمند لایه‌ای با استفاده از روش FDM و الزامات ساخت با این روش، جهت دستیابی به دانش طراحی خاصیت حافظه‌شکلی از موضوعات مورد بحث است. تأثیر درصد هر ماده در ترکیب و نوع لایه‌چینی بر خواص حافظه‌شکلی (نسبت بازیابی، نسبت تثبیت، مقاومت خمشی) پلیمر حافظه‌دار بررسی شده است. به‌علاوه از دو نوع پلیمر به‌عنوان فاز سفت و نرم در نمونه‌ها استفاده شد. افزایش نسبت‌های تثبیت و بازیابی به واسطه کنترل درصد ترکیب هر ماده و نیز مقاومت خمشی به واسطه استفاده از پلی‌یورتان ترموپلاستیک با سفتی بیشتر از فرضیه‌های مورد آزمایش در این مقاله است. همچنین کاهش دمای انتقال در نمونه‌های لایه‌ای به‌دلیل ترکیب‌نبودن مواد مورد استفاده از دیگر فرضیه‌ها است.

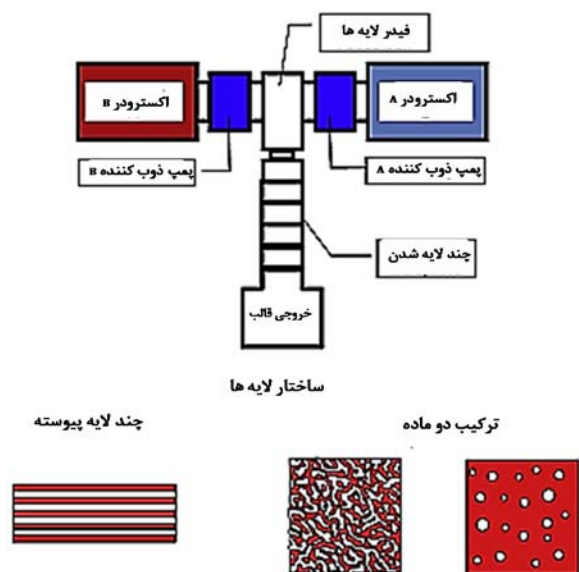
مواد و روش‌ها

مواد

ماده پلی‌یورتان ترموپلاستیک با نام تجاری TPU 95 A به‌عنوان فاز سفت و پلی‌لاکتیک‌اسید (PLA V3.011) به‌عنوان فاز نرم به‌صورت فیلامنت پرنتر سه‌بعدی استفاده شدند. بهبود خاصیت حافظه‌شکلی بستگی به اختلاف در مدول الاستیک بین این دو ماده و دمای انتقال دارد [13].

پلی‌یورتان‌ها که از اجزای پلیمرهای تکه‌ای یا بخش‌دار هستند، حاوی بخش‌های زنجیری نرم و سخت متناوب هستند. بخش سخت ممکن است شیشه‌ای یا شبه‌بلوری و بخش نرم، الاستومری

می‌شود. برای اولین بار توسط دو همکاران [9]، روش اکستروژن همزمان (Co-Extruded) چندین لایه به‌صورت همزمان روی یکدیگر صورت گرفت (شکل ۱) که خواص مورفولوژیکی و حافظه‌شکلی پلیمرهای هوشمند بررسی شد و نتایج مبتنی بر بهبود خواص حافظه‌شکلی نسبت به روش ترکیبی گزارش شد. از جمله محدودیت‌های روش اکستروژن همزمان شامل عدم توانایی تولید موادی که اختلاف دمای ذوب زیادی با یکدیگر دارند، محدودیت در ساخت اشکال پیچیده و هزینه ساخت بالا است [10]. محدودیت‌های اشاره‌شده روش اکستروژن همزمان با استفاده از قابلیت‌هایی که روش‌های ساخت افزودنی (Additive Manufacturing; AM) دارند و در میان آنها روش لایه ذوبی (Fused Deposition Modeling; FDM) قابل رفع است [11].



شکل ۱) شماتیک روش اکستروژن همزمان با قابلیت تولید لایه‌های ضخامت ثابت [10]

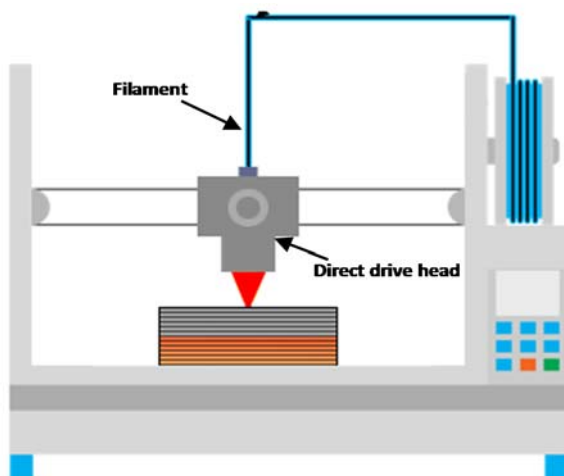
روش‌های ساخت افزودنی از جمله روش‌های ساخت نوین و رو به پیشرفت هستند که توانایی مرتفع‌نمودن چالش‌های ساخت مواد هوشمند را دارا هستند [12]. از جمله مزایای روش چاپ سه‌بعدی، توانایی ساخت قطعات با اشکال پیچیده است که می‌توان موادی که قابلیت سازگاری و ترکیب‌نمودن در همدیگر را ندارند را در کنار یکدیگر تولید نمود [11]. همچنین خاصیت حافظه‌شکلی با کنترل درصد ترکیبات، هندسه و پارامترهای چاپگر سه‌بعدی قابل طراحی است. از جمله متداول‌ترین روش‌های ساخت افزودنی روش FDM است که توانایی ذوب و لایه‌نشانی پلیمرهای مختلف را در کنار یکدیگر دارد. لیو و همکاران [6]، با ترکیب‌کردن افزودنی‌های در فیلامنت مورد استفاده در روش FDM توانستند ضریب انتقال حرارت را تغییر داده و دمای بازیابی مواد حافظه‌شکلی را کنترل کنند. همچنین کاتاردی و همکاران [13]، توانستند با کامپوزیتی‌کردن با استفاده از روش Polyjet خاصیت حافظه‌شکلی را طراحی و ایجاد کنند.

(STM20) جهت ثبت داده‌های زمان، نیرو و جابه‌جایی به‌کار برده شد.

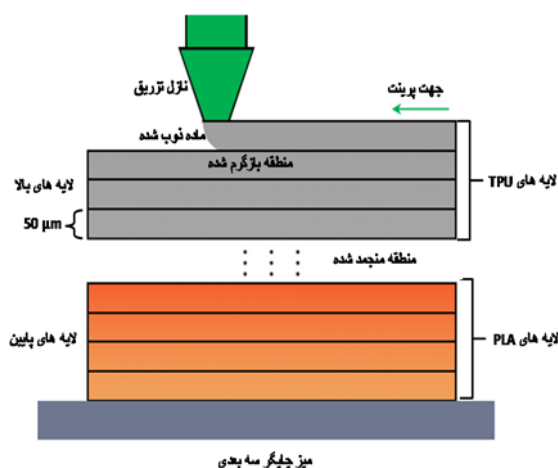
آماده‌سازی نمونه‌ها

چاپگر سه‌بعدی

با توجه به استفاده از فیلامنت نرم TPU برای ساخت نمونه‌ها، چاپگر مورد استفاده از نوع FDM و با کله‌گی (Direct Drive)، جهت جلوگیری از نارسایی تزریق مواد استفاده شد. پریتر مورد استفاده با یک نازل قطر ۰/۳ میلی‌متر و با حداکثر دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد جهت چاپ نمونه‌ها تجهیز شده است که در شکل ۲ نشان داده شده است. همچنین جهت کنترل ضخامت لایه‌ها، راستای پرینت و تعویض فیلامنت، G کدگیری برای ساخت نمونه با استفاده از کد نوشته‌شده در نرم‌افزار متلب با قابلیت کنترل پارامترهای پرینت انجام شد. با توجه به تأثیری که شرایط و راستای پرینت در خواص نمونه دارد، تمامی نمونه‌ها با راستای $\pm 45^\circ$ درجه پرینت شدند [17] و شرایط یکسان پرینت به شرح جدول ۲ برای تمامی نمونه‌ها اعمال شد.



(الف)



(ب)

شکل ۲) الف) شماتیک عملکرد دستگاه چاپگر سه‌بعدی FDM، ب) نحوه لایه‌گذاری چاپگر سه‌بعدی و ترتیب قرارگیری لایه‌ها در نمونه‌های متشکل از TPU و PLA

است. وجود زنجیره‌های مولکولی سفت و نرم در کنار یکدیگر نشان‌دهنده مقداری خاصیت حافظه‌داری در این نوع از پلیمرها است [12]. در دمای پایین، T_g فاز نرم بر خواص مکانیکی پلیمر اثر می‌گذارد و در دماهای بالاتر T_g و T_m فاز سخت، نقطه‌ای را که در آن پیوندهای عرضی فیزیکی جدا می‌شوند را مشخص می‌کنند [16]. هر چند تردی ذاتی و در نتیجه چقرمگی کم پلی‌لاکتیک‌اسید از استفاده آن به‌طور گسترده در بسیاری از زمینه‌ها جلوگیری می‌کند ولی ترکیب‌کردن و کوپلیمره‌کردن، راه‌های معمول برای چقرمه‌کردن پلی‌لاکتیک‌اسید هستند. پلی‌لاکتیک‌اسید پلیمری نیمه‌بلوری است که مقاومت و پایداری خوبی داشته و در ساخت محصولات کاشتنی جراحی به‌کار می‌رود [14].

آزمایش گرماسنجی روبشی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry)

خواص حرارتی پلیمرها توسط دستگاه Netzsch DSC 200F3 مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل حرارتی به‌صورت غیرهم‌دما و برای اندازه‌گیری T_g براساس استاندارد ASTM D ۳۴۱۸-۹۹ به‌صورت رفت و برگشت انجام شد. نمونه‌ها به جرم ۵ میلی‌گرم با آهنگ ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در محدوده دمایی ۷۰- تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، آزمایش شدند. قبل از انجام آزمایش برای حذف تاریخچه ترمومکانیکی، پلی‌یورتان ترموپلاستیک و پلی‌لاکتیک‌اسید تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم و سپس سرد شدند. دمای انتقال با استفاده از آزمون Differential Scanning Calorimetry برای این دو ماده اندازه‌گیری شدند که در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱) خواص حرارتی و مکانیکی پلی‌لاکتیک‌اسید و ترموپلاستیک الاستومر

خواص	PLA	TPU	استاندارد آزمون
چگالی (g/cm ³)	۱/۲۰	۱/۱۵	ASTM D1505
مدول الاستیک (MPa)	۲۶۴۲	۴۰	ASTM D638-02a
مدول خمشی (MPa)	۳۰۵۰	۹۰	ISO 178
دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	۵۸	-۲۸	99-3418 ASTM D
دمای ذوب (°C)	۱۷۰-۱۵۰	۲۱۰	ISO 11357
ضریب انتقال حرارتی (°C ⁻¹)	۸×۱۰ ^{-۵}	۱۰۰×۱۰ ^{-۶}	ASTM E693

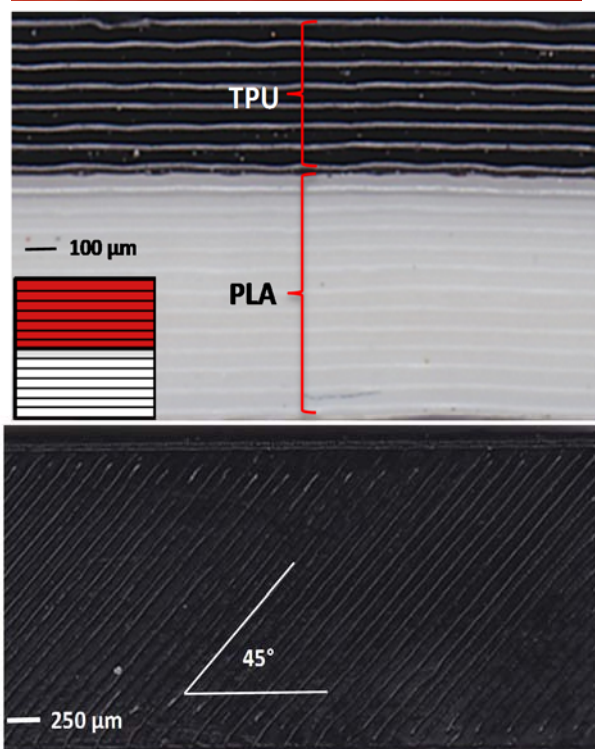
آزمون کشش

با توجه به اهمیت مدول الاستیک در خواص حافظه‌شکلی، مدول الاستیک دو مواد مورد استفاده توسط منحنی تنش- کرنش مطابق با استاندارد ASTM D638-02a برای پلی‌لاکتیک‌اسید ۲۶۴۲ و پلی‌یورتان ترموپلاستیک ۴۰ مگاپاسکال اندازه‌گیری شدند (جدول ۱). همچنین با توجه به اهمیت مدول الاستیک TPU در دمای انتقال جهت تأمین نیروی بازپایی مورد نیاز [9]، مقادیر مدول الاستیک در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد، برای پلی‌لاکتیک‌اسید ۸ و پلی‌یورتان ترموپلاستیک ۳۵ مگاپاسکال اندازه‌گیری شدند. جهت انجام آزمون کشش از یک مخزن آب با جداره شفاف و مجهز به کنترل‌کننده دما استفاده شد، همچنین دستگاه آزمون یونیورسال

چاپ سه‌بعدی پلیمر هوشمند لایه‌ای بر پایه پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌یورتان ترموپلاستیک... ۱۹۷۱ تغییرات دمایی در آزمون‌های حافظه‌شکلی است. برای آزمایش DMTA از دستگاه Netzsch 242C استفاده شد. ابعاد (ضخامت×عرض×طول) نمونه‌های PLA/TPU ساخته‌شده به روش چاپگر سه‌بعدی به‌ترتیب برابر با ۵×۵×۵۰ میلی‌متر بودند.

جدول ۳) مشخصات نمونه‌های پرینت شده PLA/TPU

تعداد لایه		ضخامت لایه (μm)	درصد ترکیب PLA/TPU
PLA	TPU		
۱۲۰	۰	۵۰	۱۰۰/۰ (PLA-Up, TPU-Up)
۹۶	۲۴	۵۰	۸۰/۲۰ (PLA-Up, TPU-Up)
۷۲	۴۸	۵۰	۶۰/۴۰ (PLA-Up, TPU-Up)
۴۸	۷۲	۵۰	۴۰/۶۰ (PLA-Up, TPU-Up)
۲۴	۹۶	۵۰	۲۰/۸۰ (PLA-Up, TPU-Up)
۰	۱۲۰	۵۰	۰/۱۰۰ (PLA-Up, TPU-Up)



شکل ۳) از بالا به پایین به‌ترتیب نمونه چاپ‌شده با ابعاد ۶×۱۰×۵۰ میلی‌متر، نمای جانبی و نحوه اتصال لایه‌های PLA و TPU به یکدیگر، راستای پرینت با زاویه ۴۵ درجه

جدول ۲) خلاصه تنظیمات اعمالی بر روی چاپگر سه‌بعدی

مقدار	مشخصات
۵۰	ضخامت لایه (μm)
۲۱۰	دمای نازل PLA (°C)
۲۰۴	دمای نازل TPU (°C)
۱۰۰	درصد پرشوندگی
۰/۶	ضخامت دیواره (mm)
۴۰	سرعت پرینت (mm/s)
۵۰	دمای میز چاپگر (°C)

طراحی و ساخت نمونه

جهت بررسی درصد ترکیب بر روی خواص حافظه‌شکلی، نمونه‌های ترکیبی دو ماده PLA و TPU با تعداد لایه‌های مشخص در ۶ گروه مختلف و همچنین جهت بررسی اثر لایه‌چینی، نمونه‌ها در دو حالت TPU-Up و PLA-Up مطابق با جدول ۳ ساخته شدند. بررسی اثر نوع لایه‌چینی بر رفتار نمونه‌ها، از آن جهت حایز اهمیت است که دو ماده مورد استفاده بسته به موقعیت قرارگیری در آزمون خمش، تحت نیروهای فشاری و کششی قرار خواهند گرفت[18]، بنابراین بررسی تأثیر این دو حالت بر روی رفتار حافظه‌شکلی ماده حایز اهمیت است، در جدول ۳ به‌منظور یافتن بهترین نسبت ترکیب دو ماده PLA و TPU با نسبت‌های نزدیک به یکدیگر ساخته شدند[14, 27]. نمونه‌ها با ابعاد ۶×۱۰×۵۰ میلی‌متر[19] و تعداد لایه‌ها با توجه به ضخامت ۶ میلی‌متری هر نمونه، ۱۲۰ لایه با ضخامت لایه ۵۰ میکرومتر ساخته شدند. شرایط یکسان مطابق با جدول ۳ بر روی تمامی نمونه‌ها اعمال شد و در شکل ۳ نحوه لایه‌چینی و ابعاد نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

آزمایش دینامیکی مکانیکی حرارتی (Differential Scanning Calorimetry)

مطالعه رفتار ترموویسکوالاستیک آمیزه‌ها با آزمایش DMTA انجام شد و مدول ذخیره، مدول اتلاف و تانژانت دلتا به‌صورت توابعی از دما در بسامدهای مختلف محاسبه شد[20]. دستگاه اندازه‌گیری عوامل دینامیکی، اطلاعات مربوط به موقعیت دماهای انتقال پلیمر و خصوصیات مکانیکی آن را فراهم می‌سازد. به کمک این دستگاه مدول ذخیره، مدول اتلاف و $\tan\delta$ به‌صورت توابعی از دما اندازه‌گیری می‌شوند. بدین منظور در حالی که دما از دماهای پایین‌تر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر با نرخ خاص در حال افزایش است، تغییر شکل سینوسی به پلیمر وارد می‌شود. علاوه‌بر انتقال‌های نوع اول و دوم که دماهای مربوط به T_g و T_m است، اطلاعات مربوط به جدایی فازی در پلیمر، بلورینگی و خواص مکانیکی همچون مدول ناحیه مسطح شیشه‌ای و لاستیکی از اطلاعات خروجی این آزمون است.

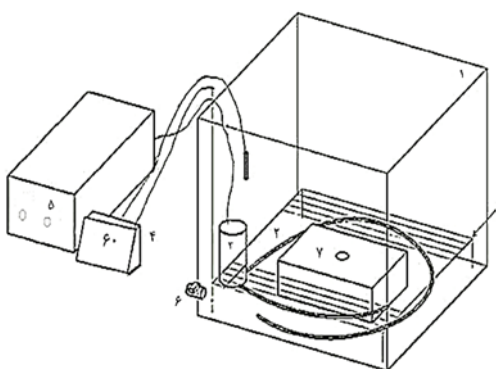
محدوده دمایی آزمایش برای نمونه‌های تهیه‌شده با روش اختلاط مذاب ۳۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، بسامدها ۰/۵، ۱، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ هرتز و آهنگ تغییرات دما ۲ دقیقه بر درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است. آهنگ تغییرات دما در آزمون DMTA مطابق با

آزمایش حافظه‌شکلی

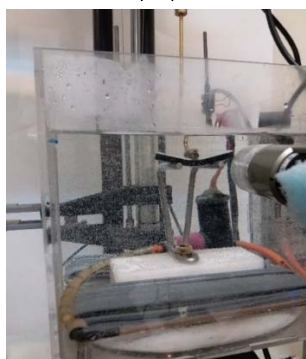
در این رابطه ε_u کرنش برگشت یا الاستیک، ε_m کرنش حداکثر اعمالی و N شماره سیکل مشخص شده است. نسبت تثبیت به قابلیت ماده در برگشت به حالت اولیه پس از حرارت دادن آن تا محدوده دمای انتقال گفته می‌شود. به عبارتی دیگر پس از حرارت‌دهی دوباره نمونه چه مقدار به شکل اولیه بازگشته است، در این حالت هر چه مقدار کرنش پسماند کمتر باشد، مقدار نسبت بازیابی به ۱ نزدیک‌تر خواهد بود. این نسبت از داده‌های خروجی مرحله چهارم شکل ۵ و توسط رابطه ۲ به دست می‌آید:

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)} \times 100 \quad (2)$$

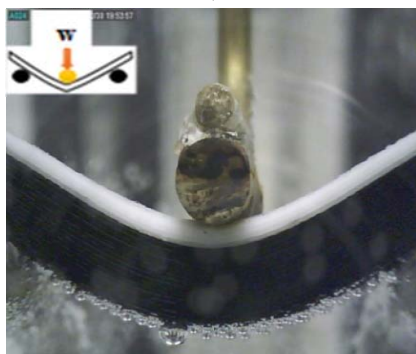
ε_p کرنش پلاستیک یا کرنش پسماند است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴ (الف) محفظه تنظیم دما؛ ۱: محفظه آب، ۲: المنت سیمی، ۳: پمپ گردش آب، ۴: کنترل‌کننده دما، ۵: منبع تغذیه، ۶: شیر تخلیه، ۷: تکیه‌گاه نصب فک‌های پایین آزمون، (ب) محفظه آزمون حافظه‌شکلی، (ج) نمای نزدیک تغییر شکل با استفاده از دوربین دیجیتال

با استفاده از آزمون ترمومکانیکی عملکرد حافظه‌شکلی (نسبت تثبیت و نسبت بازیابی) مورد بررسی قرار گرفت [21]. جهت انجام آزمایش مذکور از یک مخزن آب با جداره شفاف و مجهز به کنترل‌کننده دما استفاده شد که در شکل ۴- الف نشان داده شده است، همچنین دستگاه آزمون یونیورسال جهت ثبت داده‌های زمان، نیرو و جابه‌جایی به کار برده شد. استفاده از آب در آزمون ترمومکانیکی به دو دلیل، در نظرگرفتن تأثیر سیال بر خواص حافظه‌شکلی در کاربردهای پزشکی و بدن انسان و انتقال حرارت یکنواخت آب حایز اهمیت است [20]. آزمون ترمومکانیکی در حالت خمش سه نقطه‌ای [19] و مطابق با استاندارد ASTM D790 صورت گرفت، به این صورت که دو انتهای نمونه مقید و مرکز نمونه توسط لودسل دستگاه کشش جهت اعمال نیرو قرار داشت که در شکل‌های ۴- ب و ۴- ج قابل مشاهده است. مکانیزم عملکرد پلیمرهای حافظه‌دار با محرک دما در چهار مرحله مطابق با شکل ۵ خلاصه می‌شود: ۱- بارگذاری: ابتدا نمونه تا دمای بالاتر از دمای انتقال گرم شده (۶۵ درجه سانتی‌گراد) و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اشاره‌شده نگهداری شد، سپس تغییر شکل و به اندازه ۱۰ میلی‌متر اعمال شد. ۲- سرمایش: با حفظ تغییر شکل ایجادشده، دمای پلیمر با سرعت بالا به دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد کاهش داده می‌شود. این امر به این دلیل است که از تغییرات رهایش تنش در نمونه‌ها جلوگیری شود. ۳- باربرداری: بار اعمالی در مرحله بارگذاری از روی پلیمر برداشته شده و نمونه در حالت آزاد قرار می‌گیرد. پس از باربرداری مقداری کمی از تغییر شکل اعمال‌شده باز می‌گردد که به آن کرنش برگشت و یا الاستیک گفته می‌شود. ۴- بازگشت: دمای پلیمر حافظه‌دار با نرخ ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای انتقال افزایش داده شد، با نزدیک شدن دما به دمای انتقال، پلیمر به حالت اولیه خود بازمی‌گردد. پس از بازگشت پلیمر به حالت اولیه مقداری از تغییر شکل ایجادشده در آن باقی می‌ماند که به آن کرنش پلاستیک یا پسماند گفته می‌شود. در این آزمون همچنین با استفاده از دوربین دیجیتال (Dino-Lite - Digital-Microscope) داده‌های مربوط به جابه‌جایی نمونه ضبط شدند.

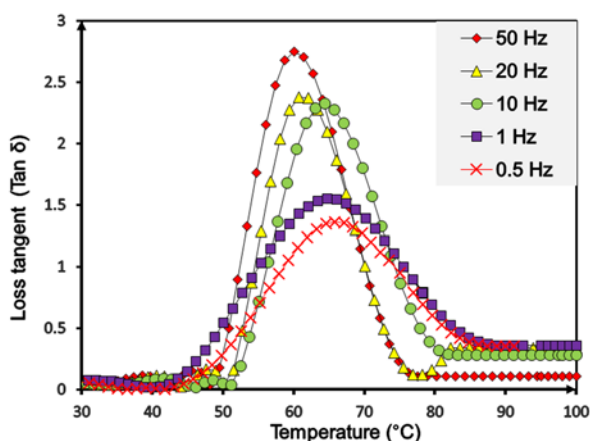
بر اساس آزمون ترمومکانیکی قابلیت حافظه‌شکلی با محاسبه مقادیر نسبت تثبیت و نسبت بازیابی قابل اندازه‌گیری و مقایسه است [9]. نسبت تثبیت به قابلیت ماده حافظه‌شکلی در حفظ کردن شکل ثانویه پس از سرد کردن اشاره دارد. به عبارتی دیگر پس از باربرداری از روی نمونه تا چه اندازه‌ای نمونه حالت ثانویه را در خود حفظ نموده است، در این حالت هر چه مقدار کرنش الاستیک کمتر باشد مقدار نسبت تثبیت به ۱ نزدیک‌تر خواهد شد. این قابلیت از داده‌های به دست آمده در مرحله سوم شکل ۵ و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

$$R_f = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m} \times 100 \quad (1)$$

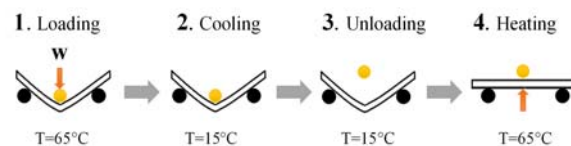
اگر مقدار آن زیاد باشد خواص الاستیک در ماده باقی می‌ماند و همین طور استحکام و مقاومت در برابر تغییر شکل آن افزایش می‌یابد. هر چه درجه اتصالات عرضی بیشتر شود مدول و سختی ماده افزایش می‌یابد.

نتایج ارایه‌شده برای تأثیر فرکانس نشان‌دهنده اثرات فرکانس بر روی مدول ماده‌ها در دمای ۶۰ الی ۶۵ درجه سانتی‌گراد است. در فرکانس‌های پایین، ماده دارای مدول پایین است و مشابه یک رابر عمل می‌کند. در فرکانس‌های بالا، ماده مشابه با جامدهای الاستیک عمل می‌کند و دارای مدول بالایی است. همچنین یک تعادل میان زمان و دما برای مواد ویسکوالاستیک، وجود دارد. برای مثال، یک پلیمر که تحت شرایط آزمون معین، رفتار شبه رابری دارد، با افزایش نرخ کرنش و یا فرکانس آزمایش، می‌تواند رفتاری صلب از خود نشان دهد.

نتایج تانژانت اتلاف نمونه‌های تهیه‌شده به روش چاپ سه‌بعدی مطابق با نمودارهای ۱ و ۲ نشان می‌دهد که با افزایش بسامد تانژانت اتلاف افزایش می‌یابد. برای ماده PLA در دماهای بیشتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد تغییرات بسامد در مدول اتلاف بی‌تأثیر است و وجود قله در نمودارهای تانژانت اتلاف نمونه‌های تهیه‌شده در نمودار ۱ متناظر با T_g است. با توجه به ظهور قله‌های بیشتر در نمودار تانژانت دلتای ماده PLA، این ماده خاصیت حافظه‌داری مناسبی را از خود نشان می‌دهد. با افزایش بسامد، مقادیر تانژانت اتلاف افزایش یافته و دمای انتقال نمودار به دماهای پایین‌تر میل می‌کند؛ به عبارت دیگر T_g کاهش می‌یابد. در ماده PLA با افزایش بسامد از ۵/۵ به ۵۰ هرتز مقدار T_g در حدود ۸ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. تانژانت اتلاف برای ماده TPU با افزایش بسامد افزایش می‌یابد، همچنین مطابق نمودارهای ۱ و ۲ در بسامدهای بالای ۱۰ و زیر ۱ هرتز نتایج تانژانت دلتای هر دو ماده بسیار به هم نزدیک بوده و به عبارتی مستقل از بسامد است. همچنین تانژانت دلتای ماده TPU نسبت به PLA پایین‌تر بوده و بیشینه تانژانت دلتای PLA ده برابر تانژانت دلتای TPU است که نشان‌دهنده اتلاف بیشتر ماده PLA نسبت به TPU است.



نمودار ۱) تانژانت اتلاف ماده PLA در بسامدهای ۵/۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ هرتز و آهنگ تغییرات دما ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه



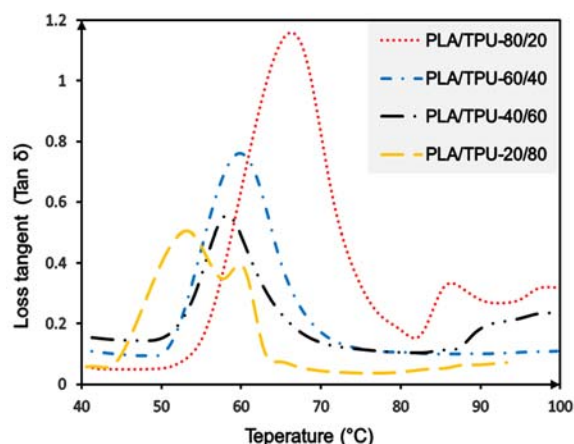
شکل ۵) آزمون خمش سه‌نقطه و مراحل اندازه‌گیری نسبت بازیابی و نسبت تثبیت

نتایج و بحث

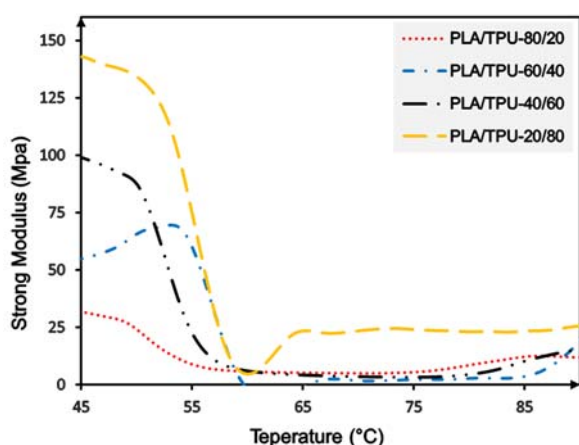
نتایج آزمایش دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA)

بررسی دمای انتقال شیشه‌ای اطلاعات مفیدی در زمینه رفتار ترکیب حافظه‌شکلی خواهد داد؛ جهت به‌دست‌آوردن دمای انتقال شیشه‌ای نسبت‌های مختلف ترکیب و همچنین تعیین مقادیر تانژانت اتلاف ($\tan\delta$) از آزمون DMTA استفاده شد. همان طور که از بررسی منحنی‌های ویسکوالاستیک دینامیکی ترکیبات پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌یورتان ترموپلاستیک توسط محققان دیگر مشخص است [8]، همه ترکیبات پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌یورتان ترموپلاستیک دارای دو دمای انتقال شیشه‌ای یکی برای پلی‌یورتان ترموپلاستیک در محدوده ۳۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد و دیگری برای پلی‌لاکتیک‌اسید در محدوده ۵۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد هستند. اختلاف دمای موجود نشان می‌دهد که پلی‌لاکتیک‌اسید و پلی‌یورتان ترموپلاستیک به‌صورت ترمومکانیکی امتزاج‌ناپذیر هستند. مکانیزم حافظه‌داری آمیزه PLA/TPU بر پایه دمای انتقال شیشه‌ای ماده PLA است، بنابراین بررسی T_g به‌منظور مطالعه خاصیت حافظه‌داری از اهمیت بالایی برخوردار است.

مطابق با نمودارهای ۱ و ۲ دمای انتقال شیشه‌ای اندازه‌گیری‌شده برای PLA ۵۸ الی ۶۲ درجه سانتی‌گراد است. همچنین ماده TPU در محدوده دمایی ۶۰ الی ۶۸ درجه سانتی‌گراد دارای تغییرات تانژانت اتلاف است که نشان‌دهنده مقدار جزیی خاصیت حافظه‌شکلی در آن است. با توجه به اینکه TPU دسته منحصر به فردی از پلاستیک‌ها (کوپلیمر چند فاز بلاک) است و بخش‌های نرم الاستومرهای TPU به‌طور عمده از پلی‌استر، پلی‌اتر و گروه کوچک پلی‌کاپرولاکتون تشکیل شده‌اند، عملکرد حافظه‌شکلی آن می‌تواند ناشی از وجود پلی‌استر با دمای انتقال شیشه‌ای ۶۵ درجه سانتی‌گراد و پلی‌کاپرولاکتون با دمای ذوب ۶۰ درجه سانتی‌گراد باشد. پلی‌یورتان‌ها حاوی بخش‌های زنجیری نرم و سخت متناوب هستند، بخش سخت ممکن است شیشه‌ای یا شبه‌بلوری باشد و بخش نرم الاستومری است. در دمای پایین، T_g فاز نرم بر خواص مکانیکی پلیمر اثر می‌گذارد و در دماهای بالاتر T_g و T_m فاز سخت، نقطه‌ای را که در آن پیوندهای عرضی فیزیکی جدا می‌شوند را مشخص می‌کنند. عواملی که بر روی میزان جدایی فازی در مواد پلی‌یورتانی موثر است شامل پیوند هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری، طول بخش، قطبیت، بلورینگی، ترکیب درصد کلی و همچنین تاریخچه حرارتی و مکانیکی هستند [16]. پیوند عرضی بر روی حرکت زنجیره پلیمری موثر بوده و



نمودار ۳) نتایج تانژانت اتلاف نمونه‌های لایه‌ای متشکل از دو ماده PLA/TPU

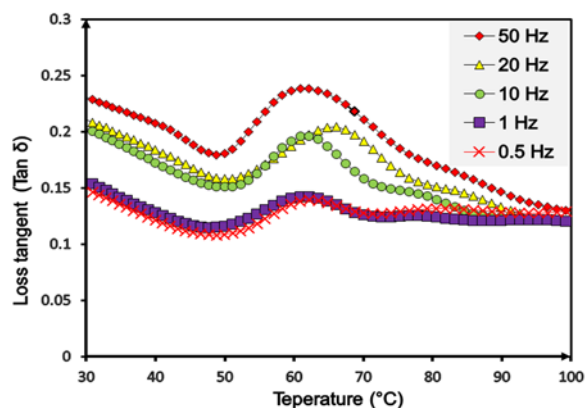


نمودار ۴) نتایج مدول ذخیره نمونه‌های لایه‌ای متشکل از دو ماده PLA/TPU

اثر حافظه‌شکلی در ترکیبات پلی‌لاکتیک‌اسید- پلی‌یورتان ترموپلاستیک

در تحقیقات پیشین خواص حافظه‌شکلی در حالت کششی بر روی نمونه‌های ورقه‌ای [14] و فوری ترکیب حافظه‌دار بررسی شده است. در این تحقیق، برای اولین بار رفتار حافظه‌شکلی در حالت خمشی بر روی نمونه چاپ‌شده به‌صورت لایه‌ای و ترکیبی بررسی شده است. دمای انتقال حافظه‌شکلی دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌لاکتیک‌اسید انتخاب شده و خواص حافظه‌شکلی با تغییر نسبت ترکیب، لایه‌چینی با دو روش TPU-UP و PLA-UP مورد بررسی قرار گرفته و مقایسه شدند.

PLA یک پلیمر نیمه‌کریستالی با خاصیت حافظه‌شکلی است، مناطق کریستالی PLA به‌عنوان نقاط شبکه برای حفظ شکل اولیه نمونه و مناطق آموری آن نقش واحدهای کلید را بازی می‌کنند. چنانچه ترکیب PLA/TPU تا دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای PLA حرارت داده شود ماده کاملاً نرم شده و جریان می‌یابد [21]. در این حالت تنش اعمال‌شده باعث جهت‌گیری زنجیره‌ها در ماده PLA شده و به واسطه وجود دامنه‌های سخت در TPU که همچون اتصالات عرضی عمل می‌کنند، در ماده ذخیره می‌شود. در طول پروسه تغییر شکل TPU به‌عنوان عامل



نمودار ۵) تانژانت اتلاف ماده TPU در بسامدهای ۵۰، ۲۰، ۱۰، ۱، ۰/۵ و ۰/۱ هرتز و آهنگ تغییرات دما ۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه

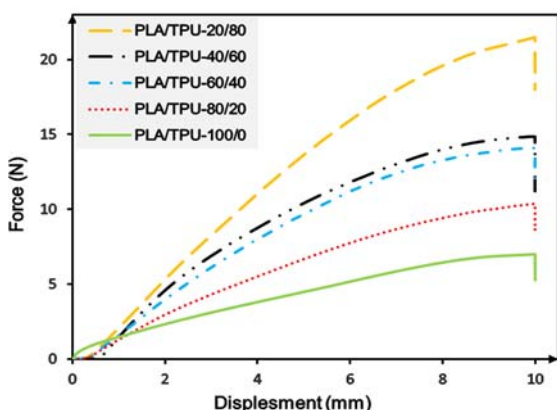
نتایج مدول ذخیره نشان‌دهنده اثر نیروهای بین مولکولی بر روی جاذبه مدول ذخیره‌سازی شده است. زمانی که پیوند هیدروژنی افزایش می‌یابد، مدول در گستره دمایی افزایش می‌یابد و T_g نیز افزایش می‌یابد. نمودارهای $Tan\delta$ مربوطه، علاوه بر نشان‌دادن شیفت در دمای T_g ، نشان‌دهنده کاهش در ارتفاع پیک‌های نمودار $Tan\delta$ است. ارتفاع پیک‌های نمودار $Tan\delta$ شاخصی برای میزان خواص آمورف و یا میزان بلورینگی (Crystallinity) ماده ترموپلاست شبه‌کریستالی است.

با توجه به اینکه تانژانت اتلاف نسبت مدول اتلاف به ذخیره است، در نمودارهای ۳ و ۴ با افزایش TPU مقادیر تانژانت اتلاف کاهش و مدول ذخیره افزایش می‌یابد. به بیانی دیگر مدول ذخیره که نشان‌دهنده رفتار الاستیک ترکیبات پلی‌لاکتیک‌اسید- پلی‌یورتان ترموپلاستیک است به تدریج با افزایش مقدار پلی‌یورتان ترموپلاستیک نسبت به مدول اتلاف افزایش می‌یابد. افزایش مقادیر تانژانت اتلاف در نمونه‌ها نشان‌دهنده تمایل بیشتر نمونه‌ها برای اتلاف انرژی نسبت به ذخیره آن است. چنانچه از منحنی‌های $Tan\delta$ مشخص است نمونه‌های با نسبت ترکیب PLA/TPU ۸۰/۲۰ دارای مقادیر انرژی اتلاف بالاتری نسبت به نمونه‌های دیگر هستند که از مقادیر بالاتر پلی‌لاکتیک‌اسید ناشی شده است. مطابق با نمودار ۴ با افزایش مقدار پلی‌یورتان ترموپلاستیک نرم به پلی‌لاکتیک‌اسید ترد همان‌طور که انتظار می‌رود مقادیر مدول ذخیره افزایش یافته و نسبت $Tan\delta$ کاهش می‌یابد. همچنین در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای ترکیبات، مدول‌های ذخیره ترکیبات به‌صورت ناگهانی به‌دلیل رسیدن دمای انتقال شیشه‌ای و در پی آن نرم‌شدن ترکیب کاهش می‌یابد و به مقادیر انرژی ذخیره و اتلاف پلی‌یورتان ترموپلاستیک می‌رسند. به‌طور خلاصه هر دو ماده اشاره‌شده دارای خاصیت حافظه‌شکلی بوده و دمای انتقال ۵۸ الی ۶۲ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای مشترک انتقال نمونه‌ها است. همچنین وابستگی PLA به فرکانس اعمالی بیشتر بوده که نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه شرایط مکانیکی آزمون ترمومکانیکی مانند نرخ اعمال کرنش و مقدار تغییر شکل است.

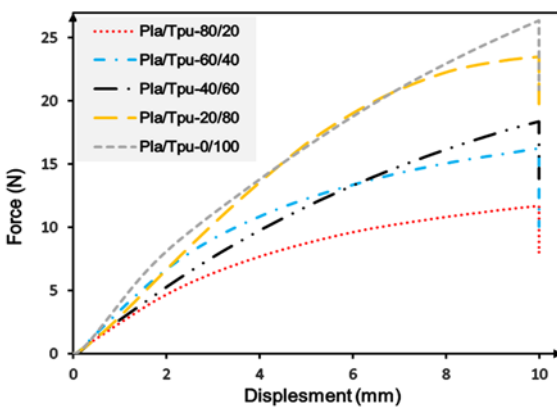
نتایج آزمون خمش (مقاومت خمشی)

یکی از کاربردهای آزمون خمش پلیمرهای هوشمند، ایجاد تغییر شکل در دمای بالاتر از دمای ذوب فاز سویچ‌کننده و سپس کاهش دما با حفظ تغییر شکل است. هدف از این عمل ایجاد تغییر شکل ثانویه (قابل بازگشت) در پلیمر و استفاده از خاصیت بازگشت‌پذیری (حافظه‌شکلی) است. از مقایسه مقدار حداکثر نیروی اندازه‌گیری شده در آزمون خمش و نیروی اندازه‌گیری شده در آزمون نیروی بازیابی می‌توان قابلیت ماده در بازیابی نیرو را بررسی کرد. نتایج آزمون خمش داده‌های خروجی مرحله یک در شکل ۵ هستند که توسط لودسل دستگاه کشش ثبت شده‌اند.

نتایج به‌دست‌آمده در نمودار ۵ نشان می‌دهند که با افزایش درصد TPU مقدار نیروی خمشی نیز افزایش می‌یابد که نشأت گرفته از مدول یانگ بالای TPU در دمای آزمون خمش است، در حالی که در دمای محیط PLA مدول بیشتری نسبت به TPU دارد. دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در PLA بیشتر از دمای T_g بوده و به همین دلیل این ماده مقاومت چندان در مقابل نیروی خمشی ندارد. با توجه به اینکه مقادیر مدول الاستیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، برای PLA ۸ و TPU ۳۵ مگاپاسکال اندازه‌گیری شدند، فاز الاستیک PLA در مقابل فاز الاستیک TPU نیروی بسیار پایینی جهت بازگشت را دارد.



(الف)

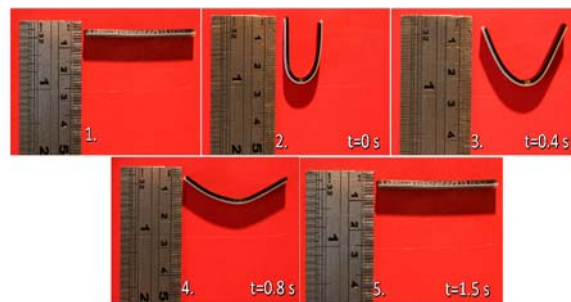


(ب)

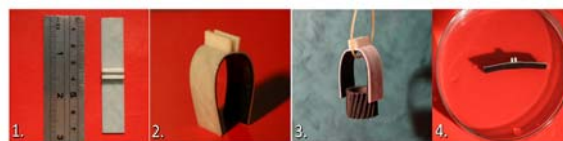
نمودار ۵) نتایج آزمون خمش سه‌نقطه‌ای؛ الف) نمونه‌های PLA-UP، ب) نمونه‌های TPU-UP

چقرمه‌کننده عمل کرده و از شکست نمونه‌ها PLA/TPU جلوگیری می‌کند؛ در نتیجه انرژی داخلی می‌تواند حفظ شود و تنش داخلی در ترکیب‌ها ذخیره می‌شود. با کاهش دما تا زیر دمای کلید نمونه و با حذف نیرو انرژی کرنش به واسطه قفل شدن فازهای آموری صلب و کریستالی در PLA در وضعیت شیشه‌ای در دمای اتاق ذخیره می‌شود و همچنین شکل موقت در ماده حفظ خواهد شد. زمانی که دما تا بالای T_g پلی‌لاکتیک اسید افزایش پیدا می‌کند مولکول‌ها انرژی ذخیره‌شده را آزاد می‌کنند و نمونه‌ها به شکل اولیه خود باز می‌گردند. مدول الاستیک اندازه‌گیری شده در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد، برای پلی‌لاکتیک اسید ۸ و پلی‌یورتان ترموپلاستیک ۳۵ مگاپاسکال که چقرمگی و انرژی مناسب TPU برای تامین نیروی بازگشت و سرعت بازگشت بالا را نشان می‌دهد.

سرعت بازیابی و مقدار آن از موارد مهم در کاربردهای نظیر عملگرها و پزشکی است. شکل ۶ مثالی از ایجاد شکل موقت و قابلیت برگشت‌پذیری نمونه ۴۰/۶۰ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همچنین شکل ۷ نمونه‌ای از کاربرد مواد هوشمند لایه‌ای به‌عنوان عملگر را نشان می‌دهد (دمای شکل‌دهی ۶۰ درجه سانتی‌گراد است و در مدت زمان ۱/۵ ثانیه بازیابی صورت گرفت). در شکل ۶ زمان طی شده برای بازگشت نمونه خم شده نشان داده شده است (تمامی تصاویر از نمای جانبی نمونه تهیه شده‌اند). سرعت بازگشت در این نمونه نسبت به تحقیقات گذشته [13, 15] بسیار بالا است، هر چند سرعت بازگشت متأثر از فاکتورهای نظیر درصد عناصر، دمای بازیابی، دمای تغییر شکل اولیه و پارامترهای ساخت و آزمون است و برای نسبت‌های مختلف قابل بررسی است. زمان بازیابی بدون تأخیر اولیه و در لحظه تماس نمونه با آب ۶۰ درجه سانتی‌گراد شروع شده و نمونه در زمان ۱/۵ ثانیه به‌طور کامل بازیابی شده است.

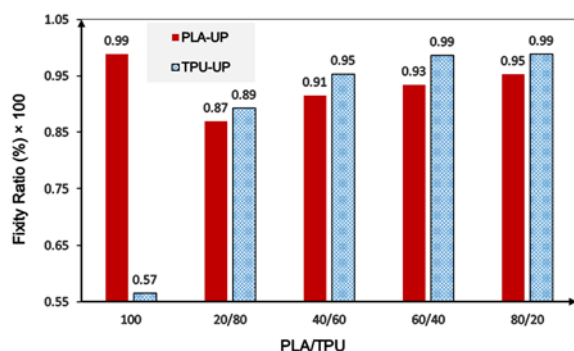


شکل ۶) میزان بازگشت نمونه خم شده در زمان‌های مختلف



شکل ۷) نمونه‌ای از عملگر ساخته‌شده به روش لایه‌ای و کاربرد آن، ۱) شکل اولیه، ۲) ایجاد شکل ثانویه، ۳) حمل وزنه ۱۵ گرم، ۴) بازیابی به شکل اولیه

مواد پلیمری هستند، در حالی خود تأثیرپذیرفته از درهم‌تنیدگی ماکرومولکول‌ها، فازهای کریستالی، پیوندهای عرضی شیمیایی و یا نفوذ متقابل نقاط شبکه‌ها است [18]. در دمای محیط، PLA سخت و شکننده بوده و قابلیت تغییر شکل صدهای بدون شکست در جریان آزمون را ندارد. به صورت ایده‌آل هر چه میزان نسبت تثبیت به ۱۰۰٪ نزدیک‌تر باشد ماده خاصیت حافظه‌شکلی بهتری را دارا است. این حالت می‌تواند با مناطق کریستالی که نقش اصلی را در قابلیت تثبیت دارند، تقویت شود. نمودار ۶ مقادیر نسبت تثبیت را نشان می‌دهد، مطابق با نتایج به دست آمده با افزایش درصد PLA، مقدار نسبت تثبیت برای نمونه‌های لایه‌ای افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش PLA میزان کلیدهای شبکه که شامل دو عامل کریستاله‌شدن و دمای T_g هستند، افزایش یافته و تعداد پیوندهای عرضی که نقش نقاط شبکه را دارند کاهش می‌یابد. افزایش TPU باعث تقویت نقاط شبکه و برگشت الاستیک می‌شود و نسبت تثبیت را کاهش می‌دهد.



نمودار ۶) نسبت تثبیت برای نسبت‌های وزنی مختلف و لایه‌چینی‌های TPU-UP و PLA-UP

نسبت تثبیت در نمونه‌های TPU-UP بیشتر از PLA-UP است، تأثیر لایه‌چینی بر روی نسبت تثبیت نمونه‌های TPU-UP و PLA-UP بسیار جزئی است ولی با توجه به تکرارپذیری نتایج در تمامی نمونه‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌چینی تأثیر بسیار کمی بر روی نسبت تثبیت دارد.

در نمونه‌های لایه‌ای با توجه به اینکه ماده ترکیب نشده و به صورت یک‌پارچه بوده، نقش کلیدهای شبکه در تثبیت حالت ثانویه تأثیرگذارتر است. با افزایش مقدار TPU مدول ذخیره کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار الاستیک ماده است، همچنین با افزایش مقدار PLA، $\tan\delta$ که نشان‌دهنده انرژی اتلاف است افزایش می‌یابد، یعنی ماده انرژی کمتری می‌تواند ذخیره کند و بیشتر تلف می‌کند، در نتیجه ماده نرخ تثبیت کمتری دارد. در نمونه‌های لایه‌ای با توجه به اینکه ماده ترکیب نشده و به صورت یک‌پارچه بوده، نقش کلیدهای شبکه در تثبیت حالت ثانویه تأثیرگذارتر است. با افزایش مقدار TPU مدول ذخیره کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده رفتار الاستیک ماده است، همچنین $\tan\delta$ که نشان‌دهنده انرژی اتلاف است افزایش می‌یابد، یعنی

در عین حال که درصد ترکیب‌ها در نمونه‌های TPU-UP و PLA-UP برابر است ولی لایه‌چینی متفاوت است. در نمونه‌هایی که درصد TPU بیشتر است، افزایش نیرو در لایه‌چینی TPU-UP مشاهده می‌شود، که به دلیل رفتار متفاوت ماده در حالت فشار و کشش است. با توجه به نوع لایه‌چینی قسمتی از نمونه‌ها در حالت کشش و قسمتی دیگر در حالت فشار قرار دارند. کشش الیاف موجب جهت‌گیری محوری مولکول‌ها و افزایش بلورینگی می‌شود. کشش موجب افزایش بلورینگی می‌شود و بدین صورت میزان هم‌ترازی مولکول‌ها، افزایش می‌یابد. بدین صورت، حجم داخل نواحی آمورف، کاهش می‌یابد و بنابراین، میزان قیود موجود بر سر راه حرکت زنجیره مولکولی تغییر می‌کند. یک چنین تغییراتی در حقیقت موجب تغییر قابل توجه در خواص فیزیکی و مکانیکی ماده مانند سفتی و استحکام می‌شود که نشات گرفته از نوع لایه‌چینی هستند.

تأثیر لایه‌چینی بر روی مقاومت خمشی نمونه‌های TPU-UP و PLA-UP بسیار جزئی است ولی با توجه به تکرارپذیری نتایج در تمامی نمونه‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌چینی تأثیر بسیار کمی بر روی مقاومت خمشی دارد. در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد که بالاتر از دمای انتقال پلیمر است پلیمر حافظه‌شکلی در یک حالت فوق الاستیک قرار دارد، بنابراین رهاش تنش در پلیمر حافظه‌شکلی باعث کاهش نیرو خواهد شد، این حالت در انتهای کورس تغییر شکل رخ داده است. در مراحل میانی سرد کردن به دلیل انقباض دمایی ماده در اثر کاهش دما، نیرو کاهش می‌یابد و در مراحل پایانی به دلیل مدول بالای ماده در دمای محیط نیرو صفر خواهد شد.

نسبت بازیابی و تثبیت

بر اساس آزمون ترمومکانیکی قابلیت حافظه‌شکلی با محاسبه مقادیر نسبت تثبیت و نسبت بازیابی قابل اندازه‌گیری و مقایسه است. همچنین ارتباط بین نیرو- تغییر شکل و بین نیرو- دما با استفاده نسبت تثبیت و نسبت بازیابی به دست می‌آیند [14]. نسبت تثبیت به قابلیت ماده حافظه‌شکلی در حفظ کردن شکل ثانویه پس از سرد کردن در زیر دمای انتقال گفته می‌شود. در این حالت هر چه مقدار کرنش الاستیک کمتر باشد مقدار نسبت تثبیت به ۱ نزدیک‌تر خواهد شد. این قابلیت از داده‌های به دست آمده در مرحله سوم شکل ۵ و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه می‌شود.

نسبت بازیابی به قابلیت ماده در برگشت به حالت اولیه پس از حرارت دادن آن تا محدوده دمای انتقال گفته می‌شود، در این حالت هر چه مقدار کرنش پسماند کمتر باشد مقدار نسبت بازیابی به ۱ نزدیک‌تر خواهد بود. این نسبت از داده‌های خروجی مرحله چهارم شکل ۵ و توسط رابطه ۲ به دست می‌آید. نسبت تثبیت و بازیابی با استفاده از تجهیزات نشان داده شده در شکل ۴ اندازه‌گیری شده‌اند.

وجود نقاط شبکه و قابلیت برگشت به حالت اولیه دو پیش‌نیاز پلیمرهای حافظه‌شکلی است. نقاط شبکه تعیین‌کننده شکل اصلی

است، در این پژوهش دمای تغییر شکل و بازیابی ثابت در نظر گرفته شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق به منظور دستیابی به ترکیب حافظه‌شکلی مطلوب، پلی‌یورتان ترموپلاستیک نرم با پلی‌لاکتیک‌اسید زیست‌تخریب‌پذیر ترکیب شده و نمونه‌های مستطیلی‌شکل از نسبت‌های وزنی مختلف این ترکیب توسط چاپگر سه‌بعدی تولید شدند. خواص حافظه‌شکلی مواد مورد اشاره بررسی شده و نتایج به شرح زیر است:

الف) نتایج آزمون DMTA نشان داد که دمای انتقال نمونه‌ها به مراتب دمای پایین‌تر نسبت به تحقیقات گذشته است. همچنین وابستگی PLA به فرکانس اعمالی بیشتر بوده که نشان‌دهنده تأثیر قابل توجه شرایط مکانیکی آزمون ترمومکانیکی مانند نرخ اعمال کرنش و مقدار تغییر شکل است. همچنین با افزایش مقدار پلی‌یورتان ترموپلاستیک نرم به پلی‌لاکتیک‌اسید ترد همان طور که انتظار می‌رود مقادیر مدول ذخیره افزایش یافته و مقادیر $\tan\delta$ کاهش می‌یابد.

ب) مدول الاستیک اندازه‌گیری‌شده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، PLA ۸ و TPU ۳۵ مگاپاسکال که چقرمگی و انرژی مناسب TPU برای تامین نیروی بازگشت و سرعت بازگشت بالا را نشان می‌دهد. سرعت بازگشت در این نمونه نسبت به تحقیقات گذشته بسیار بالا است که از مقادیر انرژی ذخیره شده در TPU و لایه‌ای بودن نمونه‌ها نشأت می‌گیرد.

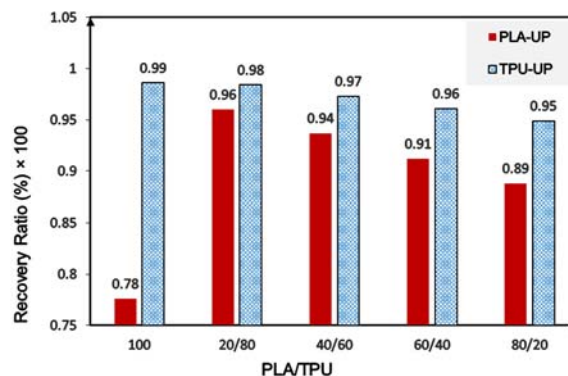
ج) با افزایش درصد TPU مقدار نیروی خمشی نیز افزایش یافته که نشأت گرفته از مدول یانگ بالای و اتصالات عرضی TPU در دمای آزمون خمش است. همچنین به دلیل رفتار متفاوت ماده در حالت فشار و کشش، لایه‌چینی در مقادیر نیروی خمش و رفتار حافظه‌شکلی موثر است.

د) با افزایش درصد PLA مقدار نسبت تثبیت برای نمونه‌های لایه‌ای افزایش یافته که به دلیل افزایش درصد کلیدهای شبکه است. در نمونه‌های لایه‌ای با توجه به اینکه ماده ترکیب نشده و به صورت یک‌پارچه بوده، نقش کلیدهای شبکه در تثبیت حالت ثانویه تأثیرگذارتر است. با افزایش درصد ترکیب TPU مقادیر بازیابی افزایش می‌یابد زیرا مقاومت الاستیک و انرژی کرنشی ذخیره‌شده در آنها افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش مقدار PLA رهايش تنش در نمونه‌ها بیشتر شده و در نتیجه مقادیر کرنش پلاستیک بیشتر می‌شوند. نتایج نوع لایه‌چینی نشان داد که تأثیر آن بر روی خواص حافظه‌شکلی بسیار ناچیز است.

به‌طور خلاصه نمونه‌های تولیدی به‌صورت لایه‌ای بهبود خواص حافظه‌شکلی نسبت به تحقیقات گذشته داشته به‌طوری که مقادیر نسبت‌های بازیابی و تثبیت بالای ۹۰٪ بودند. همچنین بازیابی آنها در دمای پایین‌تر و با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. بهبود در خواص حافظه‌شکلی نمونه‌های لایه‌ای به واسطه عدم ترکیب و

ماده انرژی کمتری می‌تواند ذخیره کند و بیشتر تلف می‌کند در نتیجه ماده نرخ تثبیت کمتری دارد.

به‌طور کلی مقدار بازیابی از انرژی ذخیره‌شده کرنش داخلی و آنتروپی پیکربندی ناشی می‌شود^[10] که به واسطه حرارت‌دادن برای بازیابی به راحتی آزاد می‌شود. دمای بازیابی نیز اثرگذار است، زیرا با افزایش دمای بازیابی آنتروپی افزایش و اثر انرژی ذخیره‌شده بر اثر کرنش کم می‌شود. از جمله عواملی دیگری که در مقدار بازیابی موثر است اختلاف مدول بین دو ماده در دمای بازگشت نیز است. به‌طور ایده‌آل مواد هوشمند باید به‌صورت ۱۰۰٪ به حالت اولیه خود بازگردند، در حالی که این مقدار غیرقابل دستیابی برای مواد هوشمند به‌خصوص پلیمرهای هوشمند است. مقادیر نسبت بازیابی برای نمونه‌های مستطیلی‌شکل برای نسبت‌های ترکیب ۸۰/۲۰، ۶۰/۴۰، ۴۰/۶۰، ۲۰/۸۰ از PLA/TPU در دمای برنامه‌دهی ۶۰ درجه سانتی‌گراد در نمودار ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود مقادیر بازیابی برای نمونه تولیدشده به‌صورت لایه‌ای افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته است. بیشترین مقدار بازیابی در نمونه TPU خالص مشاهده می‌شود و با افزایش آن در نمونه‌ها مقادیر بازیابی افزایش می‌یابد. نسبت بازیابی در نمونه‌های TPU-UP بالاتر از PLA-UP است. تأثیر لایه‌چینی بر روی نسبت بازیابی نمونه‌های TPU-UP و PLA-UP بسیار جزیی است ولی با توجه به تکرارپذیر بودن نتایج در تمامی نمونه‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌چینی تأثیر بسیار کمی بر روی نسبت بازیابی دارد.



نمودار ۷) نسبت بازیابی در سیکل‌های ترمومکانیکی برای نسبت‌های وزنی مختلف و لایه‌چینی‌های TPU-UP و PLA-UP

با افزایش درصد ترکیب TPU، مقادیر بازیابی افزایش می‌یابد زیرا مقاومت الاستیک و انرژی کرنشی ذخیره‌شده در آنها افزایش می‌یابد. از طرفی با توجه به اینکه تغییر زیادی در دمای T_g وجود ندارد، با افزایش TPU مقادیر بیشتر نسبت بازیابی مشاهده می‌شود. مناسب‌ترین نمونه در رفتار نسبت بازیابی ۶۰/۴۰ است که نسبت بازیابی بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر داشته است. نمونه‌ها نسبت بازیابی مناسبی را نشان داده‌اند به‌طوری که تمامی آنها بالای ۹۰٪ بازیابی داشته‌اند. در حالی که متغیرهای مانند میزان تغییر شکل و دمای تغییر شکل تأثیرگذار در این دو پارامتر

- polyurethane (TPU) bio-based blends. *Journal of Polymer Research*. 2013;20(5):140-148.
- 9- Du J, Armstrong SR, Baer E. Co-extruded multilayer shape memory materials: Comparing layered and blend architectures. *Polymer*. 2013;54(20):5399-5407.
- 10- Ji S, Wang J, Olah A, Baer E. Triple-shape-memory polymer films created by forced-assembly multilayer coextrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017;134(5):1-10.
- 11- Mao Y, Ding Z, Yuan C, Ai S, Isakov M, Wu J, et al. 3D printed reversible shape changing components with stimuli responsive materials. *Scientific Reports*. 2016;6:24761.
- 12- Yildirim L, Seifalian AM. Sterilization-induced changes in surface topography of biodegradable POSS-PCLU and the cellular response of human dermal fibroblasts. *Tissue Engineering, Part C: Methods*. 2015;21(6):614-630.
- 13- Kantareddy SNR, Simpson TW, Ounaies Z, Frecker M. 3D printing of shape changing polymer structures: Design and characterization of materials. *Solid Freeform Fabrication 2016: Proceedings of the 27th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium-An Additive Manufacturing Conference*, Unknown Date & location of conference. Unknown Publisher; 2016.
- 14- Ghosh P, Rao A, Srinivasa AR. Design of multi-state and smart-bias components using shape memory alloy and shape memory polymer composites. *Materials & Design* (1980-2015). 2013;44:164-171.
- 15- Kravchenko OG, Li C, Strachan A, Kravchenko SG, Pipes RB. Prediction of the chemical and thermal shrinkage in a thermoset polymer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014;66:35-43.
- 16- Shahzamani M. The relationship between structure and properties of TPU(PCL)/PCL blend by solution mixing compared with melt method [dissertation]. Tehran: Tarbiat Modares University; 2007.
- 17- Raasch J, Ivey M, Aldrich D, Nobes DS, Ayranci C. Characterization of polyurethane shape memory polymer processed by material extrusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2015;8:132-141.
- 18- Gu SY, Jin SP, Gao XF, Mu J. Polylactide-based polyurethane shape memory nanocomposites ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PLAUs}$) with fast magnetic responsiveness. *Smart Materials and Structures*. 2016;25(5):1-12.
- 19- Tobushi H, Hayashi S, Hoshio K, Makino Y, Miwa N. Bending actuation characteristics of shape memory composite with SMA and SMP. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 2006;17(12):1075-1081.
- 20- Ansari M, Golzar M, Baghani M, Soleimani M. Shape memory characterization of poly (ϵ -caprolactone) (PCL)/polyurethane (PU) in combined torsion-tension loading with potential applications in cardiovascular stent. *Polymer Testing*. 2018;68:424-432.
- 21- Ge Q, Serjouei A, Qi HJ, Dunn ML. Thermomechanics of printed anisotropic shape memory elastomeric composites. *International Journal of Solids and Structures*. 2016;102-103:186-199.

عملکرد مجزای مواد تشکیل‌دهنده آن است. نتایج این تحقیق و تحقیقات آینده در زمینه ساخت پلیمرهای هوشمند با استفاده از چاپگرهای سه‌بعدی، با توجه به سرعت و هزینه پایین این روش می‌تواند زمینه‌ساز گسترش کاربرد این مواد در صنایع مختلف باشد.

تشکر و قدردانی: نویسندگان از کمک‌های جناب آقای مهندس مهدی انصاری کمال تشکر را دارند.

تأییدیه اخلاقی: این مقاله تاکنون در نشریه دیگری به چاپ نرسیده است. محتویات مستخرج علمی مقاله حاصل فعالیت علمی نویسندگان بوده و صحت و اعتبار نتایج بر عهده آنها است.

تعارض منافع: هیچ گونه تعارض منافعی با سازمان‌ها و اشخاص دیگر وجود ندارد.

سهم نویسندگان: امیر حسن‌زاده (نویسنده اول)، نگارنده مقدمه/روش‌شناس/پژوهشگر اصلی/تحلیلگر آماری/نگارنده بحث (۷۰٪)؛ و محمد گلزار (نویسنده دوم)، نگارنده مقدمه/روش‌شناس/پژوهشگر کمکی/تحلیلگر آماری/نگارنده بحث (۳۰٪).

منابع مالی: از محل گرنت دانشجویی دانشگاه تربیت مدرس تامین شده است.

منابع

- 1- Srivastava V, Chester SA, Anand L. Thermally actuated shape-memory polymers: Experiments, theory, and numerical simulations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2010;58(8):1100-1124.
- 2- Xie T. Recent advances in polymer shape memory. *Polymer*. 2011;52(22):4985-5000.
- 3- Chen H, Xia H, Qiu Y, Xu Z, Ni QQ. Smart composites of piezoelectric particles and shape memory polymers for actuation and nanopositioning. *Composites Science and Technology*. 2018;163:123-132.
- 4- Wang Q, Fang G, Zhao Y, Wang G, Cai T. Computational and experimental investigation into mechanical performances of Poly-L-Lactide Acid (PLLA) coronary stents. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017;65:415-427.
- 5- Lantada AD, de Blas Romero A, Tanarro EC. Microvascular shape-memory polymer actuators with complex geometries obtained by laser stereo lithography. *Smart Materials and Structures*. 2016;25(6):065018.
- 6- Liu W, Wu N, Pochiraju K. Shape recovery characteristics of SiC/C/PLA composite filaments and 3D printed parts. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018;108:1-11.
- 7- Bear E, Kerns EB, Hiltner A. Processing and properties of polymer microlayered systems. *Nato Science Series E*. 2000;370:327-344.
- 8- Lai SM, Lan YC. Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic