

طراحی و ساخت محرک بر پایه پلیمر هوشمند با حافظه شکلی

Design and Manufacture of Actuator Based on Smart Shape Memory Polymer

سید احمد ابراهیمی، مهرداد کوکی*، محمد علی سمسارزاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

دریافت: ۸۴/۷۳۱، پذیرش: ۸۴/۸۱۰

چکیده

محرکها، ابزار قابل کنترل مولد کار هستند که ورودی در آنها تحریک گرمایی، الکتریکی یا مغناطیسی و خروجی آنها کرنش یا کار مکانیکی است. با توجه به توسعه کاربرد محرکها، به تازگی از پلیمرهای هوشمند برای ساخت محرکها استفاده می شود. پلیمرهای هوشمند دسته ای از مواد خالص یا مرکب با هوشمندی ذاتی همراه با قابلیت های خود تطبیقی در مقابل تحریک خارجی هستند. پلیمرهای با حافظه شکلی نیز که نوعی از مواد هوشمند هستند، در اثر تحریک بیرونی قابلیت بازیابی شکل اولیه و دائمی خود را دارند. در این پژوهش، محرکی از پلی اتیلن شبکه ای شده با حافظه شکلی ساخته شده است و اثر عوامل مختلفی نظیر درصد عامل شبکه ای کننده، دمای تغییر شکل، مقدار کشش، سرعت کشش، نحوه سرمایش و سرعت گرمایش روی مقدار بازیابی شکلی نهایی، سرعت بازیابی و رفتار خطی محرک در محدوده بین ۱۰ تا ۹۰ درصد از بازیابی نهایی بررسی شده است. با استفاده از نتایج بدست آمده می توان رفتار محرکهای ساخته شده از پلی اتیلن شبکه ای را در این محدوده کنترل کرد.

واژه های کلیدی

محرک، حافظه شکلی،
پلی اتیلن شبکه ای، پلیمر هوشمند،
بازیابی شکلی

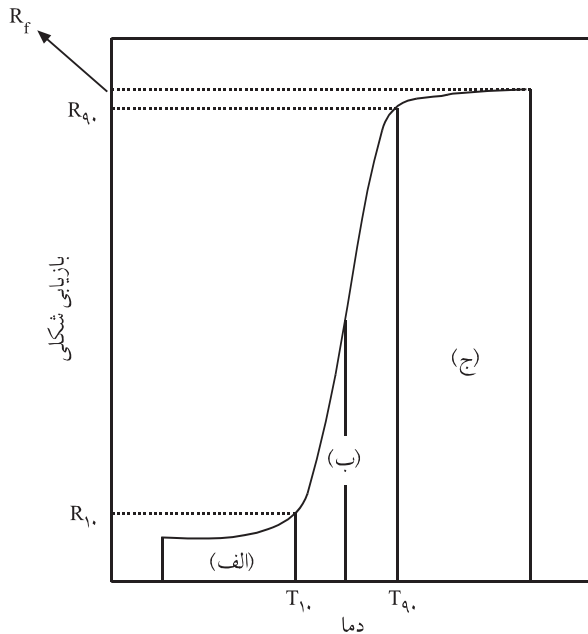
مقدمه

دارد. عمده ترین روشهای تحریک شامل تحریک الکتریکی، مغناطیسی، گرمایی، نوری، مکانیکی و شیمیایی است [۱،۲]. محرکها از اجزای اصلی در ساخت روباتها هستند، پلیمرهای هوشمند به عنوان بهترین گزینه ها در ساخت محرکها و روباتها بشمار

محرکها ابزاری هستند که در اثر تحریک، دچار کرنش می شوند. در حقیقت محرکها در پاسخ به دستور یا علامت کنترلی، کار انجام می دهند. مقدار کاری که محرکها انجام می دهند و مقدار انرژی مصرفی آنها برای انجام کار مورد نظر به طور قابل توجهی به روش تحریک بستگی

Key Words

actuator, shape memory,
crosslinked polyethylene, smart polymer,
shape recovery



شکل ۱ نمودار رفتار بازیابی شکلی برای پلیمری با حافظه شکلی [۸،۹].

(ب) درصد بازیابی کرنش بین ۱۰ و ۹۰ درصد و ناحیه (ج) درصد بازیابی کرنش بیش از ۹۰ درصد را نشان می‌دهد [۸،۹].

همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، منحنی رفتار بازیابی شکلی، S شکل است و به منحنی بازیابی تغییر شکل انتگرالی یا منحنی انتگرال اثر حافظه معروف است. سرعت بازیابی (Vr) در منحنی رفتار بازیابی شکلی با توجه به معادله (۱) قابل محاسبه است [۸،۹]:

$$Vr = \frac{\sqrt{\lambda \varepsilon R_f (dT/dt)}}{(T_{q_0} - T_{q_1})} \quad (1)$$

که در این معادله dT/dt سرعت گرمایش نمونه و ε مقدار کرنش اعمال شده به نمونه است.

با شبکه‌ای کردن زنجیرهای پلیمری، حرکت یا جریان یافتن زنجیرهای پلیمری در اثر تنش تقریباً به طور کامل متوقف می‌شود. نقاط شبکه‌ای شده به عنوان نقاط ثابت یا گره خوردگیهای پایدار از حرکت زنجیرها در داخل و خارج شدن آنها از همدیگر جلوگیری می‌کنند. این شبکه‌ها می‌توانند به طور فیزیکی یا شیمیایی تشکیل شوند. پلیمرهای با حافظه شکلی شبکه‌ای به طور شیمیایی مواد انحلال‌ناپذیری را تشکیل می‌دهند که در حلالهای مناسب، متورم می‌شوند. شکل آنها حین شبکه‌ای شدن ثابت باقی می‌ماند و بعد از آن نیز تغییر نمی‌کند [۷]. با وجود این، شبکه‌ای کردن می‌تواند خواص فیزیکی و مکانیکی را در دماهای بالاتر بهبود بخشد. در این پژوهش، از پلی‌اتیلن شبکه‌ای با

می‌روند. پلیمرهای هوشمند در برابر تحریکهای کوچک خارجی (فیزیکی یا شیمیایی)، عکس‌العمل نشان می‌دهند. این عکس‌العمل به شکل تغییرات بزرگ در خواص پلیمر نظیر مدول، گرانش و تنش تسلیم ظاهر می‌شود [۱،۳].

در سالهای اخیر با مطرح شدن پلیمرهای هوشمند، توجه پژوهشگران به پلیمرهای با حافظه شکلی معطوف شده است. این پلیمرها در مقایسه با دیگر مواد با حافظه شکلی مزایای متعددی دارند که مهمترین آنها عبارتند از هزینه و چگالی کم، امکان تغییر شکلهای قابل توجه و قابلیت فراورش آسان [۴].

حافظه شکلی به قابلیت ویژه برخی مواد برای به خاطر آوردن، همچنین بازگشت به شکل اولیه خود در اثر تحریک خارجی، حتی بعد از تغییر شکلهای نسبتاً زیاد اطلاق می‌شود. در حقیقت مواد با حافظه شکلی موادی پاسخ دهنده به تحریک یعنی موادی هوشمند هستند [۵]. برخی از آلیاژهای فلزی، سرامیکها، ژلها و پلیمرها جزء مواد با حافظه شکلی هستند. متداولترین ماده‌ای که چنین خاصیتی نشان داده است نیتینول، آلیاژی از نیکل و تیتانیم است [۶].

پلیمرهای با حافظه شکلی در ابتدا به طور معمول فرایند می‌شوند تا شکل دائمی (permanent shape) آنها مشخص شود. آنگاه با گرم کردن پلیمر تا بالای دمای انتقال (T_m یا T_g)، در اثر کار مکانیکی شکل جدید دلخواهی می‌یابد که با کاهش دما به زیر دمای انتقال، این شکل جدید یا شکل موقت (temporary shape) می‌تواند حفظ شود. در این حالت در واقع شکل دائمی در نمونه بالقوه ذخیره شده، در حالی که شکل موقت نمونه به نمایش گذاشته شده است. این فرایند برنامه‌ریزی (programming) نامیده می‌شود. گرم کردن مجدد پلیمر با حافظه شکلی به بالای دمای انتقال، باعث اثر حافظه شکلی می‌شود. یعنی شکل دائمی بالقوه ذخیره شده در نمونه، با از دست رفتن شکل موقت، بازیابی می‌شود. بدین ترتیب با سرد شدن مجدد نمونه پلیمری تا زیر دمای انتقال، نمونه جامد شده، شکل دائمی آن حفظ می‌شود. نمونه می‌تواند با برنامه‌ریزی دیگری شامل گرم کردن تا بالای دمای انتقال، اعمال کار مکانیکی و سرد کردن تا زیر دمای انتقال، شکل موقت جدیدی برگزیند. البته لزومی ندارد که این شکل موقت جدید همان شکل موقت قبلی باشد، نمونه می‌تواند به هر شکل موقت دلخواه دیگری در آید [۷].

شکل ۱ نمودار رفتار بازیابی شکلی را برای پلیمرهای با حافظه شکلی نشان می‌دهد. در این شکل R_f مقدار بازیابی شکلی نهایی، R_1 و R_2 به ترتیب مقادیر ۱۰ و ۹۰ درصد بازیابی نهایی را بیان می‌کنند و T_1 و T_2 نیز به ترتیب دماهای ۱۰ و ۹۰ درصد بازیابی نهایی را نشان می‌دهند. بر این اساس ناحیه (الف) درصد بازیابی کرنش کمتر از ۱۰ درصد، ناحیه

حرکت خطی محرک در محدوده ناحیه (ب) در شکل ۱ بررسی می شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن سبک LF۰۲۰۰ محصول شرکت پتروشیمی بندر امام با شاخص جریان مذاب $۱۷-۲۳$ g/min، دی کومیل پروکسید (DCP) به عنوان عامل شبکه‌ای کننده، ضد اکسنده ۱۰۱۰ Irganox، دوده به مقدار اندک با مستریج پلی اتیلن و حلال زایلن ساخت شرکت آرمان سینا برای تعیین مقدار ژل استفاده شد.

دستگاهها

دستگاه تجزیه گرمایی DSC مدل PL به منظور تعیین دمای ذوب (T_m)، دمای انتقال بلورها (T_c) و درصد بلورینگی پلی اتیلن (X_c)، مخلوط کن داخلی از نوع Brabender Weht ۵۰ برای آمیزه‌سازی، رئومتر مدل Gotech Testing Machines برای تعیین منحنی پخت آمیزه‌ها، پرس گرم مدل Toyoseiki به منظور شکل دهی و شبکه‌ای کردن، قالب با ضخامت ۷۳ mm، عرض ۱۵ cm و طول ۱۵ cm، دستگاه کشش مدل Pars Paygeer مجهز به محفظه گرمایی برای کشش نمونه‌ها در دمای زیاد و آون گرمایی مدل Carbolite مجهز به نگهدارنده نمونه برای بررسی رفتار بازیابی شکلی بکار گرفته شد.

روشها

فرمولبندی آمیزه‌ها

برای تهیه آمیزه مناسب برای ساخت محرک، پلی اتیلن با دی کومیل پروکسید که عامل تولید کننده رادیکال است، مخلوط می شود. به منظور جلوگیری از تخریب اکسایشی محرک و نیز به دلیل اینکه نیاز به بیشترین تأخیر در فراروش آمیزه و کمترین تأخیر در عملیات قالبگیری فشاری است، از ضد اکسنده ۱۰۱۰ Irganox در آمیزه استفاده می شود. با افزایش مقداری دوده به آمیزه، محرک در مقابل نور فرابنفش مقاوم می شود. البته، معمولاً دوده به مقدار زیادی به آمیزه افزوده می شود، ولی چون هدف تعیین رفتار بازیابی شکلی نمونه پلی اتیلن شبکه‌ای است. بنابراین، دوده به مقدار بسیار اندک به آمیزه اضافه می شود تا اثر افزودنیها روی نتیجه کار اثری نداشته باشد. دوده به طور غیر مستقیم از راه مستریج پلی اتیلن حاوی ۴۰ درصد دوده به آمیزه افزوده می شود. در جدول ۱ فرمولبندی انتخاب شده برای تهیه آمیزه‌ها آمده است.

حافظه شکلی برای ساخت محرک استفاده شده است. با شبکه‌ای کردن پلی اتیلن، پیوندهای کووالانسی ایجاد شده بین زنجیرهای آن در نواحی بی شکل سبب بهبود خواصی مانند تغییر شکل گرمایی، سایش، مقاومت شیمیایی، مقاومت در برابر ضربه و شکست در اثر تنشهای محیطی، مقاومت در برابر حلالها و مقاومت الکتریکی می شود [۱۱، ۱۰].

چارلز [۷] اولین کسی بود که اثر حافظه در پلی اتیلن شبکه‌ای را با پرتوهای یون کننده گزارش کرد. شبکه حاصل با اعمال دوز کمی از پرتو یون کننده، شبکه‌ای شده است. زنجیرهای پلی اتیلن با بکار بردن تنش مکانیکی در دماهایی بیش از دمای ذوب بلورهای پلی اتیلن که در محدوده ۶۰ تا ۱۳۴°C قرار دارد، جهت داده می شوند. با سرد کردن ماده به کمتر از دمای بلورینگی، بلورهای پلی اتیلن تشکیل می شوند و این بلورها می توانند به عنوان نقاط اتصال، شکل موقت پلیمر را حفظ کنند. گرم کردن ماده تا دماهایی بیش از دمای ذوب مناطق بلوری، باعث می شود که ماده به شکل دائمی خود که حین فرایند پرتوافکنی تثبیت شده بود، برگردد.

از سال ۱۹۶۰ تاکنون، پلی اتیلن به طور کووالانسی شبکه‌ای شده، به عنوان فیلم یا لوله با قابلیت جمع شدگی گرمایی، به ویژه برای عایقکاری سیمها یا به عنوان محافظ در برابر خوردگی خطوط لوله‌ها کاربردهای زیادی داشته است [۱۲].

در سال ۱۹۹۶ بازیابی تنش ذخیره شده در پلی اتیلن شبکه‌ای مطالعه شد [۱۲]. مواد مورد استفاده پلی اتیلنهای شبکه‌ای شده اشعه گاما بود. در آن پژوهش، اثر شاخص جریان مذاب و چگالی پلی اتیلن روی مقدار ژل و نیز اثر دوز تابش روی ژل شدن و درصد بازیابی تنش ذخیره شده، مطالعه شده است.

در سال ۱۹۹۸ اثر حافظه شکلی در پلی اتیلن جزئی شبکه‌ای بررسی شد [۱۳]. در آن مطالعه با استفاده از مجموعه‌ای از پلی اتیلنهای شبکه‌ای با دی کومیل پروکسید که مقدار ژل در آنها در محدوده ۵ تا ۲۰ درصد وزنی بود، گرانشی، رفتار بلورینگی و ذوب، خواص دینامیکی - مکانیکی و اثر حافظه شکلی این پلیمرها با توجه به مقدار عامل شبکه‌ای کننده، بررسی شد. نتایج نشان داد که در شرایط خاص آزمایش، ممکن است که پلی اتیلن جزئی شبکه‌ای، قابلیت تثبیت شکل مناسب و خواص حافظه شکلی نشان دهد که مشابه با پلی اتیلنهای با حافظه شکلی تجاری در دسترس است.

در این پژوهش، ابتدا پلی اتیلن با استفاده از دی کومیل پروکسید به روش شیمیایی شبکه‌ای می شود. سپس، عواملی نظیر مقدار عامل شبکه‌ای کننده، دمای تغییر شکل، مقدار کشش، سرعت کشش، نحوه سرمایش و سرعت گرمایش روی بازیابی شکلی نهایی، سرعت بازیابی و

جدول ۱ فرمولبندی انتخابی برای تهیه پلی اتیلن شبکه‌ای.

آمیزه	مواد (درصد وزنی)	پلی اتیلن	دی کومیل پروکسید	Irgannox ۱۰۱۰	مستربج حاوی ۴۰ درصد دوده
۱		۹۶/۸	۰/۵	۰/۲	۲/۵
۲		۹۵/۸	۱/۵	۰/۲	۲/۵
۳		۹۴/۸	۲/۵	۰/۲	۲/۵

برابر است با:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} = \frac{60/11}{288} = 0.21$$

یعنی در حدود ۲۱ درصد ماده بلوری و بقیه بی شکل است.

آمیزه‌سازی

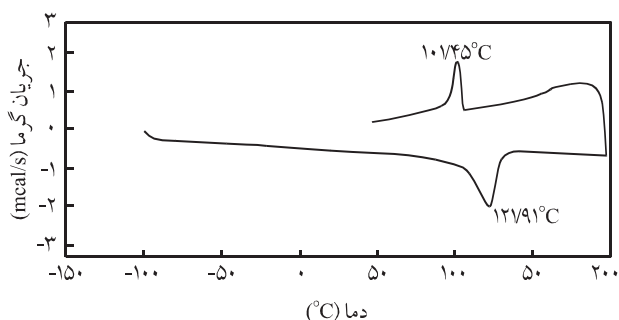
برای مخلوط کردن مواد و تهیه آمیزه‌ها از دستگاه مخلوط کن داخلی استفاده شد. با تنظیم دمای دستگاه برابر 130°C و دور دستگاه معادل ۴۰ rpm کل فرایند اختلاط در ۸ min انجام شد.

تعیین منحنی پخت آمیزه‌ها

برای شبکه‌ای کردن پلی اتیلن ابتدا دمای پخت به وسیله رئومتر معین شد و به کمک منحنی پخت، زمان لازم برای شبکه‌ای کردن آمیزه‌ها بدست آمد. در این پژوهش دمای 180°C برای پخت یا شبکه‌ای کردن پلی اتیلن در نظر گرفته شد. منحنی گشتاور بر حسب زمان برای هر سه آمیزه در شکل ۳ آمده است.

شکل دهی نمونه‌ها

برای شبکه‌ای کردن آمیزه‌ها از پرس گرم و روش قالبگیری فشاری استفاده شد. دمای دستگاه 180°C تنظیم شد، آمیزه‌ها به مدت ۱۰ min



شکل ۲ نمودار DSC پلی اتیلن سبک مورد بررسی.

عوامل مؤثر بر رفتار بازایی شکلی

در جدول ۲ مهمترین عوامل بررسی شده روی رفتار بازایی شکلی نمونه‌ها همراه با سطوح در نظر گرفته شده با توجه به کار پژوهشگران قبلی در این زمینه آمده است [۱۶-۱۴، ۹، ۸].

تعیین شکل شناسی به کمک تجزیه گرماسنجی پویای تفاضلی

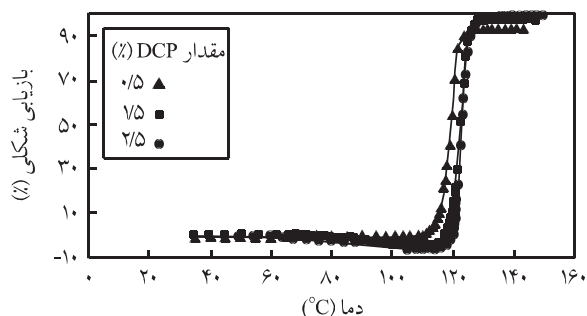
با استفاده از دستگاه DSC به طور رفت و برگشتی، دماهای ذوب (T_m) و انتقال بلورهای (T_c) پلی اتیلن اندازه گیری شد. نمونه با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای 100°C تا دمای 200°C گرمادهی شد. سپس، با همان سرعت سرد شد. طبق شکل ۲، دمای ذوب پلی اتیلن مورد بررسی برابر 122°C و دمای انتقال بلورهای آن برابر 102°C است. همچنین، درجه بلورینگی پلی اتیلن مورد استفاده به کمک معادله (۲) محاسبه شد [۱۷]:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (2)$$

که در این معادله X_C و ΔH_m به ترتیب درجه بلورینگی و آنتالپی ذوب نمونه مورد بررسی و ΔH_m^0 آنتالپی ذوب پلی اتیلن ۱۰۰ درصد بلوری است. با توجه به شکل ۲ مقدار ΔH_m نمونه برابر $60/11 \text{ kJ/kg}$ و مقدار ΔH_m^0 برابر 288 kJ/kg گزارش شده است [۱۷]. در نتیجه درجه بلورینگی نمونه

جدول ۲ عوامل بررسی شده مؤثر بر رفتار بازایی شکلی نمونه‌ها به همراه سطوح آنها.

عامل	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم
مقدار دی کومیل پروکسید (%)	۰/۵	۱/۵	۲/۵
دمای تغییر شکل ($^{\circ}\text{C}$)	۱۱۰	۱۳۰	۱۵۰
نسبت کرنش (%)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰
سرعت کشش (mm/s)	۰/۰۵	۰/۵	۱
نحوه سرمایش	سریع	تدریجی	-
سرعت گرمایش ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)	۱	۵	۱۰



شکل ۴ اثر DCP روی رفتار بازیابی شکلی پلی اتیلن شبکه ای در دما، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C ، ۵۰ درصد و 0.5 mm/s ، سرمایش سریع و سرعت گرمایش در آون معادل 5°C/min .

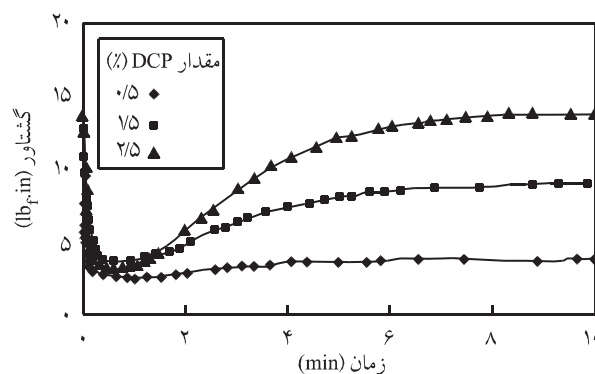
مرتب روی نمونه انجام شد. به این ترتیب که محرک در دماهایی بیش از دمای ذوب بلورهای پلی اتیلن گرم شد و در آن دما، در اثر کشش طول آن از I_f به I_f افزایش یافت. پس از آن محرک خنک شد تا شکل موقت آن حفظ شود. سپس، طول محرک در آون گرمایی با افزایش دما، تا I_f کاهش یافت. در چرخه بعدی دوباره محرک تا دماهایی بیشتر از دمای ذوب بلورهای پلی اتیلن گرم شد. در آن دما با اعمال نیرو، دوباره طول آن به I_f رسانده شد و در همان حال با حفظ نیرو خنک شد. پس از آن محرک در آون قرار داده شد که طول آن با افزایش دما تا I_f کاهش یافت. چرخه های بعدی نیز به همین ترتیب انجام شد، مقدار بازیابی شکلی محرک در هر چرخه محاسبه و نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

نتایج و بحث

اثر عوامل مختلف بر حافظه شکلی

اثر هر شش عامل ذکر شده در جدول ۲ روی مقدار بازیابی شکلی نهایی نمونه ها بررسی شد. در ابتدا سه سطح از DCP در نظر گرفته شد، منحنی بازیابی شکلی بر حسب دما برای آن رسم شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق شکل ۴ مشاهده می شود که با افزایش مقدار DCP در محدوده تعیین شده، مقدار بازیابی نهایی اندکی افزایش می یابد که با توجه به مقدار ژل در جدول ۳ امری قابل انتظار است.

در فرایند گرمایش نمونه، مشاهده می شود که با افزایش دما، ابتدا طول نمونه افزایش و سپس کاهش می یابد. علت امر این است که در اینجا دو سازوکار متمایز حاکم است. اولین سازوکار این است که با افزایش دما طول نمونه افزایش می یابد، یعنی انبساط ناشی از گرما باعث افزایش طول نمونه می شود. سازوکار دوم این است که چون در نمونه ها تنش



شکل ۳ نمودار پخت آمیزه ها.

زیر پرس قرار گرفتند تا پخت کامل شود.

کشش نمونه ها در دمای بالا

نمونه های انتخاب شده برای آزمون کشش در دمای بالا به طول 40 mm ، عرض 13 mm و ضخامت 73 mm بودند.

آزمون بازیابی شکلی

برای بررسی رفتار بازیابی شکلی نمونه ها از آون گرمایی و نگهدارنده نمونه استفاده شد. آون دارای درجه بندی دمایی است که دما را در هر لحظه نشان می دهد. همچنین، سرعت گرمادهی در این آون قابل تنظیم است.

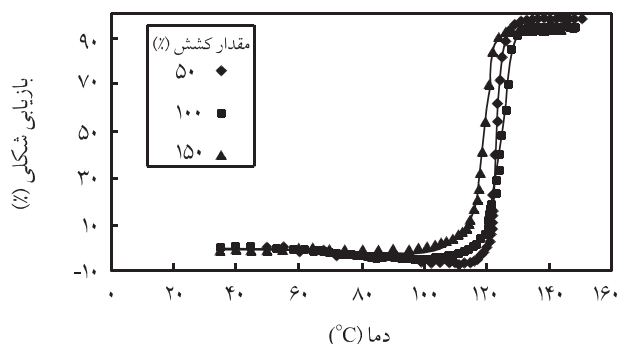
اندازه گیری مقدار ژل

برای تعیین درجه شبکه ای شدن پلی اتیلن شبکه ای، اندازه گیری مقدار ژل به طور وزنی طبق استاندارد ASTM D 2765 به روش گردش استخراجی با حلال زایلن به مدت 24 h در دمای 140°C انجام شد، نمونه پس از شستشو با استون در شرایط خلأ به مدت 16 h در دمای 170°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. درصد ژل از نسبت وزن نهایی پلیمر پس از استخراج به وزن اولیه آن معین شد. به عبارت دیگر بخش حل نشده بعد از خشک شدن در آون خلأ وزن و درصد ژل به کمک معادله (۳) محاسبه شد:

$$\text{درصد ژل} = \frac{\text{وزن نمونه پس از استخراج}}{\text{وزن اولیه نمونه}} \times 100 \quad (3)$$

آزمون بررسی اثر چرخه

برای تعیین اثر تکرار آزمایش بازیابی شکلی روی مقدار بازیابی شکلی محرک، اثر چرخه بررسی شد. در این روش، آزمون حافظه شکلی چند

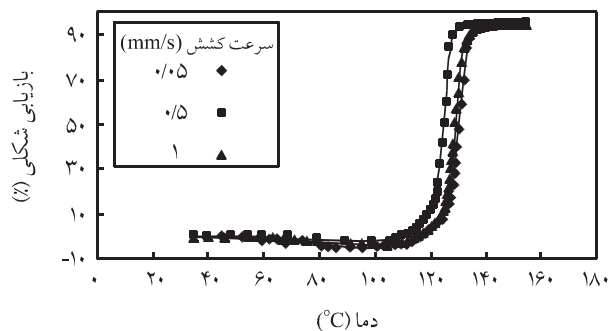


شکل ۶ اثر مقدار کشش روی رفتار بازایی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۷۵ درصد DCP، دما و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C و 0.5 mm/s ، سرمایش سریع و سرعت گرمایش در آن معادل 5°C/min .

در 110°C ، دمای بازایی کمتری دارد، کاهش طول ناشی از افزایش آنتروپی بر سازوکار افزایش طول ناشی از انبساط گرمایی غلبه می‌کند که نتیجه آن در آغاز خطی با شیب صفر روی محور دماست. سپس، افزایش طول در اثر افزایش دما مشاهده می‌شود.

در شکل ۶ با افزایش مقدار کشش، مقدار بازایی نهایی اندکی کاهش یافته است. علت آن است که با افزایش مقدار کشش، کرنش پلاستیک ذخیره شده در نمونه بیشتر شده، باعث کاهش اندک بازایی نهایی شده است. یکی دیگر از عوامل مهم روی رفتار بازایی شکلی، اثر سرعت کشش است. طبق شکل ۷ مشخص است که تغییر سرعت کشش اثر محسوسی روی مقدار بازایی نهایی این محرک خاص ندارد.

از دو شیوه متفاوت سرد کردن سریع و کند برای خنک کردن نمونه‌ها پس از عملیات کشش در دمای زیاد استفاده شده است. اثر نحوه سرد



شکل ۷ اثر سرعت کشش روی رفتار بازایی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۷۵ درصد DCP، دما و مقدار کشش به ترتیب برابر 130°C و 0.5 mm/s ، سرمایش سریع و سرعت گرمایش در آن معادل 5°C/min .

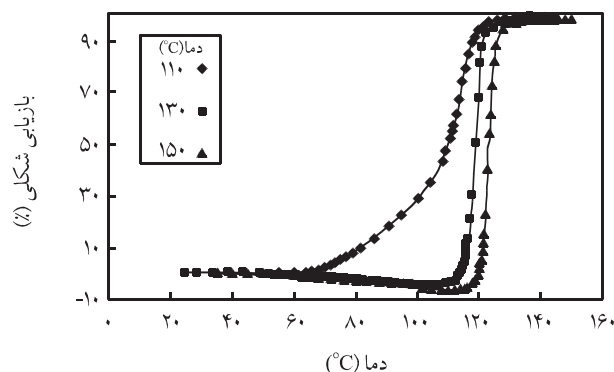
جدول ۳ نتایج حاصل از آزمایش اندازه‌گیری ژل.

مقدار ژل (%)	وزن نهایی (g)	وزن اولیه (g)	نمونه دارای DCP
۳۵	۰/۱۰۵	۰/۳۰۰	۰/۵ درصد
۶۱	۰/۱۸۳	۰/۳۰۰	۷۵ درصد
۷۲	۰/۲۱۶	۰/۳۰۰	۲/۵ درصد

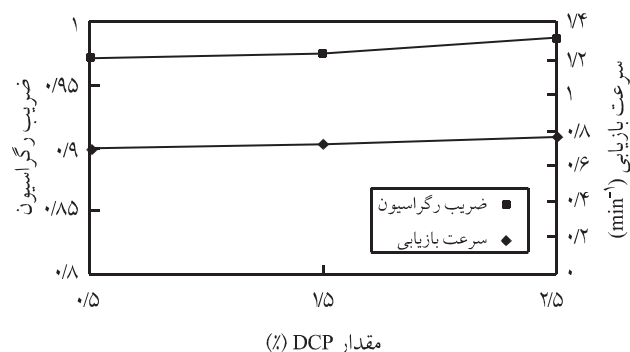
کشسان ذخیره شده و آنتروپی سامانه با کشش کاهش یافته است، با افزایش دما زنجیرها تحرک لازم را برای آزادسازی تنش و افزایش آنتروپی می‌یابند. بنابراین، در این نمونه‌ها ابتدا سازوکار اول حاکم است، پس از این که دما کمی افزایش یافت، سازوکار دوم حاکم شده، باعث می‌شود که نمونه بازایی شکلی انجام دهد. البته در نمونه‌های دارای ۲/۵ درصد دی کومیل پروکسید، اثر افزایش طول ناشی از انبساط گرمایی اندک است. علت آن است که نمونه‌های دارای ۲/۵ درصد دی کومیل پروکسید، تشکیل شبکه قویتری می‌دهند که انبساط گرمایی در آنها بسیار اندک است.

در ادامه سه سطح مختلف از دمای کشش انتخاب شد که اثر دمای کشش روی رفتار بازایی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کشش، بازایی شکلی نیز در دماهای بیشتری اتفاق می‌افتد. تغییر دما اثری روی مقدار بازایی نهایی ندارد و فقط کافی است دمای کشش بیشتر از دمای انتقال بلورهای (T_c) پلی اتیلن شبکه‌ای باشد، نکته قابل تأمل ضرورت رسیدن دمای بازایی به نزدیکی (10°C تا 20°C) دمای کشش اولیه است.

نمونه‌ای که در دمای انتقال بلوری کشیده شده (نمونه کشیده شده در



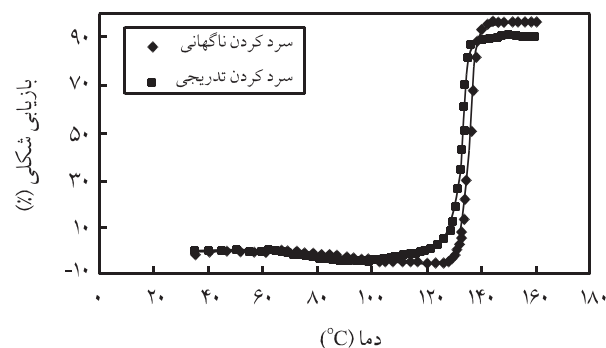
شکل ۵ اثر دما روی نمودار بازایی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۷۵ درصد DCP، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر ۵۰ درصد و 0.5 mm/s ، سرمایش سریع و سرعت گرمایش در آن معادل 5°C/min .



شکل ۱۰ اثر مقدار DCP روی ضریب گراییون و سرعت بازیابی محرک.

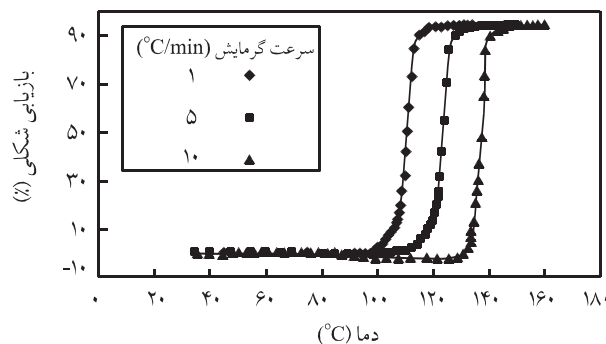
سه سرعت گرمایش متفاوت برای گرم کردن نمونه‌ها در نظر گرفته شده است. با توجه به شکل ۹، تغییر سرعت گرمایش اثری روی مقدار بازیابی نهایی ندارد. اما، با افزایش سرعت گرمایش در آون، بازیابی شکلی دیرتر اتفاق می‌افتد. یعنی بنظر می‌رسد که دمای بازیابی شکلی، افزایش یافته است، اما در حقیقت این طور نیست. علت آن است که در سرعت‌های کم گرمایش، دمای نمونه و آون تقریباً یکسان است. اما، با افزایش سرعت گرمایش، دمای نمونه با کمی تأخیر به دمای آون می‌رسد، زیرا برای انتقال گرما بین نمونه و آون حداقل زمانی لازم است. یعنی در سرعت‌های گرمایش زیاد، دمای نمونه همواره از دمای آون کمی کمتر است و این طور بنظر می‌رسد که دمای بازیابی افزایش یافته است. محرک مورد استفاده باید دارای سرعت عکس العمل (بازیابی) مناسب باشد. بنابراین، اثر هر شش عامل روی سرعت بازیابی بررسی شده است. سرعت بازیابی نمودارها در شکل‌های ۴ تا ۹ با توجه به معادله (۱) محاسبه شده است و بر حسب عوامل مختلف مانند مقدار DCP، دمای کشش، مقدار کشش، سرعت کشش، نحوه سرمایش و سرعت گرمایش در شکل‌های ۱۰ تا ۱۵ نشان داده شده است. در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که افزایش مقدار DCP، تغییر محسوسی روی سرعت بازیابی محرک ندارد، یعنی اگر چه شبکه‌ها از حیث قدرت، متفاوتند و مقادیر بازیابی متفاوتی نشان می‌دهند، ولی سرعت بازیابی آنها یکسان است. در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کشش از 110°C به 130°C سرعت بازیابی به شدت افزایش می‌یابد، پس از آن با افزایش دما، تغییر چندانی نمی‌کند. از آنجا که T_c پلیمر برابر 102°C و T_m آن حدود 122°C است، یعنی وقتی کشش در دماهای بیشتر از دمای ذوب انجام شده است، نتایج سرعت بازیابی نمونه‌ها به یکدیگر نزدیکتر است.

در شکل ۱۲ اثر مقدار کشش روی سرعت بازیابی شکلی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کشش، سرعت بازیابی اندکی افزایش می‌یابد، ولی تغییر سرعت کشش اثری روی سرعت

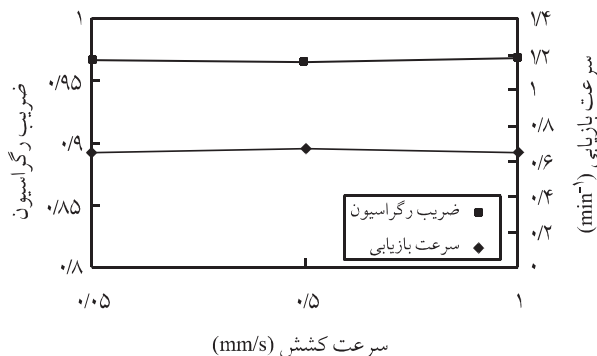


شکل ۸ اثر نحوه سرمایش روی رفتار بازیابی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۰/۵ درصد DCP، دما، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C ، 50% و 0.5 mm/s و سرعت گرمایش در آون معادل 1.0°C/min .

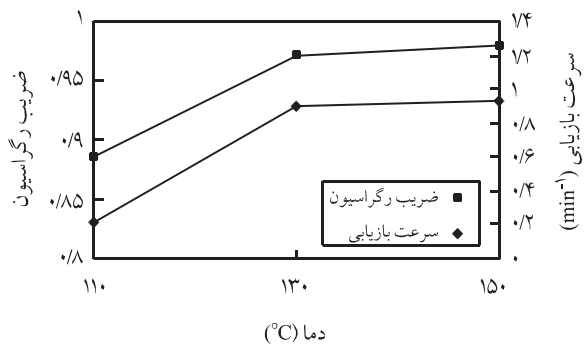
کردن نمونه روی رفتار بازیابی شکلی در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود در نمونه‌هایی که به طور سریع پس از کشش سرد شده‌اند، مقدار بازیابی نهایی بیشتر است. علت این امر هم به این دلیل است که اگر بعد از کشش نمونه در دمای زیاد، نمونه فوراً سرد شود، حرکت مولکولها متوقف شده، بلورهای پلی اتیلن تشکیل می‌شوند. در واقع اثر قفل کردن این بلورهاست که امکان مشاهده بازیابی شکلی محرک را در هر زمان با اعمال گرما میسر می‌کند. اما، اگر بعد از کشش در دماهای زیاد نمونه به آرامی و آهستگی خنک شود، چون زنجیرها در اتصالات عرضی ناپایدار از بین رفته، همچنین برخی از زنجیرها روی یکدیگر می‌لغزند و مقداری کرنش پلاستیک در ماده باقی می‌ماند. با افزایش دما در زمانهای بعدی این مقدار کرنش پلاستیک بر نخواهد گشت، در نتیجه مقدار بازیابی نهایی در این حالت کمتر خواهد بود.



شکل ۹ اثر سرعت گرمایش در آون روی رفتار بازیابی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۷/۵ درصد DCP، دما، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C ، 150% و 0.5 mm/s و سرمایش سریع.



شکل ۱۱ اثر دمای کشش روی ضریب رگرسیون و سرعت بازیابی محرک.

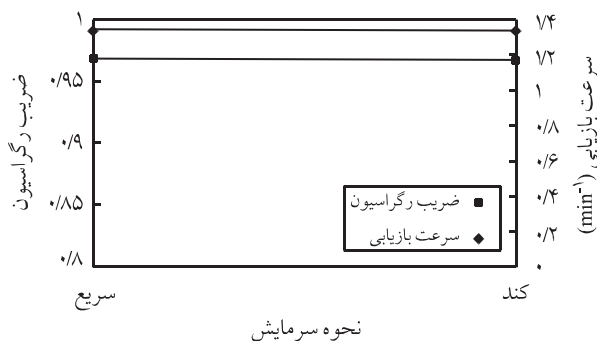


شکل ۱۲ اثر دمای کشش روی ضریب رگرسیون و سرعت بازیابی محرک.

ضریب رگرسیون اندکی افزایش می یابد (شکل ۱۰). با افزایش دما از ۱۱۰°C به ۱۳۰°C ضریب رگرسیون به شدت افزایش می یابد، پس از آن با افزایش دما تغییر چندانی نمی کند (شکل ۱۱). با افزایش مقدار کشش، ضریب رگرسیون تغییر محسوسی نمی کند، (شکل ۱۲). همچنین، افزایش سرعت کشش اثری روی ضریب رگرسیون ندارد (شکل ۱۳). نحوه سرد کردن و تغییر سرعت گرمایش (شکل‌های ۱۴ و ۱۵) اثری روی ضریب رگرسیون ندارد.

نتایج آزمون اندازه گیری ژل

برای تخمین درجه شبکه‌ای شدن در نمونه‌های شبکه‌ای، آزمایش اندازه گیری ژل انجام شد. پس از کامل شدن استخراج، درصد ژل برای نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. طبق جدول ۳ مشاهده می شود که با افزایش مقدار DCP که با افزایش بازیابی نهایی همراه است، مقدار ژل نیز افزایش می یابد. یعنی ضرورت وجود حافظه شکلی، شبکه‌ای شدن نمونه (به طور فیزیکی یا شیمیایی) است، هر چه مقدار عامل شبکه‌ای کننده بیشتر باشد، مقدار ژل نیز بیشتر خواهد بود، بنابراین بازیابی نهایی افزایش می یابد.

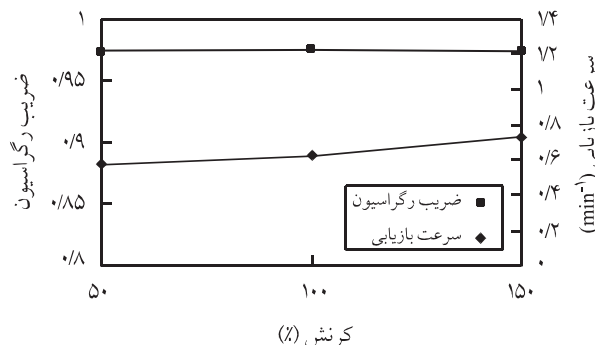


شکل ۱۳ اثر نحوه سرمایش روی ضریب رگرسیون و سرعت بازیابی محرک.

بازیابی ندارد (شکل ۱۳). که این نتایج طبق معادله تجربی (۱) قابل انتظار است.

همچنین از روی مقادیر سرعت بازیابی که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، مشاهده می شود که نحوه سرد کردن اثر محسوسی روی سرعت بازیابی محرک ندارد. در شکل ۱۵ مشاهده می شود که با افزایش سرعت گرمایش، سرعت بازیابی به شدت افزایش می یابد.

در بعضی از کاربردها لازم است که نحوه رفتار محرک خطی باشد، اما همان طور که قبلاً گفته شد، منحنی بازیابی شکلی، انتگرالی یا S شکل است. بنابراین، دو دمای T_0 و T_1 که به ترتیب متناظر با دمای ۱۰ و ۹۰ درصد از بازیابی نهایی هستند، ملاک قرار گرفته، رفتار محرک در این محدوده خطی بررسی شده است. از ضریب رگرسیون خط در محدوده بین دو دمای T_0 و T_1 برای سنجش میزان تطبیق رفتار محرک با محدوده خطی منحنی بازیابی شکلی استفاده شده است. یعنی هر چه ضریب رگرسیون در این محدوده به عدد یک نزدیکتر باشد، رفتار محرک خطی تر است. از روی مقادیر ضریب رگرسیون که برای تک تک عوامل مؤثر جداگانه همراه با سرعت بازیابی به ترتیب در شکل‌های ۱۰ تا ۱۵ رسم شده است مشاهده می شود که با افزایش مقدار DCP،



شکل ۱۴ اثر مقدار کشش روی ضریب رگرسیون و سرعت بازیابی محرک.

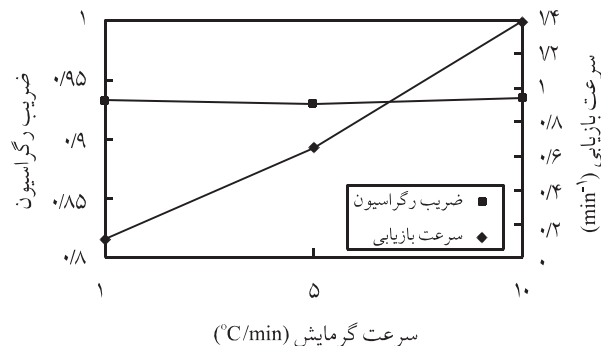
نتیجه گیری

پلی اتیلن سبک شبکه‌ای شده با دی کومیل پروکسید با برنامه ریزی خاص خاصیت حافظه شکلی نشان می‌دهد، بنابراین پلیمری هوشمند است. اثر اهم عوامل مختلف روی منحنی بازیابی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای را می‌توان به موارد زیر خلاصه کرد:

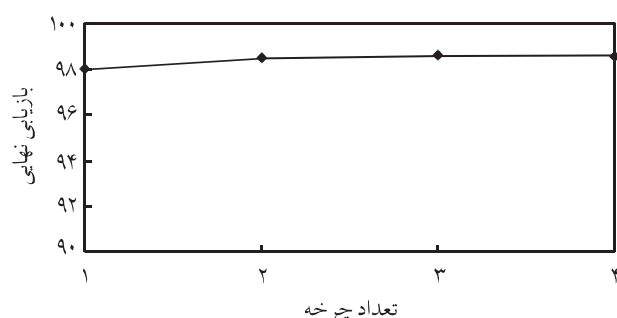
همراه با افزایش غلظت دی کومیل پروکسید، مقدار ژل و درجه شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد، در نتیجه مقدار بازیابی نهایی و ضریب رگراسیون اندکی افزایش می‌یابند، اما افزایش مقدار درصد DCP اثر محسوسی روی سرعت بازیابی ندارد. نمونه‌های کشیده شده در دماهای بیش از دمای ذوب، دمای بازیابی بیشتری نسبت به آنهایی که در دمای انتقال بلورها کشیده شده‌اند، دارند. با افزایش دمای کشش، بازیابی نهایی تغییر چندانی نمی‌کند، اما سرعت بازیابی و ضریب رگراسیون به شدت افزایش می‌یابند. با کاهش مقدار کشش، مقدار بازیابی نهایی اندکی افزایش می‌یابد، اما سرعت بازیابی کاهش می‌یابد. تغییر مقدار کشش اثری روی ضریب رگراسیون منحنی بازیابی ندارد. همچنین، تغییر سرعت کشش روی مقدار بازیابی نهایی، سرعت بازیابی و ضریب رگراسیون منحنی بازیابی اثری ندارد. مقدار بازیابی نهایی به شدت به نحوه سرد کردن نمونه پس از کشش گرم وابسته است. هر چه سرد کردن سریعتر باشد، مقدار بازیابی نهایی افزایش می‌یابد. همچنین، سرعت بازیابی و ضریب رگراسیون منحنی بازیابی به نحوه سرد کردن وابسته نیستند. با افزایش سرعت گرمایش، دمای بازیابی شکلی افزایش می‌یابد. تغییر سرعت گرمایش روی مقدار بازیابی نهایی و ضریب رگراسیون منحنی بازیابی اثری ندارد، اما با افزایش سرعت گرمایش، سرعت بازیابی به شدت افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که بازیابی نهایی محرک با افزایش چرخه‌های آزمایش، اندکی افزایش می‌یابد. بدین ترتیب می‌توان رفتار محرک را در محدوده بین ۱۰ و ۹۰ درصد از بازیابی کنترل کرد.

مراجع

- Zupan M., Ashby M.F. and Fleck N.A., Actuator Classification and Selection-The Development of a Database, *Adv. Eng. Mater.*, **4**, 933-940, 2002.
- Su J. and Harrison J.S., Polymer-Polymer Bilayer Actuator, *US Pat.*, 6,545,391 B1, 2003.
- Chinn D.A. and Irvin D.J., Actuator Device Utilizing a Conductive Polymer Gel, *US Pat.*, 6,685,442 B2, 2004.
- Gandhi M.V. and Thompson B.S., *Smart Materials and Structures*, Chapman and Hall, 212-215, 1992.
- Ohki T., Ni Q., Ohsako N. and Iwamoto M., Mechanical and



شکل ۱۵ اثر سرعت گرمایش روی ضریب رگراسیون و سرعت بازیابی محرک.



شکل ۱۶ اثر چرخه روی بازیابی شکلی نهایی محرک.

نتایج آزمون بررسی اثر چرخه

برای اطمینان از اینکه محرک ساخته شده را می‌توان بیش از یک مرتبه استفاده کرد، آزمایش بازیابی شکلی چند مرتبه روی آن تکرار شد. در هر تکرار، مقدار بازیابی نهایی محرک محاسبه شد. آزمون بازیابی شکلی طی چهار چرخه روی محرک انجام شد و نتایج در شکل ۱۶ ارائه شده است. با توجه به شکل ۱۶ مشاهده می‌شود که بازیابی نهایی محرک با افزایش چرخه‌های آزمایش، اندکی افزایش می‌یابد. این افزایش در چرخه‌های ابتدایی بیشتر است و پس از چند چرخه، افزایش قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. علت آن است که در چرخه اول مقداری کرنش پلاستیک در نمونه باقی می‌ماند و مقدار بازیابی نهایی را کاهش می‌دهد. اما، در چرخه‌های بعدی اثر کرنش پلاستیک به تدریج کمتر می‌شود.

- Shape Memory Behaviour of Composites with Shape Memory Polymer, *Composites: Part A*, **35**, 1065-1073, 2004.
6. Shearwood C., Fu Y.Q., Yu L. and Khor K.A., Spark Plasma Sintering of TiNi Nano-Powder, *Scripta Materialia*, **52**, 455-460, 2005.
 7. Lendlein A. and Kelch S., Shape-Memory Polymer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2034-2057, 2002.
 8. Luo X., Zhang X., Wang M., Ma D., Xu M. and Li F., Thermally Stimulated Shape Memory Behaviour of Ethylene Oxide-Ethylene Terephthalate Segmented Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2433-2440, 1997.
 9. Li F., Zhu W., Zhang X., Zhao C. and Xu M., Shape Memory Effect of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1063-1070, 1999.
 10. Krul L.P., Matusевич Y.L., Brzhanikova L.Y., Matveeva N.G. and Musaelyan I.N., Properties of Chemically Crosslinked Polyethylene with a Reversible Network, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **18**, 69-71, 1991.
 11. Rafizadeh M. and Mohseni S., Effect of DCP Crosslinking on the Mechanical and Electrical Properties of LDPE, *Anteck*, 2002.
 12. Kumar S. and Pandya M.V., Thermally Recoverable Crosslinked Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 823-829, 1997.
 13. Fengkui L., Wei Z., Xian Z., Chuntian Z. and Mao X., Shape Memory Effect of Slightly Crosslinked Polyethylene, *Chin. J. Polym. Sci.*, **16**, 155-163, 1998.
 14. Ma D., Wang M., Zhang X. and Luo X., Compositional Heterogeneity Thermosettable and Shape Memory Properties of Ethylene Oxide-Ethylene Terephthalate Segmented Copolymer with Long Soft Segment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 947-955, 1998.
 15. Pakula T. and Trznadel M., Thermally Stimulated Shrinkage Forces in Oriented Polymers: 1. Temperature Dependence, *Polymer*, **26**, 1011-1018, 1985.
 16. Trznadel M., Pakula T. and Kryszewski M., Thermally Stimulated Shrinkage Forces in Oriented Polymers: 2. Time Dependence, *Polymer*, **26**, 1019-1024, 1985.
 17. Khonakdar Sangdehi H.A., *Preparation of PE-based Heat Shrinkable Material and Study of Effective Parameters on its Shrinkability*, PhD Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, July 2003.

Archive