

بررسی رفتار پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت

چکیده: پلیمرهای حافظه‌شکلی دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که به هنگام قرارگیری در معرض محرک‌های خارجی شامل دما، میدان مغناطیسی، نور و میدان الکتریکی می‌توانند شکل اولیه‌ی خود را بازیابی کنند. یکی از پرکاربردترین دسته از این پلیمرها، پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت هستند. این پلیمرها دارای مزایایی از جمله درصد بالای بازیابی شکلی و هزینه‌ی تولید پایین می‌باشند و به‌کارگیری آن‌ها منجر به کاهش سازوکارهای پیچیده و به تبع آن، کاهش وزن و حجم سیستم‌ها می‌شود. پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت در زمینه‌های متعددی از جمله پزشکی، رباتیک، مکانیک و هوافضا کاربرد داشته و منجر به تحولات عظیمی شده‌اند. هدف از ارائه این مقاله بررسی رفتار پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت و کاربردهای مختلف آن‌ها است. در واقع با بررسی چرخه حرارت - مکانیکی، مدل‌های ساختاری، انواع مختلف اثر حافظه‌شکلی، کاربردهای مختلف، آینده و چالش‌های این پلیمرها از جمله نیروی بازیابی کم و ارائه راهکار آن و تهیه جداول مختلف از تحقیقات اخیر سعی شده است این مواد به‌طور جامع بررسی شوند. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این پلیمرها و تلاش برای رفع محدودیت‌های آن‌ها، در آینده جایگزین بسیاری از عملگرهای مکانیکی خودمونتاز شونده خواهند شد.

واژه‌های راهنما: پلیمرهای حافظه‌شکلی، چرخه‌ی حرارت-مکانیکی، بازیابی شکل و نیرو، کاربردهای پلیمرهای حافظه‌شکلی

سید محمد دهقان

طزرجانی

دانشجوی کارشناسی ارشد

میلاد صادق یزدی*

استادیار

محمدهادی حسین‌زاده

پژوهشگر، گروه مهندسی مکانیک،

دانشگاه جامع امام حسین (ع)،

تهران

مقاله مروری

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۸

پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۷

Seyyed Mohammad
Dehghan Tezerjani
MSc. Student

Milad Sadegh
Yazdi*
Assistant Professor

Mohammad Hadi
Hosseinzadeh
Researcher, Department
of Mechanical
Engineering, Emam
Hossein University,
Tehran

Investigation of Thermal-responsive Shape Memory Polymers Behavior

Abstract: Shape memory polymers are a type of smart materials that can recover their original shape when exposed to external stimuli including temperature, magnetic field, light, and electric field. One of the most widely used of these polymers is thermal-responsive shape memory polymers. These polymers have advantages such as a high percentage of shape recovery and low cost and using them results in reducing complex mechanisms that lead to reducing the weight and volume of the systems. Thermal-responsive shape memory polymers have been used in many fields, including medicine, robotics, mechanics, and aerospace and have led to great changes. This paper aims to study thermal-responsive shape memory polymers behavior and their different applications. In fact, by investigating the thermomechanical cycle, constitutive models, different kinds of shape memory effect, different applications, their future, and challenges of these polymers including low recovery force and its solution and preparation of various tables from recent researches, these materials have been comprehensively studied. Due to the unique properties of these polymers and the effort to overcome their limitations, they will become a candidate for many self-assembled mechanical actuators in the future.

Keywords: Shape memory polymers, Thermomechanical cycle, Force and shape recovery, Shape memory polymers applications.

۱- مقدمه

می‌توان به زیست‌سازگاری^{۱۹}، زیست‌تخریب‌پذیری^{۲۰}، کرنش بازبایی خوب، ساخت آسان، خواص حرارتی قابل تنظیم، وزن کم، قیمت کم، چگالی کم، قابلیت تغییرشکل زیاد، بهره‌وری بالا و دمای انتقال شیشه‌ای^{۲۱} قابل تنظیم اشاره نمود [۱۲، ۱۳]. پلیمرهای حافظه‌شکلی دارای محدودیت‌هایی از جمله چرخه عمر کوتاه، هدایت الکتریکی ضعیف، خواص مکانیکی ضعیف و نیروی بازبایی کم هستند [۱۳].

با توجه به اهمیت پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت و گستره کاربرد آن‌ها، در این تحقیق سعی شده است تا با بررسی تحقیقات اخیر در زمینه‌های چرخه حرارت-مکانیکی حاکم، بازبایی شکلی و نیرویی، مدل‌های ساختاری پلیمرهای حافظه‌شکلی، انواع اثر حافظه‌شکلی، دمای انتقال شیشه‌ای، کاربردهای مختلف پلیمرهای حافظه‌شکلی، آینده و چالش‌های آن‌ها تصویری جامع از پلیمرهای حافظه‌شکلی ارائه گردد.

۲- چرخه حرارت-مکانیکی، بازبایی شکلی و بازبایی نیرویی

اثر حافظه‌شکلی در پلیمرهای حافظه‌شکلی، مهم‌ترین خاصیت این مواد به شمار می‌آید. بر اساس چرخه‌ی حرارت-مکانیکی^{۲۲} پلیمرهای حافظه‌شکلی که در شکل ۱ نشان داده شده است، یک پلیمر حافظه‌شکلی در ابتدا باید تا دمایی بیش از دمای انتقال شیشه‌ای حرارت داده شود تا در اثر حرکت زنجیره‌های پلیمر، چرخه از نقطه‌ی (الف) که همان شکل دائمی پلیمر است، شروع شود. در این نقطه که پلیمر حالتی ارتجاعی دارد و عاری از تنش است، نمونه تحت بارگذاری مکانیکی قرار می‌گیرد تا به نقطه‌ی (ب) می‌رسد. در این نقطه بارگذاری مکانیکی ثابت نگه‌داشته می‌شود و دمای نمونه تا دمایی کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد. سپس باربرداری انجام شده و نمونه با اندکی بازبایی کرنش، از نقطه‌ی (ج) به نقطه‌ی (د) می‌رسد. در این حالت زنجیره‌های پلیمری بی‌حرکت شده و ماده به حالتی صلب‌تر دست می‌یابد و تغییرشکل در ماده تثبیت می‌شود.

مواد هوشمند^۱ موادی هستند که خاصیت فیزیکی یا شیمیایی آن‌ها به هنگام قرارگیری در معرض محرک‌هایی^۲ نظیر PH، نور، میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی، آب، دما و تنش تغییر می‌یابد. به این دسته از مواد که در اثر اعمال محرک مناسب خارجی شکل، انرژی و یا رنگشان تغییر می‌کند، مواد پاسخگو به محرک^۳ نیز گفته می‌شود [۱]. مواد حافظه‌شکلی^۴ دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که در اثر فرآیند برنامه‌ریزی^۵، یک شکل موقت^۶ در آن‌ها تثبیت شده و با اعمال محرک، شکل اولیه‌ی آن‌ها بازبایی می‌شود. آلیاژهای حافظه‌شکلی^۷ و پلیمرهای حافظه‌شکلی^۸ از مهم‌ترین مواد حافظه‌شکلی هستند [۲، ۳]. برخی از محدودیت‌های آلیاژهای حافظه‌شکلی مثل بازبایی کششی کمتر از ۰.۸٪، سختی ذاتی و هزینه‌ی زیاد، دمای انتقال^۹ انعطاف‌ناپذیر و لزوم فرآوری نمونه پیش از استفاده منجر به افزایش انگیزه برای توسعه‌ی سایر مواد حافظه‌شکلی از جمله پلیمرهای حافظه‌شکلی شده است [۴، ۵].

پلیمرهای حافظه‌شکلی دسته‌ای از پلیمرها هستند که توانایی حفظ شکل دائمی^{۱۰} خود را دارند و می‌توانند به‌گونه‌ای برنامه‌ریزی شوند تا یک یا چند شکل موقت در ساختار آن‌ها تثبیت شود و سپس با اعمال محرک مناسب شکل دائمی یا نیروی اعمال‌شده به آن‌ها بازبایی شود که این بازبایی شکلی^{۱۱} و نیرویی^{۱۲} می‌تواند در کاربردهای گوناگون استفاده شود. در دهه‌های اخیر تحقیقات پیرامون پلیمرهای حافظه‌شکلی گسترش یافته و این مواد بیش‌ازپیش مورد توجه محققین قرار گرفته است [۶-۸]. اثر حافظه‌شکلی^{۱۳} در دهه‌ی ۱۹۳۰ برای اولین بار در آلیاژهای فلزی و در دهه‌های ۱۹۸۰ و ۱۹۹۰ در پلیمر پلی‌نوربورن^{۱۴} مشاهده شد [۹]. لستر و ورنون [۱۰] از نخستین افرادی بودند که خاصیت حافظه‌شکلی را توصیف کردند. پلیمرهای حافظه‌شکلی را می‌توان به پلیمرهای حافظه‌شکلی یک‌طرفه^{۱۵}، دوطرفه^{۱۶}، دوگانه^{۱۷} و چندگانه^{۱۸} دسته‌بندی کرد [۱۱]. از جمله ویژگی‌های این دسته از مواد

¹² Force Recovery

¹³ Shape Memory Effect (SME)

¹⁴ Polynorbornene

¹⁵ One way

¹⁶ Two way

¹⁷ Double

¹⁸ Multiple

¹⁹ Biocompatibility

²⁰ Biodegradability

²¹ Glass Transition Temperature (T_g)

²² Thermomechanical Cycle

¹ Smart Materials

² Stimuli

³ Stimulus Responsive Materials

⁴ Shape Memory Material (SMM)

⁵ Programming

⁶ Temporary Shape

⁷ Shape Memory Alloy (SMA)

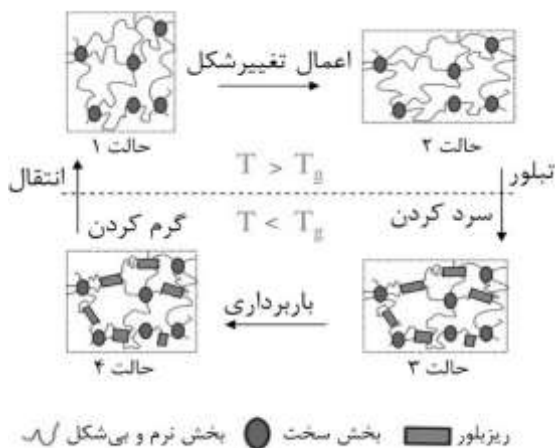
⁸ Shape Memory Polymer (SMP)

⁹ Transition Temperature

¹⁰ Permanent Shape

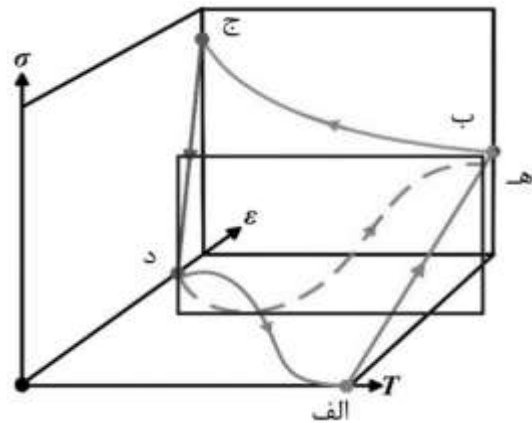
¹¹ Shape Recovery

به‌طور کلی، پلیمرهای حافظه‌شکلی دارای دو بخش سخت (اتصالات عرضی^۴ که با دایره‌های توپر نشان داده شده است) و نرم (پلیمر در حالت بی‌نظم^۵ که با خطوط موجی شکل نشان داده شده است) هستند. بخش سخت دارای دمای انتقال بیشتر (دمای انتقال شیشه‌ای یا دمای ذوب^۶) است و حالتی پایدار دارد اما بخش نرم دارای دمای انتقال کمتر است و می‌تواند در اثر اعمال محرک دما دچار تغییر شود. بخش سخت مسئول نگه‌داشتن شکل اصلی است یعنی تغییر شکل این فاز نیروی محرکه‌ای برای بازیابی شکل است. بخش نرم مسئول تثبیت شکل موقت است. هنگامی که پلیمر تا دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای گرم می‌شود، بخش نرم پلیمر که در بین اتصالات عرضی قرار گرفته است، می‌تواند در اثر بارگذاری دچار تغییر شکل شود (حالت ۲). اگر پلیمر در این حالت سرد شود، تبلور رخ داده و شکل ثانویه به دلیل ایجاد ریزبلورها^۷ در ساختار پلیمر تثبیت می‌شود (حالت ۳). در این حالت بخش نرم تمایل دارد به شکل اصلی خود برگردد، اما ریزبلورها تمایل دارند در حالت تغییر شکل یافته باقی بمانند. از آنجایی که بخش بلورین بسیار سفت‌تر است، بنابراین پس از بارگذاری، پلیمر با مقدار کمی بازیابی شکلی در حالت تغییر شکل یافته خود باقی می‌ماند (حالت ۴). پاسخ مکانیکی پلیمر در این حالت شبیه به یک پلیمر نیمه‌بلورین با بلورهای جهت‌دار است، یعنی نسبتاً سفت است و رفتار مکانیکی ناهمسانگردی دارد. هنگامی که پلیمر تا دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای گرم شود، ریزبلورهای تشکیل شده ذوب شده و پلیمر به حالت ۱ برمی‌گردد [۸، ۱۶-۱۸].



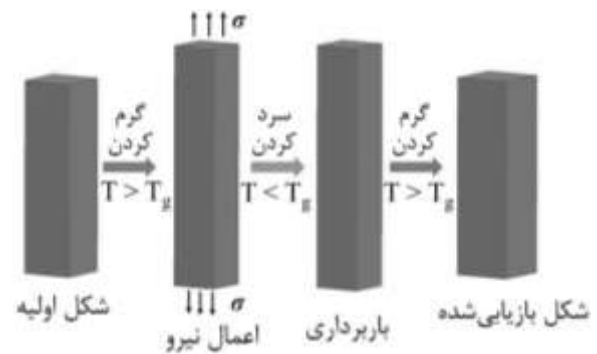
شکل ۳ بررسی ذره‌بینی اثر حافظه‌شکلی در پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت [۱۶]

مجدداً با گرم کردن نمونه تا دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای آن، زنجیره‌ی پلیمری حرکت می‌کند و انرژی کرنشی ذخیره‌شده آزاد می‌شود و پلیمر به شکل دائمی خود برمی‌گردد و مجدداً به نقطه‌ی (الف) می‌رسد. این چرخه، بازیابی کرنش عاری از تنش^۱ نامیده می‌شود. اگر در نقطه‌ی (د) کرنش را ثابت نگه داشته و دما را تا نقطه‌ی (ه) افزایش دهیم نیروی بازیابی می‌شود. به این چرخه، بازیابی تنش در حالت کرنش ثابت^۲ گفته می‌شود [۱۴].



شکل ۱ چرخه‌ی حرارت-مکانیکی در پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت [۱۴]

شکل ۲ رفتار پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت در حالت قابل مشاهده^۳ بر اساس چرخه حرارت-مکانیکی مذکور نشان داده شده است.



شکل ۲ رفتار پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت در حالت قابل مشاهده [۱۵]

حال برای بررسی دقیق‌تر رفتار حافظه‌شکلی در پلیمرهای پاسخگو به حرارت به بررسی رفتار آن‌ها در حالت میکروسکوپی پرداخته می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود،

⁵ Amorphous

⁶ T_m

⁷ Crystallites

¹ Stress-Free Strain Recovery

² Fixed-Strain Stress Recovery

³ Macroscopic

⁴ Crosslinks

و سرعت حرارت‌دهی بر بازیابی شکل یک ساختار چاپی سه‌بعدی با الگوی لانه‌زنبوری از جنس پلی‌لاکتیک‌اسید^۳ مؤثر است و می‌تواند میزان درصد بازیابی شکلی آن را به مقدار قابل توجه ۹۷/۷۱ برساند که این مقدار نسبت به مقدار به دست آمده توسط رودباریان و همکاران [۱۲] در تحقیق مشابه ۱۸/۸۲ درصد افزایش یافته است.

جدول ۱ نمونه‌ای از پلیمرهای حافظه‌شکلی و درصد بازیابی نیرویی و شکلی آن‌ها بر اساس تحقیقات انجام‌شده اخیر

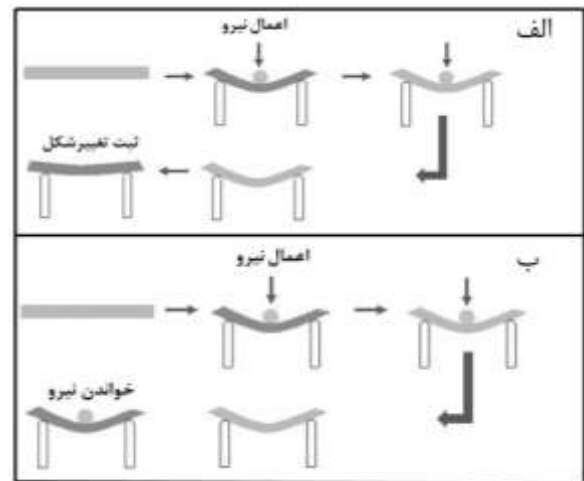
شماره مرجع و سال	R _{Sh}	R _F	نوع تغییر شکل	نام پلیمر حافظه‌شکلی
[۲۴] (۲۰۱۷)	۸۲/۲	-	خمشی	مخلوط پلی‌اتیلن‌گلیکول ^۴ با ۹۸/۲ درصد وزنی ژل
[۲۱] (۲۰۱۸)	-	۶۶	کششی	پلی‌کاپرولاکتون / پلی‌ارتان
[۲۱] (۲۰۱۸)	-	تقریباً ۱۰۰	کششی	پلی‌کاپرولاکتون / پلی‌ارتان با کاهش دمای تغییر شکل
[۱۲] (۲۰۱۹)	۸۵/۷۱	۴۶	کششی	پلی‌لاکتیک‌اسید (به روش چاپ سه‌بعدی با الگوی چاپ لانه‌زنبوری)
[۱۲] (۲۰۱۹)	۷۸/۸۹	۸۷	خمشی	پلی‌لاکتیک‌اسید (به روش چاپ سه‌بعدی با الگوی چاپ لانه‌زنبوری)
[۱۹] (۲۰۲۰)	۸۱/۲	۶۱/۶	خمشی	پلی‌لاکتیک‌اسید
[۲۵] (۲۰۲۰)	۹۵/۶۹	-	کششی	پلیمر حافظه‌شکلی متشکل از پلی‌کاپرولاکتون ^۵ و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ^۶
[۲۳] (۲۰۲۱)	۹۷/۷۱	-	خمشی	پلی‌لاکتیک‌اسید (به روش چاپ سه‌بعدی با الگوی لانه‌زنبوری)

انصاری و همکاران [۲۶] در سال ۲۰۱۹ اثر تغییرات هندسی بر بازیابی نیرویی شعاعی و دمای شروع بازیابی استنت‌های ۷ زیست‌پزشکی مبتنی بر پلی‌ارتان را بررسی کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که نسبت قطر به ضخامت استنت نقش مهمی در رفتار حافظه‌شکلی استنت دارد. قطر داخلی استنت باید تابعی از قطر رگ باشد. هم‌چنین ضخامت استنت باید تابعی از نوع رگ و سایز

درصد بازیابی شکلی و بازیابی نیرویی به ترتیب از روابط (۱) و (۲) محاسبه می‌شوند. نحوه اندازه‌گیری بازیابی شکلی و نیرویی در بارگذاری خمش سه‌نقطه به ترتیب در شکل ۴ الف و ب نشان داده شده است [۱۹].

$$R_{Sh} = \frac{X_{De} - X_{Re}}{X_{De}} \quad (1)$$

$$R_F = \frac{F_{Re}}{F_{App}} \quad (2)$$



شکل ۴ الف- مراحل بازیابی شکلی و ب- مراحل بازیابی نیرویی در پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت [۱۹]

تحقیقات گوناگونی در راستای بررسی و بهبود میزان بازیابی شکلی و نیرویی پلیمرهای حافظه‌شکلی انجام گرفته است که در [۲۰]. انصاری و همکاران [۲۱] با کاهش دمای تغییر شکل شیشه‌ای می‌تواند بازیابی نیرویی را تا ۱۰۰ درصد افزایش دهد [۲۰]. انصاری و همکاران [۲۱] با کاهش دمای تغییر شکل پلی‌کاپرولاکتون/پلی‌ارتان^۱ توانستند تقریباً تمام نیروی اعمال‌شده را بازیابی کنند. هم‌چنین بررسی پژوهش‌های اخیر نشان داده است، افزودن موادی نظیر نانوالیاف کربن، خاک رس و ذرات مغناطیسی می‌تواند در بهبود میزان نیروی بازیابی بسیار مؤثر باشد [۲۲]. برخی از تحقیقات نتوانسته‌اند میزان بازیابی شکلی مناسب از پلیمرها را دریافت کنند [۱۲، ۱۹] اما تحقیق حسین‌زاده و همکاران [۲۳] نشان داده است که بهینه‌سازی پارامترهای محیطی شامل دمای تغییر شکل^۲، دمای بازیابی شکل

⁵ Poly(ε-caprolactone) (69/6wt%)

⁶ Polydimethylsiloxane (PDMS) (30/4wt%)

^۷ لوله مشبک کوچک که مسیر جریان خون را باز نگه می‌دارد.

¹ Polyurethane

² Deformation temperature

³ Polylactic acid (PLA)

⁴ Polyethylene glycol (X-PEG1000/PEG2000)

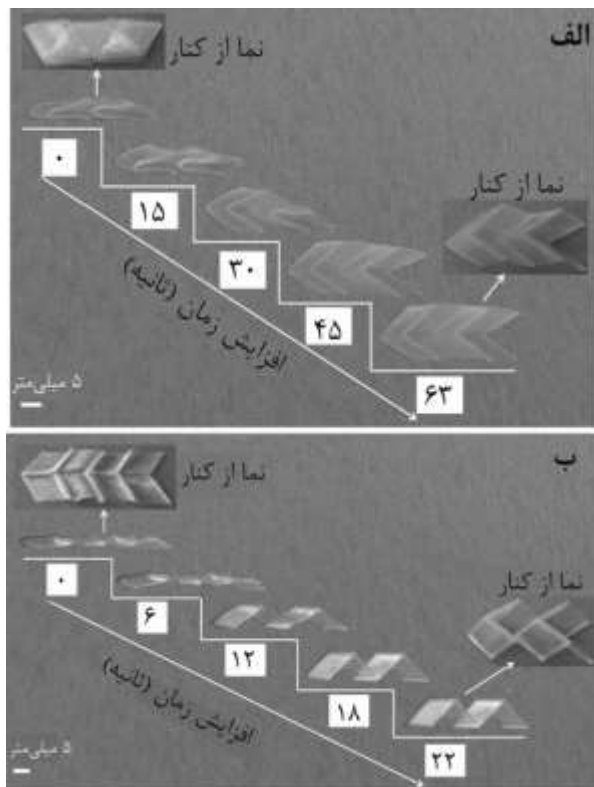
لیو و همکاران [۲۸] در سال ۲۰۱۸ با استفاده از روش نوظهور چاپ چهاربعدی رشته‌های پلیمری حافظه‌شکلی مبتنی بر پلی‌لاکتیک‌اسید توانستند از رفتار حافظه‌شکلی در اریگامی بهره بگیرند. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، در این تحقیق رفتار بازیابی شکلی نوعی خاص از ساختارهای اریگامی چاپی چهاربعدی با تاهای منظم و پیچیده به نام تسلیشن^۳ تحت بارگذاری فشاری تاخوردن و بازشدن بررسی شد. نتایج نشان داد رفتار بازیابی شکلی و نیروی بازیابی به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر دمای بازیابی شکلی و الگوی بارگذاری است. نمونه‌ها قابلیت بازیابی شکلی بالایی از خود نشان دادند. درصد بازیابی شکلی بیش از ۹۴٪ به دست آمد. هم‌چنین ساختار اریگامی مذکور پتانسیل بالایی برای به‌کارگیری به‌عنوان یک محرک دارد. محرک مذکور که در شکل ۹ نشان داده شده است، قابلیت بلند کردن یک وزنه ۰/۵ گرمی را از خود نشان داد.

لن و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۲۰ با استفاده از پلیمرهای حافظه‌شکلی تقویت‌شده با بافت کج‌راه کربن بدون استفاده از تجهیزات الکتریکی، سیستم آرایه خورشیدی منعطف را مورد مطالعه قرار دادند.

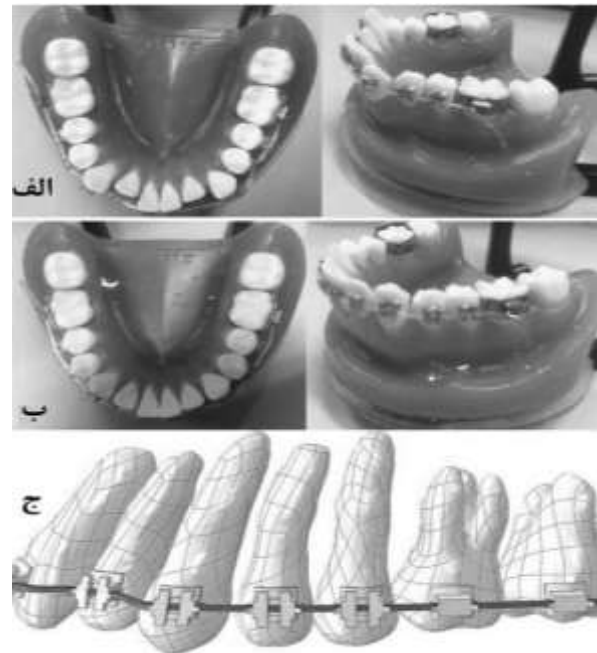
پلاک ۱ باشد. نتایج نشان داد که نسبت قطر به ضخامت با بازیابی نیرویی رابطه معکوس دارد به‌طوری‌که کاهش نسبت قطر به ضخامت از ۱۵ به ۱۲ نیروی بازیابی را در محدوده دمای بدن ۵۱۲ درصد افزایش داد. پلاک ۲ باشد. نتایج نشان داد که نسبت قطر به ضخامت با بازیابی نیرویی رابطه معکوس دارد به‌طوری‌که کاهش نسبت قطر به ضخامت از ۱۵ به ۱۲ نیروی بازیابی را در محدوده دمای بدن ۵۱۲ درصد افزایش داد.

لیو و همکاران [۲۷] در سال ۲۰۱۷ امکان استفاده از پلی‌ارتان حافظه‌شکلی به‌عنوان سیم کمّانی ارتودنسی را بررسی کردند. همان‌گونه که در شکل

شکل ۵ الف نشان داده شده است، آن‌ها با استفاده از یک مدل مومی میزان حرکت دندان در اثر سیم کمّانی پلی‌ارتان حافظه‌شکلی را بررسی کردند. هم‌چنین شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار اجزای محدود آباکوس انجام شد که در شکل ۵ ب قابل مشاهده است. نتایج نشان داد سیم کمّانی پلی‌ارتان حافظه‌شکلی درصد بازیابی شکلی نزدیک به ۱۰۰٪ دارد. هم‌چنین مقدار نیروی بازیابی برای سیم کمّانی با قطر ۰/۵ میلی‌متر ۱/۱۷۶-۰/۵۸۸ نیوتن به دست آمد که در محدوده موردنیاز ۲/۹۴-۰/۴۹ نیوتن است.



شکل ۶ الف- رفتار بازیابی شکل ساختار اریگامی تسلیشن چاپی چهاربعدی در معرض بارگذاری تاخوردن و ب- بازشدن [۲۸]

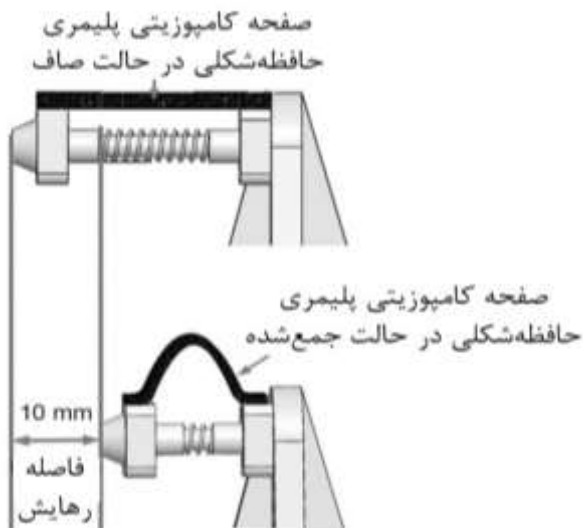


شکل ۵ الف- استفاده از یک مدل مومی برای بررسی میزان حرکت دندان در اثر سیم کمّانی پلی‌ارتان حافظه‌شکلی. ب- شبیه‌سازی فرآیند حرکت دندان در اثر سیم کمّانی پلی‌ارتان حافظه‌شکلی با استفاده از نرم‌افزار آباکوس [۲۷]

³ Tessellation

^۱ تجمع مقادیر زیاد رسوب چربی

^۲ تجمع مقادیر زیاد رسوب چربی



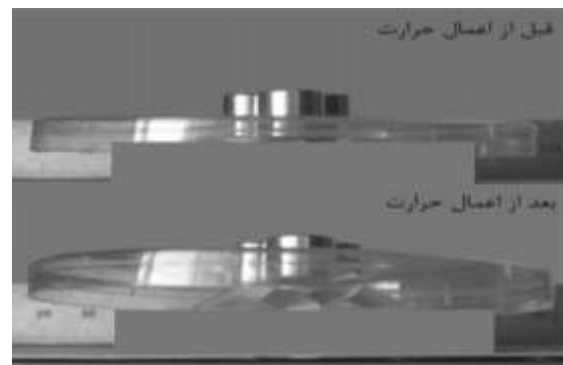
شکل ۸ سازوکار رها کردن و قفل کردن بخش جمع‌شونده سیستم [۲۹]

۳- دمای انتقال شیشه‌ای

دمای انتقال شیشه‌ای که با T_g یا T_α نشان داده می‌شود، به دمایی گفته می‌شود که در آن پلیمر از فازی سخت و شیشه‌ای به فازی لاستیکی انتقال می‌یابد و در اثر این انتقال خواص فیزیکی پلیمر به شدت تغییر می‌کند. روش‌های مختلفی برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای وجود دارد که در میان آن‌ها روش تحلیل مکانیکی پویا^۲ بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، خروجی تحلیل مکانیکی پویا مواردی از قبیل مدول ذخیره‌سازی^۳، مدول اتلاف^۴ و تانژانت دلتا^۵ است [۳۰]. مدول ذخیره‌سازی نشان‌دهنده رفتار ارتجاعی، مدول اتلاف نشان‌دهنده رفتار چسبناک یک سیستم و تانژانت دلتا نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره‌سازی است [۳۱].

همان‌گونه که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، در روش تحلیل مکانیکی پویا دمای انتقال شیشه‌ای را می‌توان با استفاده از سه روش مختلف قله‌ی مدول اتلاف (نقطه ب)، قله‌ی تانژانت دلتا (نقطه الف) و محل تلاقی امتداد دو طرف شیب نمودار در محل شروع کاهش شدید در مدول ذخیره‌سازی (نقطه ج) محاسبه نمود. [۱۲] در جدول ۲ تعدادی از پلیمرهای حافظه‌شکلی و دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها و نوع روش محاسبه آن بر اساس تحقیقات اخیر نشان داده شده است.

لن و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۲۰ با استفاده از پلیمرهای حافظه‌شکلی تقویت‌شده با بافت کج‌راه کربن بدون استفاده از تجهیزات الکتریکی، سیستم آرایه خورشیدی منعطف را مورد مطالعه قرار دادند. در شکل ۸ قاب این سیستم نشان داده شده است که از یک جفت میله با سفتی متغیر از جنس کامپوزیت پلیمری حافظه‌شکلی مبتنی بر اپوکسی ساخته شده و در معرض حرارت ناشی از جریان الکتریسیته می‌تواند پهن شود. این بخش از سیستم، بازیابی شکلی نزدیک به صد در صد دارد. هم‌چنین مطابق شکل ۸ از یک جفت کامپوزیت حافظه‌شکلی مبتنی بر سیانات^۱ برای بخش قفل و رهاسازی آرایه خورشیدی استفاده شد. هنگامی که این بخش با استفاده از جریان الکتریسیته گرم می‌شود، لایه کامپوزیتی پلیمری حافظه‌شکلی جمع شده و آرایه خورشیدی آزاد می‌شود. سپس این سیستم بر روی زمین آزمایش شد و در نهایت صحت آن در مدار بررسی شد. در این تحقیق کاربرد هوافضایی سیستم آرایه خورشیدی انعطاف‌پذیر مبتنی بر کامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌شکلی در مدار برای اولین بار در جهان انجام شد.



شکل ۹ استفاده از ساختار اریگامی تسلین چاپی چهاربعدی به‌عنوان یک عملگر [۲۸]



شکل ۱۰ سیستم آرایه خورشیدی انعطاف‌پذیر در حالات جمع‌شده و باز شده [۲۹]

⁴ Loss modulus

⁵ Tan delta

¹ Cyanate

² Dynamic mechanical analysis

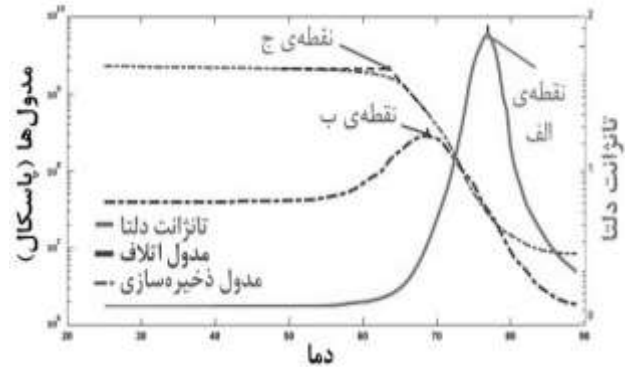
³ Storage modulus

بررسی کردند. نتایج نشان داد که مدول ارتجاعی و دمای انتقال شیشه‌ای داربست با گذشت زمان پس از پخت افزایش می‌یابد. به‌طور قابل توجهی، هم مقدار و هم سرعت بازیابی شکل پس از فشرده‌سازی داربست را می‌توان با تغییر در طراحی اتصالات مشبک ستون و پایه (استرات)، مدت زمان مرحله پس از پخت یا دمای اعمال شده در مرحله بازیابی تنظیم کرد. دمای انتقال شیشه‌ای پارامتر بسیار مهم در ساخت پلیمرهای حافظه‌ی شکلی است. در کاربردهای پزشکی دمای انتقال شیشه‌ای باید در محدوده‌ی دمای بدن تنظیم شود. در غیر این صورت به گرمایش خارجی مثل پرتوی لیزر نیاز است. روش‌های مختلفی برای تغییر در دمای انتقال شیشه‌ای وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به استفاده از اصلاح‌کننده‌های مولکولی پایین یا استفاده از کopolymer اشاره کرد [۳۷].

ژائو و همکاران [۳۸] در سال ۲۰۱۸ با استفاده از اصلاح‌کننده‌های مولکولی پایین داربست‌های جدیدی برای کاشت سلول‌های اندوتلیال^۵ با دمای فعال‌سازی محدوده‌ی بدن انسان ارائه دادند. همچنین وونگ و همکاران [۳۹] در سال ۲۰۱۶ با استفاده از روش ساخت کopolymer، مسدودکننده‌ای با خاصیت حافظه‌شکلی ایجاد کردند که در فرآیند آمبولایزیسیون می‌تواند برای انسداد موقت عروق استفاده شود. این وسیله مسدودکننده حافظه‌شکلی از مخلوط پلی‌لاکتیدگلیکولید و یک پرکننده ساخته شد این مخلوط با هیدروژل پلی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌آکریلات پوشش داده شد. دمای فعال‌سازی این نمونه در محدوده‌ی بدن انسان قرار دارد. پس از بررسی نمونه‌ی تهیه‌شده در آزمایشگاه، نمونه در بدن یک خرگوش مورد بررسی قرار گرفت و در مدت ۲ دقیقه انسداد کامل عروق اتفاق افتاد.

۴- مدل‌های ساختاری

برای توصیف رفتار حرارت-مکانیکی مرتبط با اثر حافظه‌شکلی پلیمرهای حافظه‌شکلی به مدل‌های ساختاری^۶ آن‌ها نیاز است [۴۰]. همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، مدل‌های ساختاری مختلفی برای پلیمرهای حافظه‌شکلی ارائه شده است که می‌توانند به سه دسته‌ی مدل‌های رئولوژیکی^۷، مدل‌های انتقال فاز پدیدارشناختی^۸ و مدل‌های ترکیبی تقسیم شوند. بر اساس نظریه‌های گران‌روی کشسانی^۹ پلیمرها، مدل‌های



شکل ۱۰ تغییرات مدول ذخیره‌سازی، تانژانت دلتا و مدول اتلاف برحسب افزایش دما [۱۲]

جدول ۲ نمونه‌ای از پلیمرهای حافظه‌شکلی، دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها و نوع روش محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها بر اساس تحقیقات انجام‌شده اخیر

شماره مرجع و سال	T _g	نوع روش محاسبه	نام پلیمر حافظه‌شکلی
[۳۲] (۲۰۱۸)	۶۷	قله‌ی تانژانت دلتا	پلی‌لاکتیک‌اسید
[۳۳] (۲۰۱۹)	۴۲/۳	شروع کاهش شدید مدول ذخیره‌سازی	یک پلیمر حافظه‌شکلی استایرن ^۱
[۳۴] (۲۰۲۰)	۵/۹۶ ۳	قله‌ی تانژانت دلتا	پلیمر حافظه‌شکلی متشکل از دی‌اتیلن‌گلیکول (دی‌آکریلات ^۲ ، ترت‌بوتیل‌آکریلات ^۳ و فنیل‌بیس فسفاین‌اکسید ^۴)
[۳۵] (۲۰۲۱)	۲۳/۴	قله‌ی مدول اتلاف	پلی‌اتیلن‌گلیکول با ۰/۱۵ گرم گرافیت

در میان این سه روش، تعیین دمای انتقال شیشه‌ای به کمک قله‌ی تانژانت دلتا بیشتر توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین این روش منجر به تعیین دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری می‌شود. با توجه به شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که کمترین دمای انتقال شیشه‌ای به کمک نمودار مدول ذخیره‌سازی محاسبه می‌شود. لفر و بکر [۳۶] در سال ۲۰۲۰ چاپ چهاربعدی داربست‌های مبتنی بر پلی‌پروپیلن‌فومارات را

⁶ Constitutive models

⁷ Rheological models

⁸ Phenomenological

⁹ Viscoelasticity

¹ Styrene

² Di(ethylene glycol) diacrylate

³ Tert-Butyl acrylate

⁴ Phenylbis phosphine oxide

⁵ Endothelial



شکل ۱۱ مدل‌های ساختاری پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت [۴۱]

۵- انواع اثر حافظه‌شکلی

۵-۱- اثر حافظه‌شکلی دوگانه و چندگانه

رفتار حافظه‌شکلی دوگانه و چندگانه می‌تواند با برنامه‌ریزی مناسب در پلیمرها ایجاد شود. در رفتار حافظه‌شکلی دوگانه، پلیمر توانایی حفظ یک شکل دائم و تثبیت یک شکل موقت را دارد، اما در رفتار حافظه‌شکلی چندگانه، پلیمر توانایی تثبیت دو یا چند شکل موقت را از خود نشان می‌دهد [۱۱].

شکل ۱۲ بررسی ذره‌بینی اثر حافظه‌شکلی در پلیمرهای حافظه‌شکلی سه‌گانه نشان داده شده است. همان‌گونه که در بخش ۲ ذکر شد، پلیمرهای حافظه‌شکلی سه‌گانه نیز دارای بخش‌های سخت و نرم هستند با این تفاوت که در این حالت دو دمای تغییرشکل وجود دارد که هر دو آن‌ها از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر بزرگ‌ترند ($T_{d2} > T_{d1} > T_g$). هم‌چنین به دلیل تثبیت دو نوع شکل موقت در ساختار آن‌ها، دو نوع ریزبلور به وجود می‌آید که هر یک از آن‌ها وظیفه‌ی تثبیت یک نوع شکل موقت را به عهده دارند (حالت ۳ و حالت ۴). هنگام بازیابی شکلی، با حرارت‌دهی پلیمر حافظه‌شکلی تا دمایی بالاتر از دمای T_{d1} شکل موقت اول بازیابی می‌شود (حالت ۴). سپس با گرم کردن نمونه تا دمایی بالاتر از T_{d2} ، شکل موقت دوم بازیابی می‌شود و پلیمر حافظه‌شکلی به شکل دائم خود برمی‌گردد (حالت ۱) [۴۵].

رتولوژیکی پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت در چارچوب فنر-میراکننده^۱ بیان می‌شوند که نمی‌توانند رفتارهای حرارت-مکانیکی پلیمرهای حافظه‌شکلی را به صورت کمی توصیف کنند؛ بنابراین این مدل‌ها با معرفی بخش‌های غیرخطی و در نظر گرفتن اثرات وابستگی به سرعت و دما بهبود یافتند [۴۱]. در رابطه‌ی (۳) نمونه‌ای از معادله ساختاری یک مدل رتولوژیکی نشان داده شده است. این رابطه در سال ۲۰۱۵ توسط لی و همکاران [۴۲] ارائه شد.

$$\begin{aligned} \sigma &+ \frac{\mu(T)}{E_1(T) + E_2(T)} \frac{d\sigma}{dt} \\ &= \frac{\mu(T)}{(1 + E_1(T)/E_2(T))} \left(\frac{d\varepsilon}{dt} - \alpha \frac{dT}{dt} \right) \\ &+ \frac{1}{(1/E_1(T) + 1/E_2(T))} (\varepsilon - \alpha(T - T_0)) \end{aligned} \quad (3)$$

مدل‌های انتقال فاز در مقایسه با مدل‌های رتولوژیکی درک واضح‌تر و کامل‌تری از سازوکار^۲ تغییرشکل در پلیمرهای حافظه‌شکلی را ارائه می‌دهند. مدل پدیدارشناختی کلاسیک مبتنی بر روش انتقال فاز با بررسی داده‌های تجربی و سازوکارهای مولکولی اثر حافظه‌شکلی ارائه شد که فقط برای انواع خاصی از پلیمرهای حافظه‌شکلی اعمال می‌شود. این روش برای رفتارهای تغییرشکل بزرگ پلیمرهای حافظه‌شکلی و در نظر گرفتن وابستگی به سرعت در مدل‌های خاص توسعه داده شده است [۴۱]. لیو و همکاران [۴۳] در سال ۲۰۰۶ یک معادله ساختاری برای مدل‌های انتقال فاز ارائه دادند که در رابطه (۴) نشان داده شده است.

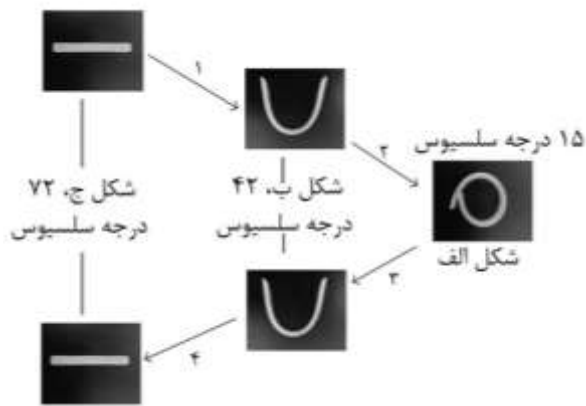
$$\sigma = \frac{\varepsilon - \varepsilon_s - \varepsilon_T}{\frac{\phi_f}{E_i} + \frac{1 - \phi_f}{E_e}} = E(\varepsilon - \varepsilon_s - \int_{T_h}^T \alpha dT) \quad (4)$$

با توجه به این‌که مدل‌های رتولوژیکی و مدل‌های انتقال فاز هر یک دارای مزایایی هستند، سرانجام چندین مدل ساختاری جدید با ترکیب مدل رتولوژیکی و مدل‌های پدیدارشناختی معرفی شدند [۴۱]. نمونه‌ای از مدل ترکیبی توسط لی و لیو [۴۴] در سال ۲۰۱۸ ارائه شد که معادله آن در رابطه نشان داده شده است.

$$\sigma_{total} = \sigma_r^j \sigma_g^j \quad (5)$$

² Mechanism

¹ Dashpot

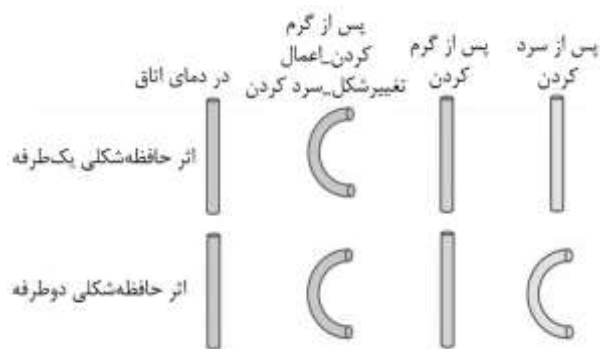


شکل ۱۳ اثر حافظه‌شکلی سه‌گانه‌ی یک ساختار دولایه متشکل از اکسید سیلیس و اپوکسی [۴۷]

۵-۲- اثر حافظه‌شکلی یک‌طرفه و دوطرفه

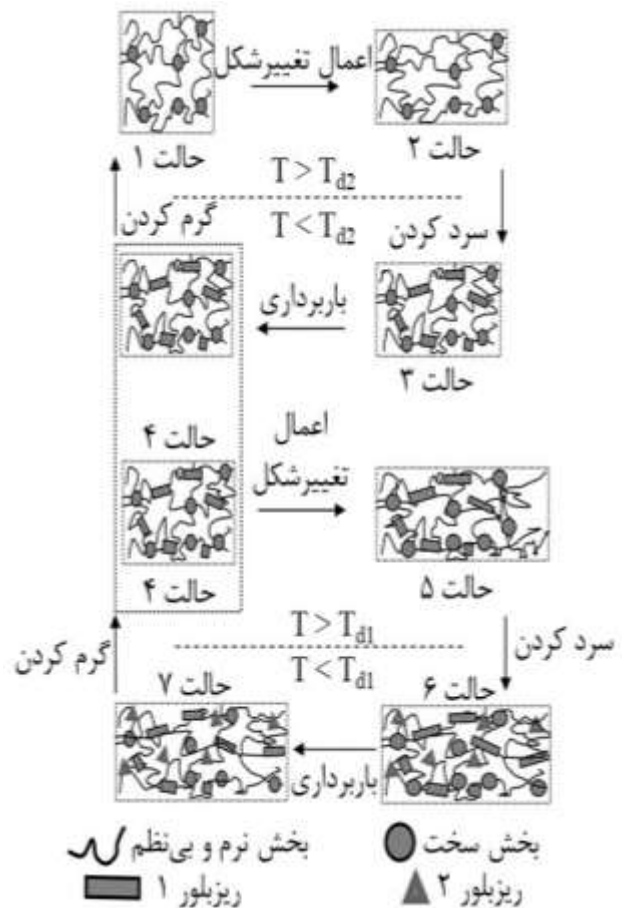
پلیمرهای حافظه‌شکلی یک‌طرفه (اغلب پلیمرهای حافظه‌شکلی رایج) به پلیمرهایی گفته می‌شود که نمی‌توانند پس از بازیابی شکل دائم خود به شکل موقت خود برگردند درحالی‌که در پلیمرهای حافظه‌شکلی دوطرفه این قابلیت وجود دارد [۴۸، ۴۹]. به عبارت دیگر، همان‌گونه که در

شکل ۱۴ نشان داده شده است، پلیمرهای حافظه‌شکلی دوطرفه توانایی حفظ یک شکل در دمای پایین‌تر و حفظ یک شکل در دمای بالاتر را دارند درحالی‌که پلیمرهای حافظه‌شکلی یک‌طرفه فقط توانایی حفظ یک شکل را از خود نشان می‌دهند [۵۰].



شکل ۱۴ اثر حافظه‌شکلی یک‌طرفه و دوطرفه [۵۱]

با توجه به محدودیت رفتار رفت و برگشتی در پلیمرهای حافظه‌شکلی یک‌طرفه و نیاز به این رفتار در بسیاری از کاربردها نظیر عملگرها، پلیمرهای حافظه‌شکلی دوطرفه بیش‌ازپیش مورد توجه محققین قرار گرفتند [۵۲، ۵۳]. عملگرهای نرم^۱ از جنس پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت از جمله قطعاتی هستند که در صنعت رباتیک می‌توان با استفاده از آن‌ها حرکتی



شکل ۱۲ بررسی ذره‌بینی اثر حافظه‌شکلی در پلیمرهای حافظه‌شکلی سه‌گانه پاسخگو به حرارت [۴۶]

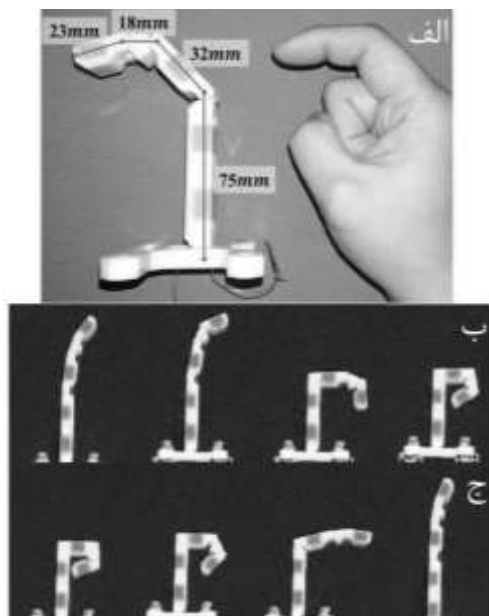
لی و همکاران [۴۷] در سال ۲۰۱۵ روی اثر حافظه‌شکلی سه‌گانه‌ی یک ساختار دولایه متشکل از اکسید سیلیس و اپوکسی کار کردند. دماهای انتقال شیشه‌ای مختلف با ترکیب فیزیکی مقادیر مختلف ذرات نانوسیلیس به دست آمد. نمونه‌ی ساخته‌شده اثر حافظه‌شکلی سه‌گانه بسیار مناسبی از خود نشان داد. با توجه به فرآیند برنامه‌ریزی که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، نمونه در دمای ۷۲ درجه سلسیوس به شکل U تغییرشکل داده شد و سپس تا دمای ۴۲ درجه سلسیوس سرد شد تا اولین شکل موقت در ساختار نمونه تثبیت شود. سپس در این دما به شکل O تغییرشکل داده شده و سپس تا دمای ۱۵ درجه سلسیوس سرد شد تا شکل موقت دوم در ساختار نمونه تثبیت شود. با گرم کردن نمونه تا دمای ۴۲ درجه سلسیوس شکل موقت اول و با گرم کردن نمونه تا دمای ۷۲ درجه سلسیوس شکل دائم نمونه بازیابی می‌شود. همچنین افزودن ذرات نانوسیلیس منجر به بهبود خواص تثبیت شکل نمونه از ۸۲ درصد به ۹۳ درصد شد.

^۱ Soft actuators

به‌عنوان ساختار بهینه در نظر گرفته شد. سپس یک انگشت رباتیک زیست‌تقلیدکننده ساخته شد که همان‌گونه که در شکل ۱۷ نشان داده شده است، می‌تواند با استفاده از هشت عدد ساختار بهینه‌ی مذکور خم و راست شود. انگشت ساخته‌شده توانایی گرفتن اشیاء مختلف را از خود نشان داد. بدین ترتیب آن‌ها توانستند از پلیمرهای حافظه‌شکلی دوطرفه در حوزه ماهیچه‌های مصنوعی بهره بگیرند. این تحقیق با چالش‌هایی روبه‌رو شد که در تحقیقات آینده می‌تواند موردبررسی قرار بگیرد. انگشت مذکور به دلیل استفاده از تحریک گرمایی ناشی از الکتریسیته رفتار بازشونده سریعی از خود نشان می‌دهد اما به دلیل استفاده از فن خنک‌کننده رفتار خم‌شونده سریع ندارد. همچنین بیشترین کرنش عملگر بهینه‌ی این تحقیق ۱۷/۰۷ درصد گزارش شد که برای استفاده کاربردی عملگر کافی نیست.

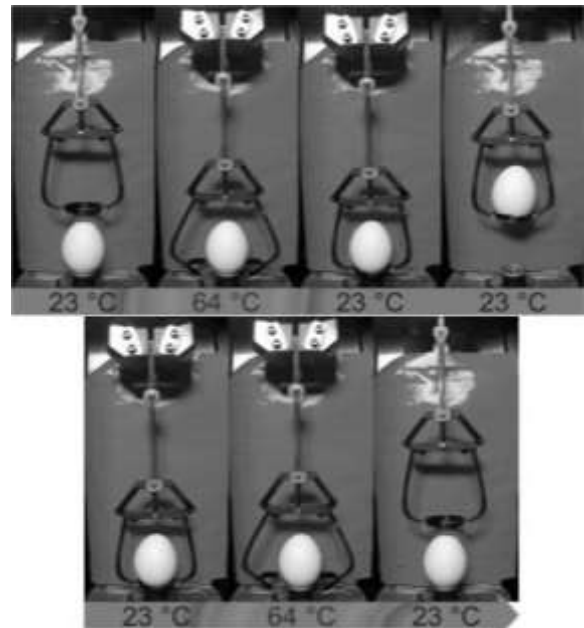


شکل ۱۶ الف- فرآیند ساخت عملگر پلیمری پیچ‌خورده و مارپیچ ب- انواع عملگرهای ساخته‌شده پلیمری پیچ‌خورده و مارپیچ [۵۷]



شکل ۱۷ الف- انگشت مصنوعی ساخته‌شده با استفاده از عملگر پلیمری پیچ‌خورده و مارپیچ و بدنه‌ی چاپی سه‌بعدی ب- نحوه شدن انگشت مصنوعی ج- نحوه بازشدن انگشت مصنوعی [۵۷]

را بدون نیاز به موتور یا تجهیزات اضافی ایجاد نمود و در نتیجه حجم و وزن تجهیزات را کاهش داد [۵۴، ۵۵]. اسپونفولد و همکاران [۵۶] در سال ۲۰۲۱ ماده پلی‌استراتان (PEU) را به شکل رشته فرآوری کردند و با استفاده از روش ساخت افزایشی موفق به ساخت عملگرهایی با رفتار حافظه‌شکلی دوطرفه شدند. نمونه‌ای از این عملگرها که در شکل ۱۵ نشان داده شده است، یک چنگک با دقت بالا بود که توانایی حمل و انتقال اشیاء را از خود نشان داد. استفاده از این چنگک در صنعت رباتیک نرم می‌تواند محدودیت استفاده از چنگک‌های یک‌طرفه را برطرف نماید.



شکل ۱۵ رفتار حافظه‌شکلی دوطرفه در یک چنگک که توانایی برداشتن، جابه‌جا کردن و قرار دادن تخم‌مرغ بدون هیچ آسیبی دارد [۵۶]

چو و همکاران [۵۷] در سال ۲۰۱۶ با استفاده از نخ‌های دوخت رسانا، عملگرهای پلیمری پیچ‌خورده و مارپیچ با قابلیت رفتار رفت و برگشتی ساختند. همان‌گونه که در شکل ۱۶ الف نشان داده شده است، این عملگرها سبک و انعطاف‌پذیر هستند و در اثر حرارت ناشی از جریان الکتریسیته و سرمای‌ش ناشی از فن خنک‌کننده به راحتی تحریک می‌شوند. استفاده هم‌زمان چند عملگر از باز شدن آن جلوگیری می‌کند. سپس سه نوع عملگر ساخته شد که در شکل ۱۶ ب نشان داده شده است. عملگر اول از ترکیب دو عملگر ایجاد شد که هرکدام از چهار نخ ساخته شده بودند. در عملگر دوم از چهار عملگر و دو نخ و در عملگر سوم از هشت عملگر و یک نخ استفاده شد. نتایج نشان داد عملگر اول متشکل از دو عملگر و چهار نخ بیشترین کرنش را از خود نشان می‌دهد و

۶- نتیجه گیری

علائم انگلیسی

X	بر اساس نوع تغییرشکل (تغییرشکل بیچشی، خمشی، کششی و فشاری) می‌تواند مقدار ارتفاع، طول و یا زاویه بیچش نمونه باشد
F	نیرو
R	درصد بازیابی
μ	لزجت
σ	تنش
E	مدول ارتجاعی
ε	کرنش
α	ضریب انبساط حرارتی
T	دما
t	زمان
ϕ	کسر حجمی
زیر نویس‌ها	
De	در حالت تغییرشکل یافته
Re	در حالت بازیابی شده
App	اعمال شده
Sh	شکلی
F	نیروی
f	بخش تثبیت شده
i	حالت شیشه‌ای و در دمای پایین
e	تغییرشکل آنتروپیک در حالت لاستیکی
s	در حالت خزشی و غیر قابل بازیابی
T	دمایی
r	حالت لاستیکی
g	حالت شیشه‌ای
بالا نویس‌ها	
J	فاز ژام

مراجع

- [1] Municoy, S., Álvarez Echazú, MI., Antezana, PE., Galdopórpora, JM., Olivetti, C., Mebert, AM., et al., "Stimuli-Responsive Materials for Tissue Engineering and Drug Delivery", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 21, No. 13, pp. 4724, (2020).
- [2] González-Henríquez, CM., Sarabia-Vallejos, MA., Rodríguez-Hernandez, J., "Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: Materials, methodologies, and biomedical applications", *Progress in Polymer Science*, Vol. 94, pp. 57-116, (2019).
- [3] Cui, X., Chen, J., Zhu, Y., Jiang, W., "Natural sunlight-actuated shape memory materials with reversible shape change and self-healing abilities based on carbon nanotubes filled conductive polymer composites", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 382, pp. 122823, (2020).
- [4] Erkeçoglu, S., Sezer, AD., Bucak, S., "Smart Delivery Systems with Shape Memory and Self-Folding Polymers", *Smart Drug Delivery System: InTech*, (2016).

پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت دسته‌ای از مواد حافظه‌شکلی هستند که در معرض حرارت می‌توانند شکل اولیه خود را بازیابی کنند و در زمینه‌های مختلفی از جمله پزشکی، رباتیک، مکانیک و هوافضا کاربرد دارند. بررسی میزان بازیابی شکلی و نیرویی پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت مختلف نشان داد این پلیمرها درصد بازیابی شکلی مناسبی دارند که با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر می‌توان آن را به میزان قابل توجهی بهبود بخشید اما میزان بازیابی نیرویی آن‌ها کم است. با توجه به اهمیت دمای انتقال شیشه‌ای، سه روش مختلف برای محاسبه آن ذکر شد که نتایج نشان داد روش تانژانت دلتا بیشترین کاربرد را دارد و بیشترین دمای انتقال شیشه‌ای را تعیین می‌کند. بررسی مدل‌های ساختاری مختلف نشان داد مدل‌های ترکیبی با در نظر گرفتن مزایای مدل‌های رئولوژیکی و انتقال فاز نسبت به دیگر مدل‌ها برتری بیشتری دارند. در ادامه کاربردهای مختلف پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت بررسی شد و نتایج آن نشان داد که با توجه به میزان بازیابی شکلی بالا و میزان نیروی بازیابی پایین آن‌ها، بیشترین کاربرد این دسته از پلیمرها در صنایع پزشکی است زیرا به نیروی زیادی نیاز ندارند اما نتایج نشان داد که با پایین آوردن دمای تغییرشکل تا دمایی کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای، درصد بازیابی نیرویی می‌تواند تا مقدار قابل توجهی افزایش یابد. همچنین نتایج بررسی پژوهش‌های اخیر نشان داد که روش جانمایی ذرات مغناطیسی در پلیمرهای حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت و استفاده از ترکیب محرک‌های حرارتی و مغناطیسی روشی کارآمد در بهبود میزان نیروی بازیابی است. در آینده ساخت و تقویت پلیمرهای حافظه‌شکلی دوطرفه به‌منظور دستیابی به نیروی بازیابی زیاد و افزایش چرخه عمر پلیمرهای حافظه‌شکلی یک‌طرفه و دوطرفه منجر به رفع بسیاری از محدودیت‌های آن‌ها می‌شود. در بسیاری از مطالعات تنها به ابتدا و انتهای فرآیند حافظه‌شکلی پرداخته شده و شکل میانی در طول فرآیند بازیابی بررسی نشده است. با کنترل دقیق شکل‌های میانی می‌توان به پلیمرهای حافظه‌شکلی چندگانه با یک انتقال فاز دست یافت که بسیاری از کاربردهای جدید را ایجاد خواهد کرد. با توجه به مزایای این دسته از پلیمرهای حافظه‌شکلی و تلاش‌ها در راستای بهبود میزان نیروی بازیابی آن‌ها در آینده این مواد می‌توانند بیش‌ازپیش در زمینه‌های گوناگون از جمله عملگرهای مکانیکی مختلف استفاده شوند.

- [16] Barot, G., Rao, IJ., Rajagopal, KR., "A thermodynamic framework for the modeling of crystallizable shape memory polymers", *International Journal of Engineering Science*, Vol. 46, No. 4, pp. 325-51, (2008).
- [17] Khakzad Esfahlan, F., Smart Polymers: "Shape Memory and Electroactive Polymers. II", *Iran Polymer and Petrochemical Institute*, Vol. 2, No. 4, pp. 37-48, (2013).
- [18] Yousefi, Sh., Bagheri, M., "Fundamentals of Molecular Design and Preparation of Temperature-sensitive Shape Memory Polymers: A Review", *Polymerization*, Vol. 7, No. 3, pp. 86-97, (2017).
- [19] Abidaryan, S., Behraves, A. H., "Effect of Infill Percentage and Raster Angle in Fused Deposition Modeling (FDM) Process on Shape Memory Properties of Poly (lactic acid) and Comparison with Compression Molding", *Iranian Manufacturing Engineering Association*, Vol.7, No. 5, pp. 14-23, (2020). (in Persian فارسی)
- [20] Ansari, M., Golzar, M., Baghani, M., Abbasishirsavar, M., Taghavimehr, M., "Force recovery evaluation of thermo-induced shape-memory polymer stent: material, process and thermo-viscoelastic characterization", *Smart Materials and Structures*, Vol. 28, No. 9, pp. 095022, (2019).
- [21] 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*, Vol. 68, pp. 424-32, (2018).
- [22] Lei, M., Chen, Z., Lu, H., Yu, K., "Recent progress in shape memory polymer composites: methods, properties, applications and prospects", *Nanotechnology Reviews*, Vol. 8, No. 1, pp. 327-351, (2019).
- [23] Hosseinzadeh, M., Ghoreishi, M., Narooei, K., "An investigation into the effect of thermal variables on the 3D printed shape memory polymer structures with different geometries", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1045389X211028286, (2021).
- [24] Boumezgane, O., Messori, M., "Poly(ethylene glycol)-based shape-memory polymers", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 22, No. 5, pp. 463-71, (2017).
- [25] Hsieh, C-H., Mohd Razali, NA., Lin, W-C., Yu, Z-W., Istiqomah, D., Kotsuchibashi, Y., et al., "Development of Thermo-Responsive Polycaprolactone-Polydimethylsiloxane Shrinkable Nanofibre Mesh", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 7, (2020).
- [26] Ansari, M., Golzar, M., Baghani, M., Abbasishirsavar, M., Taghavimehr, M., "Force recovery
- [5] jahangiri, M., Bagheri, M., "A short review on medical applications of shape memory polymers", *Basparesh*, Vol. 6, No. 1, pp. 33-42, (2016). (in Persian فارسی)
- [6] Liang, R., Yu, H., Wang, L., Amin, BU., Wang, N., Fu, J., et al., "Triple and Two-Way Reversible Shape Memory Polymer Networks with Body Temperature and Water Responsiveness", *Chemistry of Materials*, Vol. 33, No. 4, pp. 1190-200, (2021).
- [7] Jose, S., George, JJ., Siengchin, S., Parameswaranpillai, J., "Introduction to Shape-Memory Polymers, Polymer Blends and Composites: State of the Art, Opportunities, New Challenges and Future Outlook", *Advanced Structured Materials: Springer Singapore*, pp. 1-19. (2019).
- [8] Hager, MD., Bode, S., Weber, C., Schubert, US., "Shape memory polymers: Past, present and future developments", *Progress in Polymer Science*, Vol. 49-50, pp. 3-33, (2015).
- [9] Tandon, G., Baur, J., McClung, A., "Shape Memory Polymers for Aerospace Applications: Novel Synthesis, Modeling, Characterization and Design", *Destech Publications, Incorporated*, (2015).
- [10] Lester, B VB., Vernon, HM., "Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins", US2234993, (1941).
- [11] Hao, C., Wang, K., Wang, Z., Duan, R., Liu, H., Huang, M., et al., "Triple one-way and two-way shape memory poly(ethylene-co-vinyl acetate)/poly(ϵ -caprolactone) immiscible blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 139, No. 1, pp. 51426, (2022).
- [12] Roudbarian, N., Baniasadi, M., Ansari, M., Baghani, M., "An experimental investigation on structural design of shape memory polymers", *Smart Materials and Structures*, Vol. 28, No. 9, pp. 095017, (2019).
- [13] Jeewantha, LHJ., Islam, MM., Epaarachchi, JA., editors., "Development of Smart Materials for Invasive Medical Applications Using Shape Memory Polymers", *6th International Conference on Mechanical, Industrial and Energy Engineering (ICMIEE 2020)*, Khulna University of Engineering & Technology. (2020)
- [14] Akbari-Azar, S., Baghani, M., Zakerzadeh, M-R., Shahsavari, H., Sohrabpour, S., "Analytical investigation of composite sandwich beams filled with shape memory polymer corrugated core", *Meccanica*, Vol. 54, No. 10, pp. 1647-61, (2019).
- [15] Xin, X., Liu, L., Liu, Y., Leng, J., "Mechanical Models, Structures, and Applications of Shape-Memory Polymers and Their Composites", *Acta Mechanica Solida Sinica*, Vol. 32, No. 5, pp. 535-65, (2019).

- preliminary study", *Science China Technological Sciences*, vol. 63, no. 4, pp. 578-588, 2020/04/01 2020.
- [38] Q. Zhao, J. Wang, H. Cui, H. Chen, Y. Wang, and X. Du, "Programmed shape- morphing scaffolds enabling facile 3D endothelialization," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 29, p. 1801027, 2018.
- [39] Y. S. Wong et al., "Bioabsorbable radiopaque water-responsive shape memory embolization plug for temporary vascular occlusion," *Biomaterials*, vol. 102, pp. 98-106, 2016.
- [40] Alamdarnejad, G., Kokabi, M., Akbari, R., "Shape memory behavior of amorphous polymeric nanocomposites at small deformation", *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, pp. 1-14, (2021).
- [41] Huang, R., Zheng, S., Liu, Z., Ng, TY., "Recent advances of the constitutive models of smart materials—Hydrogels and shape memory polymers", *International Journal of Applied Mechanics*, Vol. 12, No. 02, pp. 2050014, (2020).
- [42] Li, Y., Guo, S., He, Y., Liu, Z., "A simplified constitutive model for predicting shape memory polymers deformation behavior", *International Journal of Computational Materials Science and Engineering*, Vol. 4, No. 1, (2015).
- [43] Liu, Y., Gall, K., Dunn, M., Greenberg, A., Diani, J., "Thermomechanics of shape memory polymers: Uniaxial experiments and constitutive modeling", *International Journal of Plasticity*, Vol. 22, pp. 279-313 (2006).
- [44] Li, Y., Liu, Z., "A novel constitutive model of shape memory polymers combining phase transition and viscoelasticity", *Polymer*, Vol. 143, pp. 298-308 (2018).
- [45] Baniasadi, M., Maleki-Bigdeli, M-A., Baghani, M., "Force and multiple-shape-recovery in shape-memory-polymers under finite deformation torsion-extension", *Smart Materials and Structures*, Vol. 29, No. 5, pp. 055011, (2020).
- [46] Moon, S., Cui, F., Rao, IJ., "Constitutive modeling of the mechanics associated with triple shape memory polymers", *International Journal of Engineering Science*, Vol. 96, pp. 86-110, (2015).
- [47] Li, X., Zhu, Y., Dong, Y., Liu, M., Ni, Q., Fu, Y., "Epoxy Resin Composite Bilayers with Triple-Shape Memory Effect", *Journal of Nanomaterials*, pp. 1-8, (2015).
- [48] Zhang, J., Jiang, G., Huang, T., "Synthesis and analysis of two-way-reversible shape-memory polymers", *Functional Materials Letters*, Vol. 11, No. 03, pp. 1850047, (2018).
- evaluation of thermo-induced shape-memory polymer stent: material, process and thermo-viscoelastic characterization", *Smart Materials and Structures*, Vol. 28, No. 9, pp. 095022, (2019).
- [27] Liu, Y.-F., Wu, J.-L., Zhang, J.-X., Peng, W., "Feasible Evaluation of the Thermo-mechanical Properties of Shape Memory Polyurethane for Orthodontic Archwire", *Journal of Medical and Biological Engineering*, Vol. 37, No. 5, pp. 666-674, (2017).
- [28] Liu, Y., et al., "Shape memory behavior and recovery force of 4D printed laminated Miura-origami structures subjected to compressive loading", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 153, pp. 233-242, (2018).
- [29] X. Lan et al., "World's first spaceflight on-orbit demonstration of a flexible solar array system based on shape memory polymer composites", *Science China Technological Sciences*, vol. 63, no. 8, pp. 1436-1451, 2020/08/01 2020.
- [30] Doddamani, M., "Dynamic mechanical analysis of 3D printed eco-friendly lightweight composite", *Composites Communications*, Vol. 19, pp. 177-181, (2020).
- [31] Menard, KP., Menard, NR., "Dynamic mechanical analysis", CRC press, (2020).
- [32] Liu, Y., Zhang, W., Zhang, F., Lan, X., Leng, J., Liu, S., et al., "Shape memory behavior and recovery force of 4D printed laminated Miura-origami structures subjected to compressive loading", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 153, pp. 233-42, (2018).
- [33] Liu, R., Li, Y., Liu, Z., "Experimental study of thermo-mechanical behavior of a thermosetting shape-memory polymer", *Mechanics of Time-Dependent Materials*, Vol. 23, No. 3, pp. 249-66, (2019).
- [34] Choong, YYC., Maleksaeedi, S., Eng, H., Yu, S., Wei, J., Su, P-C., "High speed 4D printing of shape memory polymers with nanosilica", *Applied Materials Today*, Vol. 18, pp. 100515, (2020).
- [35] Swamy, MR., Mallik, U., Udayakumar, V., editors., "Synthesis and characterization of graphite based shape memory polymers", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*,: IOP Publishing, (2021).
- [36] G. Le Fer and M. L. Becker, "4D Printing of Resorbable Complex Shape-Memory Poly(propylene fumarate) Star Scaffolds", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 20, pp. 22444-22452, 2020/05/20 2020.
- [37] C. Lin, L. Zhang, Y. Liu, L. Liu, and J. Leng, "4D printing of personalized shape memory polymer vascular stents with negative Poisson's ratio structure: A

- [54] Jin B, Song H, Jiang R, Song J, Zhao Q, Xie T. "Programming a crystalline shape memory polymer network with thermo- and photo-reversible bonds toward a single-component soft robot", *Science Advances*, 2018;4(1):eaao3865.
- [55] El-Atab N, Mishra RB, Al-Modaf F, Joharji L, Alsharif AA, Alamoudi H, et al., "Soft Actuators for Soft Robotic Applications: A Review". *Advanced Intelligent Systems*. 2020;2(10):2000128.
- [56] D. Schönfeld, D. Chalissery, F. Wenz, M. Specht, C. Eberl, and T. Pretsch, "Actuating Shape Memory Polymer for Thermoresponsive Soft Robotic Gripper and Programmable Materials," *Molecules*, vol. 26, p. 522, 01/20 2021.
- [57] K. H. Cho et al., "A robotic finger driven by twisted and coiled polymer actuator," in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016*, 2016, vol. 9798, p. 97981J: International Society for Optics and Photonics.
- [49] Wang, K., Jia, Y-G., Zhao, C., Zhu, XX., "Multiple and two-way reversible shape memory polymers: Design strategies and applications", *Progress in Materials Science*, Vol. 105, pp. 100572, (2019).
- [50] Chen, S., Hu, J., Zhuo, H., Zhu, Y., "Two-way shape memory effect in polymer laminates", *Materials Letters*, Vol. 62, No. 25, pp. 4088-90, (2008).
- [51] Tarng, W., Chen, C-J., Lee, C-Y., Lin, C-M., Lin, Y-J., 'Application of Virtual Reality for Learning the Material Properties of Shape Memory Alloys', *Applied Sciences*, Vol. 9, No. 3, pp. 580, (2019).
- [52] Scalet, G., "Two-Way and Multiple-Way Shape Memory Polymers for Soft Robotics: An Overview", *Actuators*, Vol. 9, No. 1, (2020).
- [53] Wang, T., Liu, Y., Zhao, J., Zhang, H., Zhang, Z., "A facile approach to fabricate two-way shape memory polyurethane with large reversible strain and high shape stability", *Smart Materials and Structures*, 2020ol. 29, No. 5, pp. 055033, (2020).