



اثر نانوذرات اکسید آهن روی خواص حرارتی، دینامیکی - مکانیکی،
رئولوژیکی و میزان بازگشت شکلی آمیخته PU/PCL

نگارنده
یاسمین مصلح

استاد راهنما
دکتر نادره گلشن ابراهیمی

۱۳۸۸ دی

مَلِكُ الْفَلَقِ

تقدیم به

کسی که مثل هیچکس نیست

کسی که تبار خونی گل‌ها را به زیستن متعهد کرده است

تبار خونی گل‌ها...

او که نهایت پیوند همه نیروهای است و ریختن به شعور نور

با سپاس از یگانه پروردگار هستی

قدر می‌نهم زحمات بی‌وقفه و ۲۵ ساله مادر و پدر گرامیم از بد و وجود و همچنین راهنمایی‌ها و حمایت‌های بی‌دریغ استاد گرامی و دلسوژم سرکار خانم دکتر نادره گلشن ابراهیمی در تمامی مراحل تحقیق و این که بسیار به من آموخت هنر زیستن را.

با سپاس از استاد گرانقدرم آقای دکتر کوکبی برای استفاده از امکانات آزمایشگاهی که بی‌دریغ در اختیار ما قرار می‌دادند.

از اساتید بزرگوارم آقایان، دکتر سمسارزاده، دکتر فامیلی و دکتر رزاقی برای آنچه به من آموختند، بسیار سپاسگزارم.

از آقایان دکتر علیرضا مهدویان و مهندس محسن اشجاری از پژوهشگاه پلیمر، از آقای دکتر شایگان از دانشگاه تهران، آقایان دکتر حق طلب و مهندس مرزبان که در راستای این پایان‌نامه مرا همراهی نموده‌اند، بسیار سپاسگزارم.

همچنین از دوستانم خانم‌ها مهندس خودکار، مصطفوی، کردجزی، پاشایی و خانم دکتر آجیلی. همچنین آقایان مهندس عباسی، برزگر، امیرشقاقی، خبازیان و نادعلی در آزمایشگاه پلیمر متشرکم.

در خاتمه بر خود لازم می‌دانم از حمایت‌های مالی صندوق حمایت از پژوهشگران تشکر نمایم.

چکیده

پلیمرهای حافظه‌دار شکلی دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که قادرند به حرکت‌های خارجی مانند حرارت، الکتریسیته، مغناطیس، نور، رطوبت و pH از طریق تغییر در شکل ظاهری پاسخ دهند.

پلی‌یورتان (PU) مورد استفاده در این تحقیق کوپلیمری قطعه‌ای مت Shankl از دو فاز سخت و نرم است. فاز سخت آن را دی‌ایزوسیانات و بسط‌دهنده زنجیر و فاز نرم آن را پلی‌کاپرولاكتون با وزن مولکولی متوسط عددی ۲۰۰۰ g/mol تشکیل می‌دهد. از آن جا که این وزن مولکولی برای تشکیل بلور در فاز نرم کافی نیست. لذا آمیخته‌سازی پلی‌یورتان با پلی‌کاپرولاكتون به عنوان راهی برای رفع این مشکل در نظر گرفته شد (رساله دکتری خانم شادی حسن آجیلی). از آن جا که کاشتنی‌های تهیه شده از آمیخته PU/PCL در رساله مذکور در بدن قابلیت رددگیری توسط اشعه X را نداشتند، بنابراین در این تحقیق برای اولین بار از نانوذرات مگنتیت برای مرئی کردن این کاشتنی‌ها استفاده شد. به این منظور ابتدا کامپوزیت‌های شامل ۸ درصد وزنی نانومگنتیت با نسبت‌های وزنی مختلف از آمیخته‌های ۷۰/۳۰، ۶۰/۴۰ و ۵۰/۵۰ PU/PCL تهیه گردیدند. هدف از انتخاب درصد بالای از نانوذرات مگنتیت، ایجاد حساسیت مغناطیسی در نمونه‌ها بود. اما نتایج آزمون DSC، بیانگر از بین رفتن بلورینگی در بخش‌های سخت پلی‌یورتان بود که وجود این بلورینگی برای بروز حافظه شکلی در نمونه‌ها ضروری است. از این رو آمیخته (۷۰/۳۰) PU/PCL به دلیل قابلیت حافظه شکلی در محدوده دمای بدن به عنوان ماده زمینه در نظر گرفته شد و درصدهای وزنی مختلف از نانومگنتیت (۱، ۲، ۳ و ۵) به آن افزوده شد. سپس اثر نانوذرات مگنتیت برخواص حرارتی، مکانیکی- دینامیکی، رئولوژیکی و میزان برگشت‌پذیری این کامپوزیت‌های سه جزئی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

مشاهده یک دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در نمودارهای DSC مربوط به کامپوزیت‌های سه جزئی، دلیلی بر امتزاج پذیری دو جزء پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاكتون در ساختار کامپوزیت‌ها بوده که این امر توسط آزمون مکانیکی- دینامیکی نیز تایید شده‌است. نتایج نشان می‌دهد که میزان بلورینگی و دمای ذوب جزء PCL در حضور نانوذرات مگنتیت تغییر می‌کند. آزمون روش بسامد روی کامپوزیت‌ها نشان‌دهنده وجود آستانه غلظت در نمونه حاوی ۲ درصد نانومگنتیت است. مطالعه بر رفتار حافظه شکلی کامپوزیت‌ها نشان‌دهنده آن است که افزودن نانوذرات مگنتیت به آمیخته (۷۰/۳۰) PU/PCL موجب کاهش میزان بازگشت شکلی می‌شود.

وازگان کلیدی: پلیمر حافظه‌دار شکلی، پلی‌یورتان، پلی‌کاپرولاكتون، نانومگنتیت، کامپوزیت سه جزئی

عنوان	صفحه
فصل اول نظری	
..... ۱-۱ مواد هوشمند
..... ۱-۱-۱ مقدمه
..... ۱-۱-۲ مواد حافظه‌دار شکلی
..... ۱-۱-۲-۱ آلیاژهای حافظه‌دار شکلی
..... ۱-۱-۲-۲ سرامیک‌های حافظه‌دار شکلی
..... ۱-۱-۲-۳ پلیمرهای حافظه‌دار شکلی
..... ۱-۲-۱ کاربردهای پلیمرهای حافظه‌دار شکلی
..... ۱-۲-۲ مکانیسم مولکولی در پدیده حافظه شکلی
..... ۱-۲-۳-۱ تحریک غیر مستقیم اثر حافظه‌شکلی
..... ۱-۲-۳-۲ آزمون مکانیکی - حرارتی چرخه‌ای برای بررسی رفتار حافظه‌شکلی
..... ۱-۲-۳-۳ طبقه‌بندی پلیمرهای حافظه‌دار شکلی
..... ۱-۲-۴ پلی‌یورتان‌های گرمانرم
..... ۱-۲-۵ ساختار
..... ۱-۲-۶ جدایی فازی در پلی‌یورتان‌ها
..... ۱-۲-۷ پیوند هیدروژنی در پلی‌یورتان‌ها
..... ۱-۲-۸ پلی‌کاپرولاکتون

.....	۴-۱ مروری بر مغناطیس و مواد مغناطیسی
..... ۱-۴-۱ مقدمه
..... ۲-۴-۱ دسته‌بندی مواد مغناطیسی
..... ۱-۲-۴-۱ فرو مغناطیس
..... ۲-۲-۴-۱ پارامغناطیس
..... ۳-۲-۴-۱ ابرپارامغناطیس
..... ۳-۴-۱ مگنتیت
..... ۱-۳-۴-۱ تاریخچه
..... ۲-۳-۴-۱ سنتز نانوذرات مگنتیت
..... ۳-۳-۴-۱ کاربردهای نانوذرات مگنتیت
..... ۱-۵ نانوکامپوزیت‌ها
..... ۱-۵-۱ مقدمه
..... ۲-۵-۱ نانوکامپوزیت‌های پلیمری
..... ۳-۵-۱ تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری
..... ۴-۵-۱ کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌دار شکلی
..... ۱-۵-۱ کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌یورتان
..... ۱-۵-۱-۱ کامپوزیت پلی‌یورتان - مگنتیت
..... ۱-۵-۱-۲ نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - نانوالیاف کربن
..... ۱-۵-۱-۳ نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - خاکرس
..... ۱-۵-۱-۴ نانوکامپوزیت پلی‌یورتان - دوده
..... ۱-۵-۱-۶ نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی‌کاپرولاکتون

.....	۱-۶-۵-۱ نانوکامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون / نانوتیوب کربن
.....	۱-۲ مواد شیمیایی
.....	۱-۱-۱ پلی‌یورتان
.....	۱-۱-۲ پلی کاپرولاکتون
.....	۱-۱-۳ حلال تراهیدروفوران
.....	۱-۱-۴ مواد مورد نیاز در سنتز نانومگنتیت
.....	۲-۱ تجهیزات، دستگاه‌های شناسایی و شرایط انجام آزمون‌ها
.....	۲-۲ دستگاه مولد التراسونیک
.....	۲-۲-۱ دستگاه مخلوط کن داخلی
.....	۲-۲-۲ شکل‌دهی توسط دستگاه پرس گرم
.....	۲-۲-۳ طیف‌سنجدی زیر قرمز تبدیل فوریه
.....	۲-۲-۴ آزمون تجزیه گرما وزن‌سنجدی
.....	۲-۲-۵ آزمون مغناطیس‌سنجدی
.....	۲-۲-۶ دستگاه گرماسنجی تفاضلی پویشی
.....	۲-۲-۷ دستگاه اندازه‌گیری آزمونهای دینامیکی - مکانیکی
.....	۲-۲-۸ مطالعه اثر حافظه شکلی
.....	۲-۲-۹ دستگاه تفرق اشعه X با زاویه پهن
.....	۲-۲-۱۰ میکروسکوپ الکترونی روبشی
.....	۲-۲-۱۱ آزمون رئولوژیکی

.....	۱۳-۲ آزمون مقاومت سنجی
.....	۳-۲ تهیه نانوذرات مگنتیت ابرپارامغناطیس
.....	۴-۲ تهیه مستریج مغناطیسی
.....	۵-۲ تهیه کامپوزیت سه جزئی PU/PCL/nanomagnetite

فصل سوم نتایج و بحث

.....	۱-۳ مقدمه
.....	۲-۳ بررسی ماهیت و مورفولوژی نانوذرات مگنتیت سنتزی
.....	۳-۲-۱ نتایج طیف بینی زیر قرمز تبدیل فوریه
.....	۳-۲-۲ آزمون تفرق اشعه ایکس
.....	۳-۲-۳ نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی
.....	۳-۳ بررسی خواص مستریج مغناطیسی
.....	۳-۳-۱ پایداری حرارتی
.....	۳-۳-۲ رفتار مکانیکی - دینامیکی
.....	۳-۳-۳ آزمون مغناطیس سنجی
.....	۳-۳-۴ بررسی مورفولوژی از طریق میکروسکوپ الکترونی
.....	۳-۴ کامپوزیت‌های سه جزئی PU/PCL/nanomagnetite
.....	۳-۴-۱ آزمون DSC و تحلیل حرارتی کامپوزیت‌ها
.....	۳-۴-۲ بررسی سازگاری اجزا در سامانه کامپوزیتی
.....	۳-۴-۳ بررسی بلورینگی پلی‌کاپرولاکتون در کامپوزیت‌ها
.....	۳-۴-۴ آزمون تفرق اشعه ایکس در کامپوزیت‌ها
.....	۳-۴-۵ بررسی خواص دینامیکی - مکانیکی کامپوزیت‌ها

.....	۴-۴-۳ مطالعه مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی
.....	۴-۴-۳ بررسی رفتار رئولوژیکی
.....	۴-۴-۳ بررسی مقاومت الکتریکی
.....	۷-۴-۳ بررسی میزان بازگشت‌پذیری شکلی در کامپوزیت‌ها
۹۰.....	۱-۷-۴-۳ بررسی میزان بازگشت‌پذیری شکلی به روش دستی
.....	فصل چهارم نتیجه‌گیری
.....	فصل پنجم پیشنهادها برای تحقیقات آینده
.....	مراجع
.....	واژه نامه فارسی به انگلیسی
.....	واژه نامه انگلیسی به فارسی

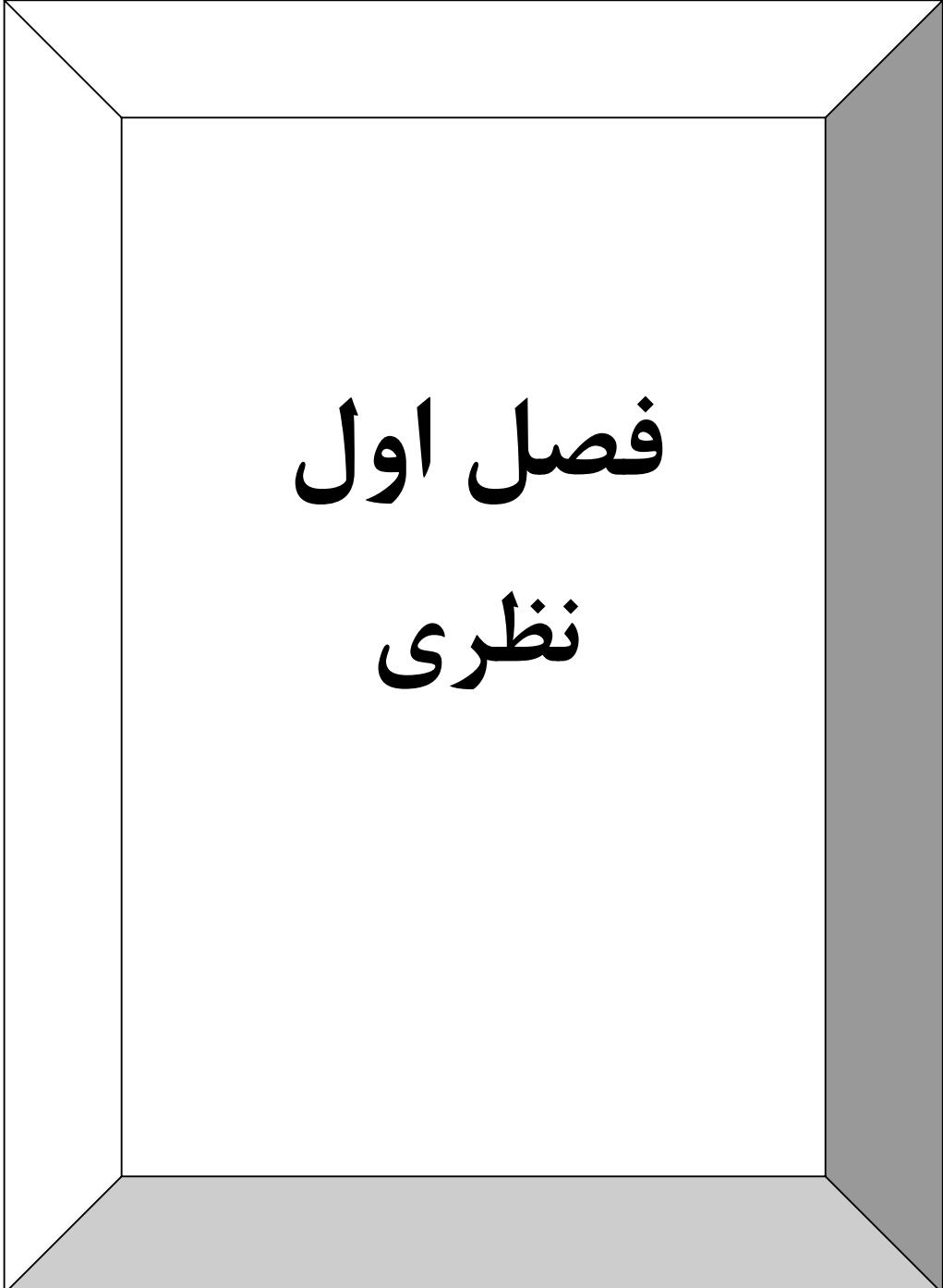
..... شکل ۱-۱ ساختارهای بلوری آستنیت و مارتینزیت ۱
..... شکل ۲-۱ نمایی از نحوه برنامه‌دهی به پلیمرهای حافظه‌دار شکلی ۲
..... شکل ۳-۱ نمایی از اثر حافظه شکلی با تحریک حرارتی ۳
..... شکل ۴-۱ اثر حافظه شکلی با تحریک حرارتی نمونه (الف) کوپلیمر بلوکی با $T_m = T_{trans}$, نمونه (ب) ۴
..... پلیمر شبکه‌ای با اتصالات عرضی کوولانسی و نمونه (ج)، پلیمر شبکه‌ای با $T_g = T_{trans}$ ۵
..... شکل ۵-۱ نتایج آزمونهای چرخه ای در حالت دو بعدی ۵
..... شکل ۶-۱ نتایج آزمونهای چرخه ای در حالت سه بعدی ۶
..... شکل ۷-۱ نمایی از یک کوپلیمر قطعه‌ای ۷
..... شکل ۸-۱ ساختار کوپلیمر پیوندی ۸
..... شکل ۹-۱ ساختار یک کوپلیمر تصادفی ۹
..... شکل ۱۰-۱ ساختار میکروفازی PU ۱۰
..... شکل ۱۱-۱ مواد مورد استفاده در سنتز پلی یورتان ۱۱
..... شکل ۱۲-۱ نمایی از ساختار دامنه پلی یورتان بخش‌دار ۱۲
..... شکل ۱۳-۱ پیوندهای هیدروژنی موجود بین گروه‌های مختلف پلی یورتان ۱۳
..... شکل ۱۴-۱ نمایی از نحوه سنتز پلی کاپرولاکتون ۱۴
..... شکل ۱۵-۱ نمونه‌ای از منحنی مغناطش ۱۵
..... شکل ۱۶-۱ الگویی از قرارگیری اسپین‌ها و نحوه پاسخ‌گویی به میدان خارجی ۱۶
..... شکل ۱۷-۱ رفتار منحنی مغناطش نمونه ابرپارامغناطیسی ۱۷
..... شکل ۱۸-۱ تاثیر میدان مغناطیسی بر آرایش نانوذرات مغناطیسی ۱۸
..... شکل ۱۹-۱ منحنی‌های DSC برای کامپوزیت‌های پلی یورتان ۱۹
..... شکل ۲۰-۱ منحنی‌های گرما وزن سنجی مربوط به کامپوزیت‌های پلی یورتان ۲۰
..... شکل ۲۱-۱ منحنی‌های تانزانت دلتا مربوط به کامپوزیت‌های پلی یورتان ۲۱
..... شکل ۲۲-۱ مقادیر مقاوت حجمی ویژه مربوط به کامپوزیت‌های ۲۲
..... شکل ۲۳-۱ درصد بلورینگی فاز نرم در نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان حافظه‌دار پرشده با CNF ۲۳
..... شکل ۲۴-۱ میزان ثبیت شکلی در نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان حافظه‌دار پرشده با CNF ۲۴

- شکل ۱ ۲۵-۱ درصد بازگشت شکلی برای پلی بورتان و نانو کامپوزیت‌های آن.....
- شکل ۱ ۲۶-۱ نمودارهای مدول ذخیره و تانزانیت دلتا برای کامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون ۴۰.....
- شکل ۱ ۲۷-۱ گرانروی کمپلکس مربوط به کامپوزیت‌های پلی کاپرولاکتون.....
- شکل ۱-۲ ساختار پلی بورتان برپایه پلی کاپرولاکتون
- شکل ۲-۲ واحد ساختاری پلی کاپرولاکتون
- شکل ۳-۲ ساختار تتراهیدروفوران
- شکل ۴-۲ سامانه طراحی شده برای اختلاط محلولی کارآمد
- شکل ۱-۳ رفتار حرارتی پلی بورتان خالص برپایه پلی کاپرولاکتون.....
- شکل ۲-۳ طیف مادون قرمز (FT-IR) نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با الیک اسید.....
- شکل ۳-۳ طیف XRD نانوذرات مگنتیت اصلاح شد
- شکل ۴-۳ میکروگراف‌های SEM از نانوذرات مگنتیت سنتزی
- شکل ۳-۵ منحنی‌های حرارتی TGA: (a) نانومگنتیت، (b) مستریج مغناطیسی و (c) نمونه PU
- شکل ۳-۶ مقایسه منحنی‌های DMA برای نمونه‌های PU و مستریج مغناطیسی (M-PU)
- شکل ۳-۷ شمایی از گروههای عاملی تشکیل شده بر سطح نانوذرات مگنتیت در اثر اصلاح سطحی
- شکل ۳-۸ منحنی‌های رفت و برگشتی مغناطش نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با الیک اسید
- شکل ۳-۹ منحنی‌های رفت و برگشتی مغناطش مستریج مغناطیسی
- شکل ۳-۱۰ میکروگراف‌های SEM مستریج مغناطیسی
- شکل ۱۱-۳ طیف‌های DSC از PU، PCL و آمیخته‌های PU/PCL محتوى ۸ درصد وزنى نانومگنتیت در ناحیه انتقال شیشه‌ای
- شکل ۱۲-۳ طیف‌های DSC از PU، PCL و آمیخته‌های PU/PCL محتوى ۸ درصد وزنى نانومگنتیت در ناحیه تبلور
- شکل ۱۳-۳ طیف‌های DSC از PU، PCL و آمیخته‌های PU/PCL محتوى ۸ درصد وزنى نانومگنتیت در ناحیه ذوب
- شکل ۱۴-۳ طیف‌های DSC از آمیخته PU/PCL محتوى ۷۰/۳۰ در ناحیه تبلور
- شکل ۱۵-۳ طیف‌های DSC آمیخته PU/PCL محتوى ۷۰/۳۰ در ناحیه ذوب
- شکل ۱۶-۳ درصد بلورینگی فاز نرم برای آمیخته PU/PCL محتوى ۷۰/۳۰ و کامپوزیت‌ها
- شکل ۱۷-۳ طیف‌های XRD آمیخته PU/PCL با درصدهای مختلف نانومگنتیت
- شکل ۱۸-۳ تغییرات مدول ذخیره بر حسب دما برای آمیخته PU/PCL محتوى ۷۰/۳۰ و کامپوزیت‌های آن ۷۹.....
- شکل ۱۹-۳ تغییرات مدول اتلاف بر حسب دما برای آمیخته PU/PCL محتوى ۷۰/۳۰ و کامپوزیت‌های آن ۸۰.....
- شکل ۲۰-۳ تصویر SEM از سطح شکست نمونه PU/PCL محتوى ۷۰/۳۰/۸

- شکل ۲۱-۳ تصاویر SEM از سطح شکست الف- نمونه ۷۰/۳۰/۸ با بزرگنمایی ۲۵۰۰ ب- نمونه ۶۰/۴۰/۸ با بزرگنمایی ۲۵۰۰ ج- نمونه ۸۰/۴۰/۸ با بزرگنمایی ۸۰۰۰ د- نمونه ۵۰/۵۰/۸ با بزرگنمایی ۵۰۰۰ ۸۰۰۰
- شکل ۲۲-۳ تصاویر SEM از سطح شکست نمونه های ۷۰/۳۰/۰ (الف) و ۷۰/۵ (الف) و ۷۰/۳۰/۰ منحنی های مدول ذخیره بر حسب بسامد برای آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت های آن ..
- شکل ۲۳-۳ منحنی های مدول اتلاف بر حسب بسامد برای آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت های آن ..
- شکل ۲۴-۳ منحنی های مدول مقاومت ویژه آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت های آن ..
- شکل ۲۵-۳ منحنی های گرانزوی کمپلکس بر حسب بسامد برای آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت ها ..
- شکل ۲۶-۳ مقاومت ویژه آمیخته (۷۰/۳۰) PU/PCL و کامپوزیت های آن ..
- شکل ۲۷-۳ الف- گرمایش آمیزه PU/PCL تا بالای دمای ذوب PCL و پایداری ابعادی نمونه ..
- شکل ۲۸-۳ نتایج بازگشت پذیری بر حسب زمان الف- نمونه ۷۰/۳۰/۱ ب- نمونه ۷۰/۳۰/۲ ۸۹
- شکل ۲۹-۳ طول بازگشتی (جمع شدگی) بر حسب زمان را برای آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت ها ۹۰
- شکل ۳۰-۳ درصد بازگشت شکلی بر حسب دما برای آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت های آن ..

فهرست جداول

عنوان	صفحة
جدول ۱-۱ نسبت سطح زیر منحنی کربونیل پیوندی به کل کربونیل (آزاد و پیوندی) در نانوکامپوزیت‌های پلی‌بورتان حافظه‌دار با درصدهای مختلف خاکرس
جدول ۱-۲ مشخصات فیزیکی- مکانیکی پلی‌بورتان
جدول ۲-۲ خواص فیزیکی پلی‌کاپرولاکتون
جدول ۳-۲ خواص حلal THF
جدول ۴-۲ دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق و محل آن‌ها
جدول ۱-۳ آنتالپی مذاب آمیخته‌های PU/PCL محتوی ۸ درصد نانومگنتیت، PCL و PU خالص ۷۱
جدول ۲-۳ آنتالپی مذاب آمیخته ۷۰/۳۰ با درصدهای مختلف نانومگنتیت
جدول ۳-۳ دمای تبلور بخش‌های سخت و نرم در آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت‌های آن
جدول ۳-۴ دمای ذوب جزء PCL در آمیخته ۷۰/۳۰ با درصدهای مختلف نانومگنتیت
جدول ۳-۵ نتایج محاسبه شده از آزمون XRD برای آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت‌های آن ۷
جدول ۳-۶ مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای برای آمیخته ۷۰/۳۰ و کامپوزیت‌های آن



فصل اول

نظري

در این فصل ابتدا مقدمه‌ای راجع به مواد حافظه‌دار شکلی بیان می‌شود. پس از مروری بر ساختار، خواص و کاربردهای پلی‌یورتان‌ها و پلی‌کاپرولاکتون، در ادامه به معرفی مغناطیسی، انواع رفتار مغناطیسی، مگنتیت و نحوه سنتز نانوذرات آن پرداخته می‌شود و در آخر مروری اجمالی بر رفتار و خواص نانوکامپوزیت‌ها بر پایه پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون صورت می‌گیرد.

۱-۱ مواد هوشمند^۱

۱-۱-۱ مقدمه

هوشمندی به معنای درک سریع، سرعت پاسخگویی بالا و توانایی محاسبات آگاهانه در سامانه^۲ است. عبارت پاسخ در اینجا به صورت تغییر در شکل ظاهری، میزان حلایت، مشخصات سطحی و یا انتقال از حالت محلول به ژل تعریف می‌شود. از جمله مواد هوشمند می‌توان موارد ذیل را برشمود.

- مواد پیزو الکتریک^۳

مواد هوشمندی هستند که با اعمال تنفس، ولتاژ الکتریکی^۴ تولید می‌کنند. این اثر دو سویه است، به این معنا که با اعمال ولتاژ الکتریکی به نمونه می‌توان تنفس تولید کرد.

- پلیمرهای حساس به pH

موادی هستند که با تغییر pH محیط اطراف، متورم می‌شوند.

- مواد هالوکرومیک^۵

دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که با تغییر اسیدیتیه^۶ محیط، تغییر رنگ می‌دهند.

- سامانه‌های کروموزنیک^۷

سامانه‌هایی هستند که به تغییرات حرارتی، نوری و یا الکتریکی از طریق تغییر رنگ پاسخ می‌دهند.

¹ Smart Materials

² System

³ Piezoelectric

⁴ Electrical Voltage

⁵ Halochromic

⁶ Acidity

⁷ Chromogenic Systems

- سیالات غیر نیوتونی^۱

سیالاتی هستند که گرانروی^۲ آن‌ها در پاسخ به نیرو یا فشار خارجی تغییر می‌کند [۱].

- مواد حافظه‌دار شکلی^۳

این مواد در ادامه به تفصیل بررسی می‌شوند.

۱-۱-۲ مواد حافظه‌دار شکلی

مواد حافظه‌دار شکلی دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که قادرند به حرکت‌های^۴ خارجی مانند حرارت [۲]، الکتریسیته [۳]، مغناطیس [۴]، نور [۵]، رطوبت [۶] و pH از طریق تغییر در شکل ظاهری پاسخ دهند [۷]. از جمله مواد حافظه‌دار شکلی می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد.

۱-۲-۱ آلیاژهای حافظه‌دار شکلی^۵

واژه آلیاژ حافظه‌دار شکلی بیانگر گروهی از آلیاژهای است که قابلیت به خاطر آوردن شکل قبلی خود را در اثر اعمال حرارت دارند. پدیده حافظه‌شکلی در آلیاژها برای اولین بار در سال ۱۹۳۸ در آلیاژ مس و روی مشاهده شد. تحقیقات بعدی انجام شده در دانشگاه Illinois نشان داد که این خاصیت در آلیاژهای گوناگون نظیر FeAl، FeNi، AuCd و فولاد ضد زنگ نیز وجود دارد. با این وجود، اهمیت واقعی حافظه‌شکلی زمانی آشکار گردید که این پدیده توسط W. J. Buehler (سال ۱۹۶۲-۱۹۶۳) در آمریکا و بر روی آلیاژ نیکل و تیتانیوم که در اصطلاح به آن نیتینول (آلیاژی از نیکل و تیتانیوم با تعداد اتم‌های مساوی) گفته می‌شود، ملاحظه شد [۸]. در نیتینول اثر حافظه شکلی براساس انتقال فازی رخ می‌دهد. این آلیاژ از یک دمای بالا یا از حالتی که تقارن مکعبی (آستنیت^۶) دارد تا دمایی که تقارن کمتری (مارتنزیت^۷) ایجاد می‌کند، سرد می‌شود. به طور کلی آستنیت در دماهای بالا و مارتنزیت در دماهای پایین پایدار است.

¹ Non-Newtonian

² Viscosity

³ Shape Memory Material

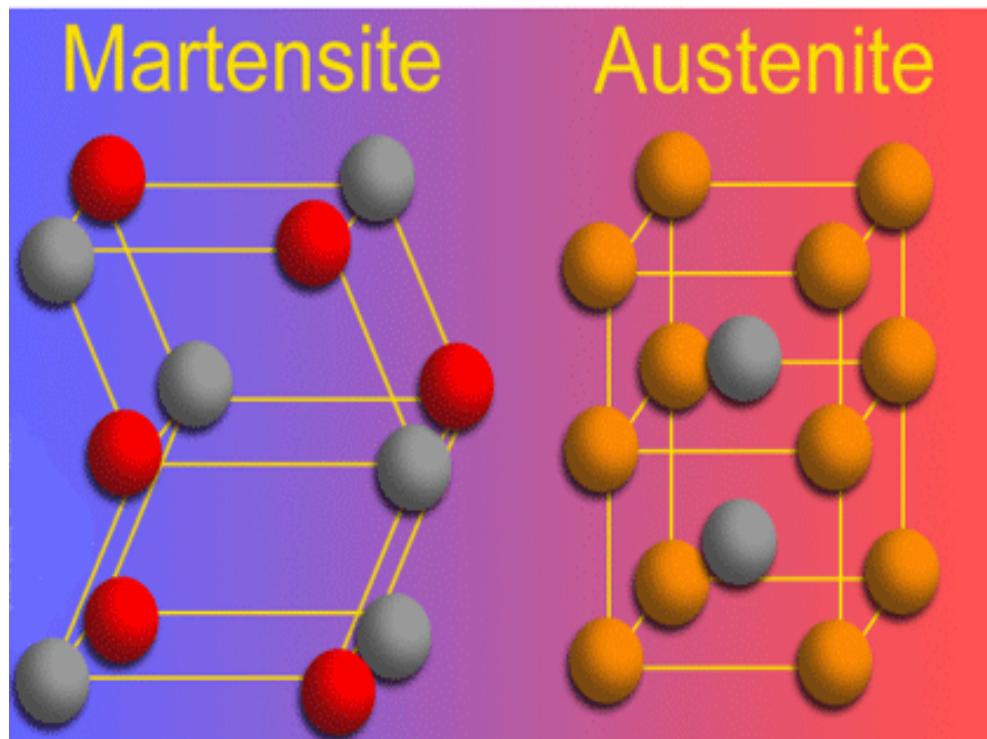
⁴ Stimuli

⁵ Shape Memory Alloy (SMA)

⁶ Austenite

⁷ Martensite

در شکل ۱-۱، ساختار این دو فاز مشاهده می‌شود. فاز متقارن با برنامه‌ریزی دمایی که شامل گرم کردن تا حدود 450°C است، کنترل می‌شود و شکل موقت^۱، با تغییر شکل ماده در این فاز به وجود می‌آید. فاز غیرمتقارن به کمک گرم کردن نمونه تا دمایی بالاتر از دمای انتقال حاصل می‌گردد و بازگشت به شکل دائمی^۲ ماده تا تغییر شکل‌های حداقل ۸ درصد امکان‌پذیر است [۹].



شکل ۱-۱ ساختارهای بلوری آستنیت و مارتزیت [۹]

از جمله کاربردهای آلیاژهای حافظه‌دار شکلی می‌توان به مواردی مانند سیم‌های اصلاح ناهنجاری-های دندان و قاب‌های انعطاف پذیر عینک، جراحی ارتوپدی^۳، روباتیک^۴ و موتور هوایپما اشاره کرد [۱۰].

^۱ Temporary Shape

^۲ Permanent Shape

^۳ Orthopaedic Surgery

^۴ Robotics

۱-۲-۲ سرامیک‌های حافظه‌دار شکلی^۱

انتقال از حالت تتراگونال^۲ به ساختار مونوکلینیک^۳ در برخی سرامیک‌های حاوی اکسید زیرکونیوم (ZrO₂), به کمک تحریک گرمایی و یا با اعمال تنش رخ می‌دهد. تغییر شکل معکوس از حالت مونوکلینیک به ساختار متقارن تتراگونال به صورت گرم‌کشسان^۴, دلیل رفتار حافظه‌شکلی پاسخگو به حرارت در این نوع سرامیک‌هاست [۷].

۱-۲-۳ پلیمرهای حافظه‌دار شکلی^۵

پلیمرهای حافظه‌دار شکلی، موادی با ساختار دو فازی شامل فاز سخت^۶ یا ثابت^۷ و فاز نرم^۸ یا برگشت پذیر^۹ هستند. فاز ثابت عبارت است از اتصالات فیزیکی مانند بلورها^{۱۰}, دامنه‌های شیشه‌ای^{۱۱}, گره‌خوردگی‌های زنجیرها^{۱۲} در یکدیگر یا اتصالات عرضی شیمیایی^{۱۳} که از نظر حرارتی پایدارند. فاز ثابت از جریان آزاد زنجیرهای پلیمری مجاور در اثر تنش خارجی جلوگیری کرده و شکل دائمی پلیمر را حفظ می‌کند و دمای انتقال بالاتری نسبت به فاز نرم دارد. فاز نرم یا برگشت پذیر به عنوان کلید^{۱۵} عمل کرده و نقش ثبیت شکل موقت پلیمر را بر عهده دارد. پلیمرهای حافظه‌دار شکلی با فاز نرم نیمه بلورین^{۱۶} (دمای انتقال فاز نرم, دمای ذوب بلورهای آن است) مزیت‌هایی بر پلیمرهای حافظه‌دار با فاز نرم شیشه‌ای (دمای انتقال فاز نرم, دمای انتقال

¹ Shape Memory Ceramics

² Tetragonal

³ Monoclinic

⁴ Thermoelastic

⁵ Shape Memory Polymers (SMPs)

⁶ Hard Phase

⁷ Fixed

⁸ Soft Phase

⁹ Reversible

¹⁰ Crystals

¹¹ Glassy Domains

¹² Chain Entanglements

¹³ Chemical Crosslinks

¹⁴ Glass Transition Temperature (T_g)

¹⁵ Switch

¹⁶ Semicrystalline

شیشه‌ای آن است) دارند. از جمله این مزایا، بازگشت شکلی^۱ کاملتر در دامنه دمایی باریکتر و

همچنین چرمگی^۲ بالاتر به علت حضور بلور در ساختار پلیمر را می‌توان نام برد [۱۱].

از نقطه نظر تاریخچه، پلیمر حافظه‌دار شکلی اولین بار توسط یک کمپانی شیمیایی فرانسوی

در سال ۱۹۸۴ تحت نام تجاری پلی نوربورن^۳ ارائه شد. اولین پلیمر حافظه‌دار شکلی با قابلیت

تحریک حرارتی، پلی اتیلن شبکه‌ای شده^۴ با اعمال اشعه یونی بود که کاربردهای وسیعی در ساخت

فیلم‌ها و لوله‌های با قابلیت چروکیدگی حرارتی^۵ برای عایق‌بندی سیم‌های الکتریکی و یا حفاظت از

خطوط انتقال در برابر خوردگی دارد. به تدریج گونه‌های مختلفی از پلیمرها که در بیشتر آن‌ها

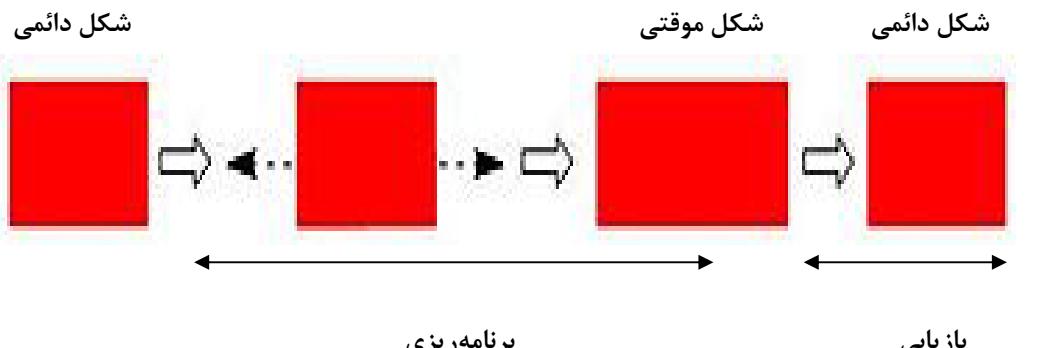
شبکه کشسانی^۶ از اتصالات عرضی فیزیکی تشکیل شده بود، سنتز^۷ شدند که در میان آن‌ها

الاستومرهای گرمانزم^۸، به خصوص پلی‌یورتان‌ها^۹ از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۷].

همان طور که در شکل ۲-۱ مشاهده می‌شود، پلیمر حافظه‌دار شکلی تحت فرآیندی به نام

برنامه‌ریزی^{۱۰}، از شکل دائمی به شکل موقت تغییر می‌نماید. سپس با به کارگیری تحریک خارجی،

به شکل اولیه خود بازمی‌گردد.



شکل ۲-۱ نمایی از نحوه برنامه‌دهی به پلیمرهای حافظه‌دار شکلی [۱۲]

¹ Shape Recovery

² Toughness

³ Polynorbornene

⁴ Crosslinked Polyethylene

⁵ Heat Shrinkable

⁶ Elastic Network

⁷ Synthesis

⁸ Thermoplastic Elastomers

⁹ Polyurethanes

¹⁰ Programming