مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیستم،
شماره ۲، صفحه ۱۳۲-۱۲۵، ۱۳۸۶
ISSN: 1016-3255

مطالعهٔ حافظهٔ شکلی در آمیخته‌های پلی(وینیل‌کلرید) / پلی‌استر یورتان گرمانرم

Study on Shape Memory of Poly(vinyl chloride)/Thermoplastic Polyester Urethane Blends

بهاره رشیدی، نادره گلشن ابراهیمی *
دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۱۴۳
دریافت: ۸۵/۱/۳۱، پذیرش: ۸۵/۷/۱۸

چکیده

در این پژوهش، اثر حافظهٔ شکلی آمیخته‌های پلی‌یورتان بر پایهٔ پلی‌کاپرولاکتون با پلی(وینیل‌کلرید)، که درصد وزنی پلی(وینیل‌کلرید) آن ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ است، به کمک دستگاه تجزیه دینامیکی ــ مکانیکی (DMA) اندازه‌گیری و نتایج آزمونهای ویژه اثر حافظهٔ شکلی بررسی شد. نتایج آزمونها در مقدار کشش ۲۰ درصد نشان می‌دهد که با افزایش مقدار PVC در آمیخته‌ها، سرعت بازگشت تغییر شکل موقتی به شکل دائمی، مقدار بازگشت و نیز میزان تثبیت تغییر شکل موقت افزایش می‌یابد. بنابراین، آزمونهای تکمیلی حافظهٔ شکلی روی آمیخته حاوی بیشترین مقدار پلی(وینیل‌کلرید) یعنی ۸۰ درصد، انجام شد. در این آمیخته، با بالا رفتن درصد کشش در چرخهٔ گرمامکانیکی، میزان بازگشت به شکل اولیه به دلیل افزایش کرنش‌پلاستیک کاهش می‌یابد. آزمونهای اثرحافظهٔ شکلی روی این آمیخته در چرخه‌های متوالی انجام و رفتار چرخهٔ نخست با چرخه‌های دوم و سوم مقایسه شد. به منظور انجام آزمونهای اثر حافظهٔ شکلی در کشش‌های بیشتر، از یک دستگاه کوچک اعمال کشش به حالت دستی استفاده شد که نتایج حاصل، نتایج بدست آمده به وسیله دستگاه DMA را تائید می‌کرد. در این بررسی، آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC، به عنوان بهترین آمیخته حافظه‌دار شکلی انتخاب شد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان برپایهٔ پلی‌کاپرولاکتون،
پلی(وینیل کلرید)، آمیخته،
اثر حافظهٔ شکلی، دستگاه DMA

Key Words

polycaprolactone-based polyurethane,
poly(viny chloride), blend,
shape memory effect, DMA instrument

مقدمه

پلیمرهای حافظه‌دار شکلی موادی هستند که پس از پذیرفتن تغییر شکل موقت، قادرند شکل اصلی و دائمی خود را در شرایط مناسب به خاطر آورند. پذیرفتن کرنشهای زیاد و بازگشت‌پذیر، نرخ مناسب بازگشت، سرعت قابل قبول در فرایند بازگشت و تثبیت مناسب شکل موقتی از جمله ویژگیهای مطلوب در پلیمرهای حافظه‌دار شکلی هستند. این پلیمرها شکل‌شناسی ویژه‌ای دارند و اساسا دارای دو فازند:

ـ فاز قابل بازگشت یا فاز نرم که مسئول پذیرفتن شکل موقت در پلیمر است و این عمل

* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: ebrahimn@modares.ac.ir

Archive of SID
www.SID.ir

با بالابردن دما تا بیش از دمای انتقال این فاز میسر می‌گردد. عمل تثبیت شکل موقت نیز با پایین‌بردن دما تا کمتر از دمای یاد شده انجام می‌شود.

ـ فاز ثابت یا سخت که عمل برگرداندن شکل موقت به شکل دائمی را بر عهده دارد. در واقع، وجود شبکهٔ کشسان با اتصالات عرضی فیزیکی یا شیمیایی یا گره‌خوردگیهای موجود در زنجیرهای پلیمری سبب این فرایند می‌شوند.

از آنجاکه در تمام مراحل فرایند مشاهدهٔ اثر حافظه شکلی، دما بالاتر از دمای انتقال فاز سخت نمی‌رود، این فاز به شکل ثابت یا به اصطلاح منجمد شده باقی می‌ماند و قادر است شکل دائمی را به کمک نیروی کشسانی بازیابی کند. این نیرو در حین ایجاد تغییرشکل موقت بوجود می‌آید. بنابراین، پلیمرهای حافظه‌دار شکلی می‌توانند مانند پلاستیک تغییر شکل موقت را تثبیت کنند و مانند الاستومر تغییر شکل یاد شده را برگردانند [۱].

پلی‌یورتانهای حافظه‌دار، زیرمجموعهٔ مهمی از پلیمرهای حافظه‌دار شکلی هستند که برای نخستین بار در سال ۱۹۸۸ میلادی توسط شرکت میتسوبیشی ساخته شدند [۲]. این پلی‌یورتانها از قطعه‌های نرم و سخت تشکیل شده‌اند که قسمت‌های نرم می‌توانند پلی‌اتر، پلی‌استر یا پلی‌آلکیل‌دی‌ال باشند و قطعه‌های سخت مجموعهٔ دی‌ایزوسیانات و زنجیرافزاها هستند. از آنجا که قطعه‌های نرم و سخت از نظر گرمادینامیکی ناسازگارند، جدایی فازی در ساختار این پلی‌یورتانها رخ می‌دهد [۳]. پلی‌یورتان قابلیت پذیرفتن شکل موقت به کمک فاز نرم را داشته و بازگشت به شکل دائم، به وسیلهٔ فاز سخت انجام می‌شود. اتصالات عرضی فاز سخت پلی‌یورتان به کمک پیوند هیدروژنی، بلورینگی یا عوامل دیگر ایجاد می‌شوند و در نتیجه ساختار الاستیک که قابلیت مشاهدهٔ اثر حافظه شکلی را فراهم می‌سازد، تشکیل می‌گردد. در این مقاله، دستهٔ ویژه‌ای از پلی‌یورتانها که فاز نرم آن پلی‌استر پلی‌کاپرولاکتون(PCL)است و فاز سخت را مجموعهٔ متیلن بیس‌فنیل دی‌ایزوسیانات و ۴،۱ـ بوتان دی‌ال(MDI/BD) تشکیل می‌دهد، بررسی می‌شود.

پژوهشهایی که برای بررسی اثر حافظه شکلی این نوع پلی‌یورتان انجام شده است، نشان می‌دهد که اگرچه هموپلیمر PCL با وزن مولکولی بیش از ۵۰۰g/mol بلوری می‌شود، اما وقتی PCL به عنوان فاز نرم پلی‌یورتان مدنظر قرار می‌گیرد، حداقل وزن مولکولی برای مشاهدهٔ بلورینگی فاز نرم ۲۰۰۰ g/mol است. در حالت ایجاد بلورینگی کافی در فاز نرم، دمای ذوب مربوط به عنوان دمای پاسخ و مشاهده اثر حافظهٔ شکلی در نظر گرفته می‌شود [۴]. در این پژوهش، از پلی‌یورتانی استفاده شده که وزن مولکولی PCL آن ۲۰۰۰ g/mol است. با توجه به گزارش شرکت تولیدکنندهٔ این پلی‌یورتان و نیز نمودار DSC آن، مشخص گردید که قابلیت ایجاد بلورینگی کافی در این فاز به منظور مشاهدهٔ اثر حافظهٔ شکلی وجود ندارد. با ایجاد یک تغییر شکل موقت دلخواه در نمونه، در حالی که دما بالاتر از دمای انتقال است، سپس تثبیت این تغییر شکل با رسانیدن دما به کمتر از دمای انتقال، برداشتن بار و در نهایت گرم‌کردن نمونه تا بالاتر از دمای انتقال و مشاهدهٔ واکنش نمونه در محدودهٔ دمای ذوب بلورهای PCL، یعنی در حدود ۶۰°C آزمونهای کیفی بررسی اثر حافظه شکلی انجام می‌شود. نتایج حاصل این مطلب را تأیید می‌کند که پلیمر خالص توانایی تثبیت مناسب شکل موقت را ندارد. به منظور تقویت فاز نرم این پلیمر، آمیخته‌سازی با پلی(وینیل کلرید)، PVC، انتخاب شده است تا از دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته PVC/PCL که فاز نرم کل آمیخته را تشکیل می‌دهند، بتوان به عنوان دمای انتقال از شکل موقت به شکل دائم استفاده کرد. PVC به دلیل گره‌خوردگیهای موجود در زنجیرهای دراز آن، که منجر به ایجاد شبکه‌ای کشسان می‌گردد، به شکل خالص نیز می‌تواند پلیمری حافظه‌دار به شمار رود. PVC خالص، در ناحیهٔ مسطح لاستیکی تغییر شکل می‌یابد و با پایین بردن دما تا کمتر از Tg، تغییر شکل یاد شده تثبیت می‌گردد. با گرم‌کردن دوباره پلیمر، عمل بازگشت به کمک نیروی کشسانی که طی تغییر شکل ایجاد شده است، انجام می‌گیرد [۵].

از آنجا که پلی‌استرهای آلیفاتیک، مانند PCL، با PVC سازگارند، می‌توان انتظار داشت که پلی‌یورتان بر پایهٔ PCL نیز آمیخته‌ای سازگار با PVC تشکیل دهد [۶]. در این پژوهش آمیخته‌های PU/PVC با ترکیب درصدهای مختلف، به منظور بررسی اثر حافظه شکلی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

شایان ذکر است که نویسندگان این مقاله در پژوهشی دیگر سازگاری آمیخته‌های فوق را اثبات کرده و نشانه‌هایی از داشتن اثر حافظهٔ شکلی را مشاهده کرده‌اند[۷]. مثلاً آمیخته‌های مورد نظر دو فازی هستند که فاز نرم آنها از PVC و PCL و فاز سخت از مجموعه MDI/BD تشکیل شده است. شدت این جدایی فازی با افزایش درصد PVC افزایش می‌یابد. وجود ناحیهٔ مسطح لاستیکی در نمودارهای مدول ذخیره، وجود اتصالات عرضی در ساختار را نشان می‌دهد و تفاوت زیادی میان مدول ناحیهٔ لاستیکی و شیشه‌ای ملاحظه می‌گردد.

طبق مطالعات انجام شده و بنا بر نتایج بررسی خواص این آمیخته‌ها، نسبت مدول ذخیره در دماهای بالاتر از Tgبه پایین‌تر از این دما، عدد نسبتاً بزرگی (۱۰۰<) است [۷]. بنابراین، به سبب پایین بودن مدول

Archive of SID
www.SID.ir

لاستیکی، این ماده به راحتی در دماهای بالاتر از Tg تغییر شکل می‌یابد و همچنین به دلیل بالا بودن مدول ناحیهٔ شیشه‌ای، مقاومت آن به تغییر شکل در دماهای کم، زیاد است. این عامل نیز در بررسی اثر حافظهٔ شکلی از جمله عوامل مطلوب به شمار می‌آید [۸].

تجربی

مواد

پلی‌یورتان مورد نظر با نام تجاری LPR2102-85AE از شرکت Coim ایتالیا خریداری شد. فاز نرم این پلی‌یورتان، PCL با وزن مولکولی ۲۰۰۰ g/mol و دمای انتقال شیشه‌ای ۳۲°C ـ هفتاد درصد وزنی پلیمر را تشکیل می‌دهد. فاز سخت پلی‌یورتان از مجموعهٔ متیلن بیس‌فنیل دی‌ایزوسیانات و ۱، ۴ـبوتان دی‌ال (MDI/BD) با دمای ذوب ۱۳۰°C، تشکیل شده است. پلی(وینیل‌کلرید) با مقدار k برابر ۷۰ از پتروشیمی بندر امام تهیه شد که دمای انتقال شیشه‌ای آن ۷۰°C است و فاقد هرگونه افزودنی از قبیل نرم‌کننده است.

دستگاهها

در این پژوهش، دستگاه DMA ساخت شرکت Netzsch آلمان برای بررسی اثر حافظهٔ شکلی استفاده شد. به منظور تأیید نتایج حاصل از DMA، یک دستگاه کوچک دستی اعمال کشش موجود در دانشگاه تربیت مدرس نیز بکار گرفته شد.

روشها

تهیهٔ آمیخته‌های PU/PVC

آمیخته‌سازی دو پلیمر به روش محلول و با کمک حلال دی‌متیل استامید انجام شد. برای تولید هر یک از آمیخته‌ها، ابتدا محلول ۵ درصد وزنی از پلی‌یورتان در حلال تهیه شده و در دمای ۵۰°C به مدت ۷ ساعت به هم زده شد. سپس، PVC به محلول اضافه شده و پس از گذشت زمان کافی برای حل‌شدن این پلیمر و نیز خروج حبابهای هوای به دام افتاده از درون محلول، آمیخته به ظرف پتری منتقل گردید. پس از آن، آمیخته به مدت ۱۲ تا ۲۴ h، بسته به مقدار حلال موجود در آن، درون گرمخانه با دمای ۷۰°C و فشار اتمسفر، قرار گرفته و پس از آن به گرمخانه خلاء با فشار ۲۰mmHg ـ و دمای محیط انتقال یافت.

پس از اطمینان از خروج کامل حلال و خشک شدن آمیخته‌ها، فیلمهایی به ضخامت ۰/۲ تا ۰/۴ mm بدقت از ظرف شیشه‌ای جدا شدند. با روش بالا، آمیخته‌هایی از PVC با درصد وزنی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ و نیز پلیمرهای خالص تهیه شده و تحت آزمونهای مختلف قرار گرفتند.

آزمونها

آزمونهای بررسی اثر حافظه شکلی با توجه به پژوهشهای انجام شده توسط Liu و همکاران، به کمک دستگاه DMA انجام شد [۹].

بدین ترتیب که فکهای کشش دستگاه DMA، برای ایجاد کرنش مدنظر قرار گرفته و نمونه‌هایی با ابعاد طول بین دوفک ۹ mm، عرض ۵ mm و ضخامت ۰/۲ تا ۰/۴ mm مورد آزمون قرار گرفتند. در مرحلهٔ اول، نمونه‌ها به مدت ۱۵ min در دمای ۳۰ تا ۵۰°C بالاتر از دمای انتقال فاز نرم قرار گرفته و آمادهٔ پذیرش کرنش موقت‌اند. این کار با اعمال نیروی سینوسی انجام می‌گردد که بیشینهٔ نیروی دینامیک آن ۵ N است و با نیروی استاتیک ۷/۵ N همراه است. فرکانس نیروی دینامیک ۱ Hz است. تغییرات طول ایجاد شده در نمونه در هر لحظه، حداکثر به میزان ۲۰۰ μm است که از آن به عنوان دامنهٔ کرنش یاد می‌شود. از آنجا که اطلاعات تغییر طول نمونه، گزارش شده به وسیله دستگاه، متوسط تغییرات طول در یک بازهٔ زمانی است (هر ۱۵ s یک بار، که بسیار بزرگتر از دورهٔ زمانی نیروی سینوسی است)، نمودار تغییرات طول نمونه بر حسب زمان به شکل یکنواخت و بدون داشتن قله و دره مورد انتظار برای نمودار تغییر طول حاصل از اعمال یک نیروی سینوسی است.

نمونه در یک بازهٔ زمانی مشخص زیر کشش قرار گرفته و سپس تغییر شکل موقت ایجاد شده را با پایین آوردن دما در حدود ۳۰°C کمتر از دمای انتقال فاز نرم، می‌توان تثبیت کرد. این کار با اعمال همان نیروهای مرحلهٔ نخست انجام می‌شود، با این تفاوت که در این مرحله دامنهٔ کرنش به منظور جلوگیری از کشیده شدن نمونه‌ها، صفر می‌گردد. سرعت سرد کردن ۱۰°C/min است. در مرحلهٔ سوم، نیروها از روی نمونه برداشته شده و واکنش آنی نمونه به شکل جمع شدن ناچیز آن و کاهش تغییر طول موقت ثبت می‌گردد.

در این‌جا می‌توان میزان تغییر طول تثبیت شده را مطابق با معادله (۱) محاسبه کرد[۱]:

$$R_f = \in_u / \in_m \qquad (۱)$$

که در آن $\in_u$ و $\in_m$ به ترتیب مقدار کرنش نمونه بعد و قبل از برداشتن بار

Archive of SID
www.SID.ir

بوده و R_f نرخ تثبیت تغییر شکل موقت است. به منظور مشاهده فرایند بازگشت به طول اولیه لازم است دمای نمونه‌ها در حدود ۳۰ °C به بالاتر از دمای انتقال فاز نرم برود. در واقع دما با سرعت ۳ °C/min، در شرایطی که هیچ نیرویی بر نمونه وارد نمی‌شود، بالا رفته و هم‌زمان میزان جمع‌شدگی نمونه ثبت می‌گردد. با رسیدن دما به دمای پاسخ، شدیدترین افت تغییر طول رخ می‌دهد. دمای پاسخ، دمایی است که نیمی از کل میزان بازگشت در آن رخ می‌دهد [۱۰]. در نهایت، کرنشی در نمونه باقی می‌ماند که به کرنش پسماند($\in p$) معروف است و در حقیقت تغییرشکل پلاستیک است. میزان بازگشت مطابق با معادله (۲) محاسبه می‌گردد[۱]:

$$R_r = (\in_m - \in_p) / \in_m \qquad (۲)$$

سرعت پاسخ نیز با در دست داشتن نمودار بازگشت بر حسب زمان، مطابق با معادله (۳) بدست می‌آید[۱۰،۱۱]:

$$V_r = ۰/۸R_{rf}(\in_u)(dT/dt)/(T_{۹۰}-T_{۱۰}) \qquad (۳)$$

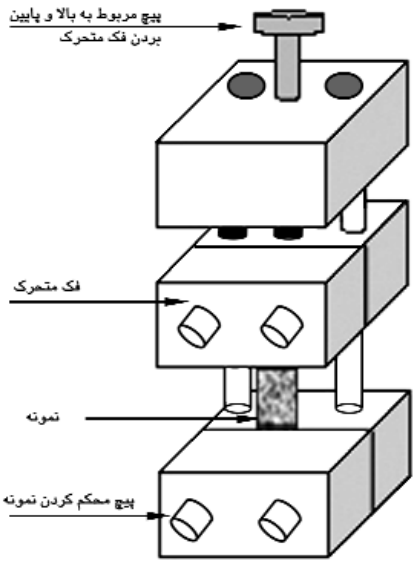
در این معادله، R_{rf} سرعت نهایی بازگشت، dT/dt سرعت متوسط گرم‌کردن و $T_{۱۰}$ و $T_{۹۰}$ به ترتیب دماهای مربوط به ۰/۱ و ۰/۹ کل بازگشت‌اند.

نوع دیگر آزمونهای بررسی اثر حافظه شکلی به کمک دستگاه کوچک اعمال کشش به حالت دستی انجام می‌شود. این دستگاه دارای ۵ پیچ مخصوص است که ۴ عدد از آنها برای محکم نگاه داشتن نمونه استفاده می‌شود و پیچی که در بالای دستگاه قرار دارد عمل کشیدن نمونه را انجام می‌دهد (شکل۱). نمونه‌هایی با ابعاد یکسان از هر آمیخته در این دستگاه به کمک پیچهای مخصوص محکم شده و با قرار دادن دستگاه در حمام آب گرم با دمای مناسب، آماده کشش می‌شوند.

عمل سردکردن، بسته به دمای انتقال آمیخته، به کمک آب سرد، مخلوط آب و یخ یا نیتروژن مایع انجام می‌گیرد. بدین ترتیب، می‌توان چرخهٔ گرمامکانیکی مربوط به اثر حافظهٔ شکلی را به کمک این دستگاه انجام داد.

نتایج و بحث

پیش از این سازگاری آمیخته‌های پلی‌یورتان بر پایهٔ پلی‌کاپرولاکتون با PVC توسط نویسندگان همین مقاله اثبات گردید و پراکندگی مناسبی از

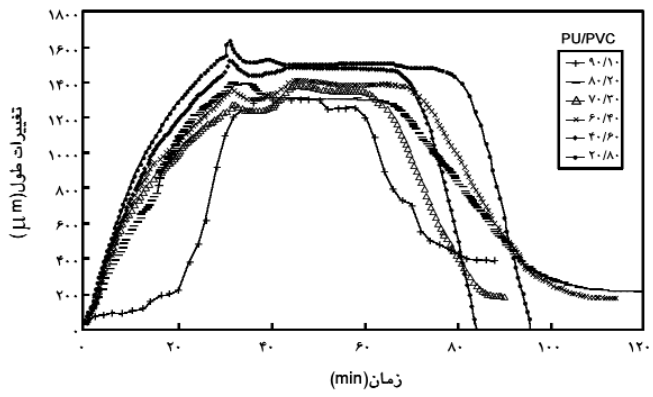


شکل۱ نمایی از دستگاه کوچک اعمال کشش به حالت دستی.

فاز متفرق در ماتریس مشاهده شد [۷]. به علاوه، انجام آزمونهای مختلف نشان داد که ویژگیهای لازم برای مشاهده اثر حافظهٔ شکلی از قبیل دوفازی بودن آمیخته‌ها، وجود اتصالات عرضی در ساختار پلیمر و نیز افت مناسب مدول از حالت شیشه‌ای به لاستیکی در این آمیخته‌ها وجود دارد. همچنین، شدت جدایی فاز با ازدیاد درصد PVC افزایش می‌یابد [۷].

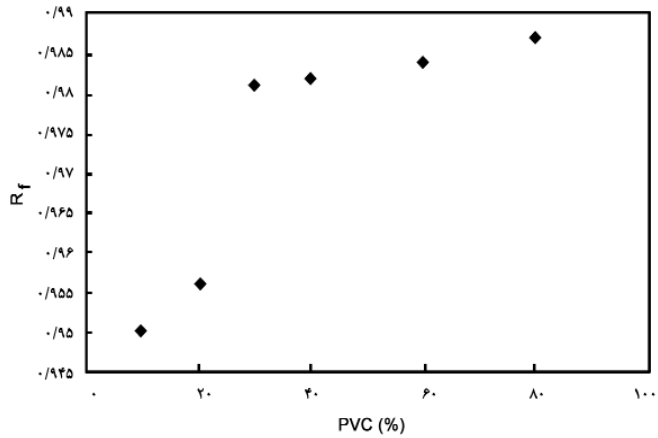
بررسی اثر حافظهٔ شکلی آمیخته‌های PU/PVC استفاده از دستگاه DMA

به کمک دستگاه DMA، نمونه‌هایی از آمیخته‌های مختلف، در چرخهٔ گرمامکانیکی اثر حافظهٔ شکلی قرار گرفتند. شکل ۲، تغییرات طول بر



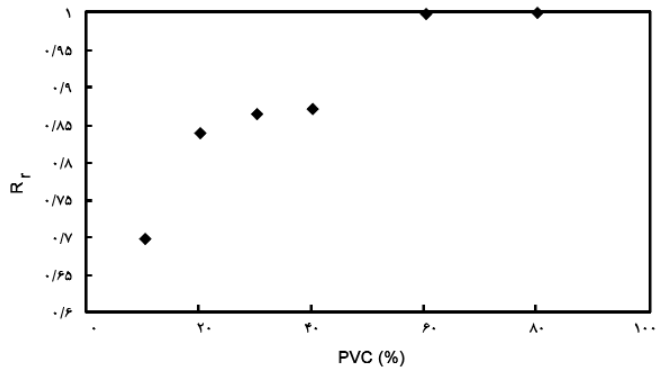
شکل۲ نمودار تغییرات طول بر حسب زمان در چرخهٔ گرمامکانیکی اثر حافظهٔ شکلی.

Archive of SID
www.SID.ir

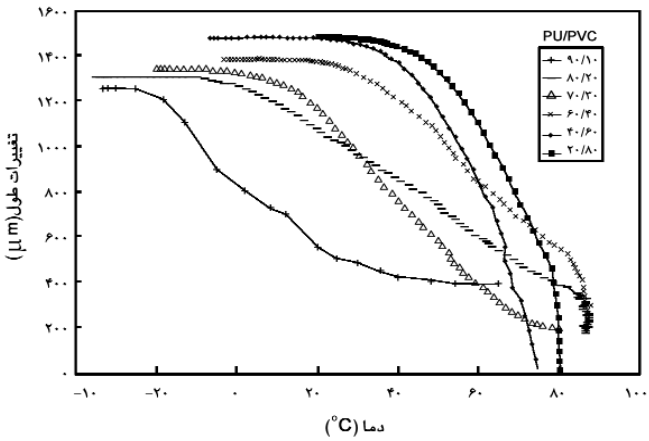


شکل۳ نمودار میزان تثبیت تغییر طول ایجاد شده درنمونه‌ها.

حسب زمان را برای هر یک از آمیخته‌ها در چرخهٔ یاد شده نشان می‌دهد. هر یک از نمونه‌ها در حدود ۲۰ درصد کشیده شده‌اند و پس از تثبیت تغییر طول ایجاد شده، به کمک عمل سردکردن و سپس برداشتن بار، با گرم شدن مجدد نمونه‌ها، اثر حافظه شکلی و بازگشت کامل به طول اولیه یا باقیماندن کرنش پسماند ناچیز مشاهده می‌شود. با افزایش درصد PVC، Tg بالا رفته و بازگشت در دمای بالاتری رخ می‌دهد به علاوه افزایش درصد این پلیمر در آمیخته‌ها، سبب کاهش کرنش پسماند نیز می‌گردد و در نهایت، نمونه‌های حاوی ۶۰ و ۸۰ درصد PVC، کاملا به طول اولیهٔ خود باز می‌گردند. در واقع، PVC از یک سو با نفوذ در فاز نرم پلی‌یورتان وافزایش Tg و از سویی دیگر با تقویت شبکهٔ الاستیک، به کمک گره‌خوردگیهای خود، سبب بهبود اثر حافظهٔ شکلی می‌شود. شیب مرحلهٔ بازگشت نیز با افزایش PVC بیشتر می‌شود، که تقویت شبکهٔ الاستیک را تأیید می‌کند. شکلهای ۳ و ۴، به ترتیب میزان تثبیت تغییر طول موقت ایجاد شده به کمک عمل سردکردن ومیزان بازگشت نمونه‌ها



شکل۴ نمودار میزان بازگشت نمونه‌ها در فرایند اثر حافظهٔ شکلی.

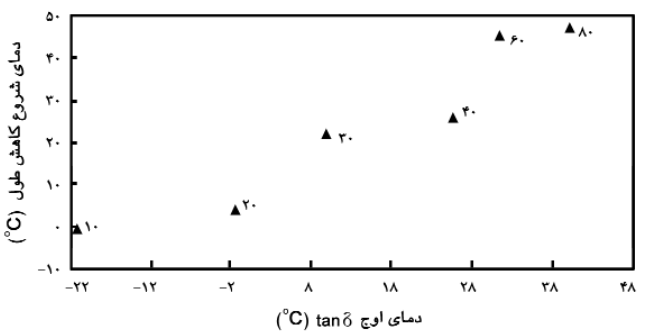


شکل۵ نمودار تغییرات طول بر حسب دما در مرحلهٔ بازگشت فرایند اثر حافظهٔ شکلی.

را بر حسب درصد PVC نشان می‌دهند. گره‌خوردگیهای موجود در زنجیرهای PVC علاوه بر آسان‌کردن فرایند بازگشت، از لغزش زنجیرها پس از برداشتن بار در مرحلهٔ تثبیت تغییر طول جلوگیری می‌کنند.

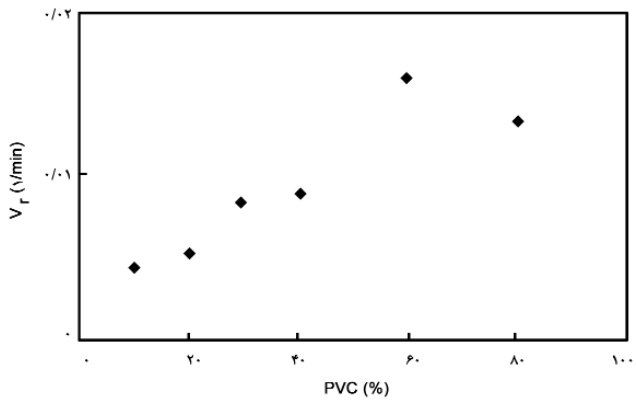
شکل ۵، نمودار بازگشت و کاهش طول با افزایش دما را برای آمیخته‌های مختلف نشان می‌دهد. با افزایش درصد PVC، افت ناگهانی طول در دماهای بالاتری رخ می‌دهد و سایر نتایج حاصل از شکل ۲ نیز تأیید می‌شود.

چنان‌چه دمای شروع افت طول نمونه‌ها بر حسب دمای اوج tanδ (نتایج کامل DMA در مرجع ۷ آمده است) رسم شود، شکل ۶ حاصل می‌گردد. در این نمودار، نزدیکی دو دمای یاد شده به یک‌دیگر نشان می‌دهد که بنا بر معادلهٔ آیرینگ (Eyring equation) انرژی فعال‌سازی برای حرکت مولکولها و مشاهدهٔ فرایند بازگشت به شکل دائمی از حوالی Tg(در واقع کمی بیشتر از Tg) فراهم می‌گردد.



شکل۶ نمودار دمای شروع کاهش طول نمونه‌ها بر حسب دمای اوج tanδ (اعداد آمده در نمودار درصد PVC در آمیزه‌هاست).

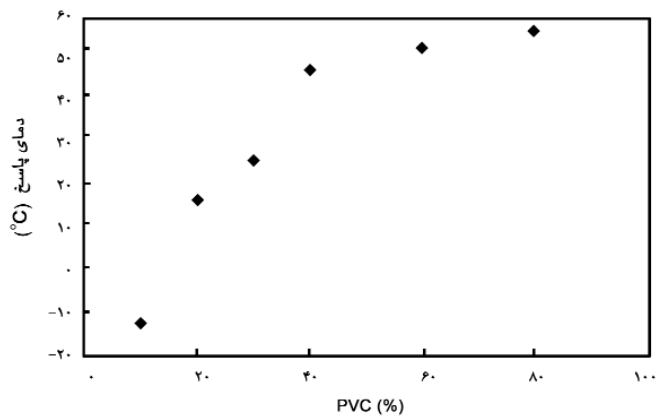
Archive of SID
www.SID.ir



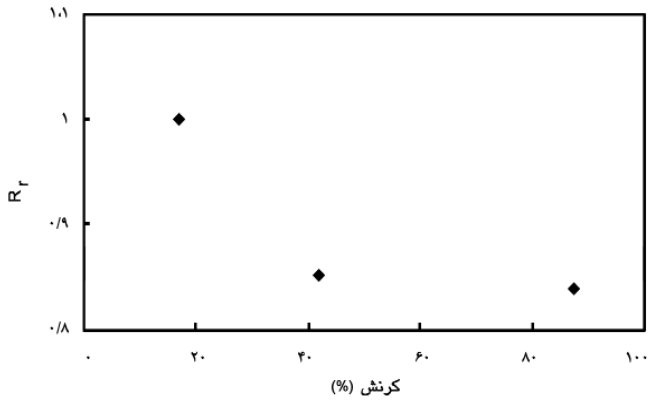
شکل۷ نمودار تغییر سرعت پاسخ با تغییر ترکیب درصد.

برای دست‌یابی به سرعت بازگشت و دمای پاسخ، به کمک هر یک از نمودارهای موجود در شکل ۵، می‌توان نمودار نرخ بازگشت را بر حسب دما رسم کرد و در نهایت سرعت بازگشت و دمای پاسخ هر یک از آمیخته‌ها را به کمک آن محاسبه کرد. نتایج این محاسبه در شکلهای ۷ و ۸ آمده است.

عملکرد PVC، در تقویت شبکهٔ الاستیک باعث افزایش سرعت بازگشت می‌شود. دمای پاسخ نیز با افزایش مقدار PVC در آمیخته‌ها به سمت دماهای بالاتر کشیده شده است. در واقع آمیخته‌های تولید شده با تغییر ترکیب درصد اجزا، در دماهای مختلف اثر حافظهٔ شکلی از خود به نمایش می‌گذارند. به منظور بررسی اثر تغییر میزان کشش در پدیدهٔ حافظهٔ شکلی، آمیزهٔ حاوی ۸۰ درصد PVC که در مقایسه با سایر آمیخته‌ها، حافظهٔ شکلی بهتری نشان داد، در کشش‌های مختلف در چرخهٔ گرمامکانیکی اثر حافظهٔ شکلی قرار گرفت. نتایج میزان بازگشت در سه درصد کشش مختلف در شکل ۹ آورده شده است.

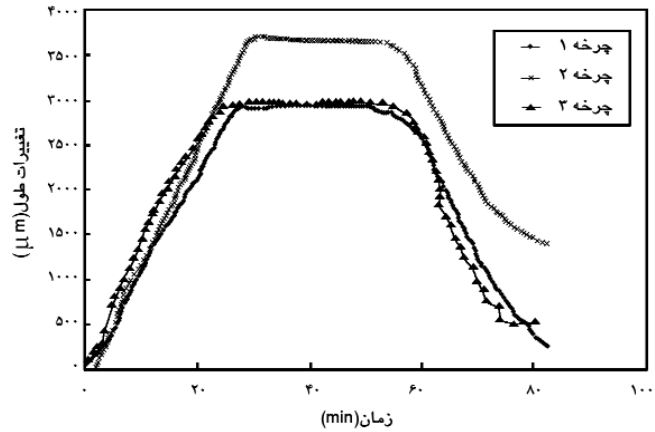


شکل۸ نمودار تغییر دمای پاسخ با تغییر ترکیب درصد.



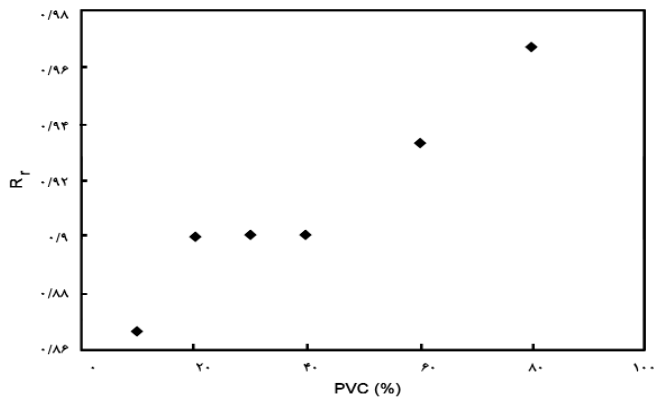
شکل۹ نمودار میزان بازگشت آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC در کششهای مختلف ۱۷، ۴۲ و ۸۷ درصد.

با افزایش درصد کشش، به دلیل امکان بازشدن گره‌خوردگیها و تضعیف شبکهٔ کشسان، کرنش پلاستیک افزایش یافته و در نتیجه از میزان نرخ بازگشت کاسته می‌شود. برای بررسی رفتار آمیخته یاد شده در چرخه‌های پی‌درپی، نمونه‌ای از آن در سه چرخهٔ گرمامکانیکی آزموده شد (شکل ۱۰). در چرخهٔ اول، نمونه به میزان ۴۳ درصد کشیده شد که در حدود ۷۱ درصد آن بازگشته است. در حین چرخهٔ نخست، به دلیل آرایش زنجیرهای پلیمری در جهت کشش، نمونه کمی سخت شده و به این دلیل در چرخهٔ دوم با همان نیروهای به کار گرفته در چرخهٔ اول، کمتر کشیده می‌شود و به طور مسلم با کاهش درصد کشش، میزان بازگشت نیز کاهش می‌یابد. نکته قابل توجه در این نمودار، شبیه شدن رفتار چرخهٔ سوم به چرخهٔ دوم است. در واقع، آرایش زنجیرها در مقیاس مولکولی،



شکل۱۰ نمودار تغییر طول بر حسب زمان برای آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC در سه چرخهٔ متوالی.

Archive of SID
www.SID.ir



شکل۱۱ نمودار مقدار بازگشت در کشش ۲۰۰ درصد برای آمیخته‌های متفاوت.

تنها در چرخهٔ اول رخ می‌دهد که رفتار این چرخه را از چرخه‌های بعدی متمایز می‌سازد.

استفاده از دستگاه اعمال کشش دستی

محدودیتهای موجود در تعریف عوامل نیروهای وارد شده به نمونه در دستگاه DMA، اجازهٔ دست‌یابی به درصد کششهای زیاد را نمی‌دهد. این مسئله در آمیخته‌هایی که دارای کمتر از ۴۰ درصد PVC هستند، شدت بیشتری دارد. بدین سبب به منظور بررسی رفتار نمونه‌ها در کششهای ۱۰۰ و ۲۰۰ درصد، از دستگاه اعمال کشش دستی استفاده شد. در میزان کشش ۱۰۰ درصد، تمام نمونه‌ها تغییر شکل ایجاد شده را به شکل کامل برمی‌گردانند. اما، در کشش ۲۰۰ درصد تفاوتی در رفتار آنها ملاحظه می‌شود.

شکل ۱۱ نمودار سرعت بازگشت آمیخته‌ها در کشش ۲۰۰ درصد را نشان می‌دهد. نتایج برگرفته شده از این نمودار، درست شبیه نتایج گرفته شده از دستگاه DMA است. اما، تفاوت مهم میان این دو نوع آزمون در میزان سرعت اعمال نیرو و در نتیجه متفاوت بودن زمان آزمونهاست. در دستگاه DMA، سرعت اعمال نیرو بسیار کمتر از دستگاه اعمال کشش به حالت دستی است و نمونه‌ها در زمان بسیار بیشتری در مقایسه با سامانهٔ دستی تحت کشش قرار می‌گیرند. در کشش آهسته، امکان تغییر شکل هر زنجیر پلیمر نسبت به کشش سریع بیشتر است و بنابراین احتمال ایجاد کرنشهای پلاستیک بیشتر است و در مرحلهٔ بازگشت نیز زمان بیشتری برای جمع شدن نمونه‌ها و بازیابی کرنش قابل بازگشت مورد نیاز است. اما در کشش سریع، به دلیل عدم فرصت کافی زنجیرها برای پذیرفتن تغییر شکلهای بیشتر، فرایند بازگشت نیز با سرعت بیشتری انجام می‌شود. به هر حال بهبود اثرحافظهٔ شکلی با افزایش درصد PVC در این نوع آزمون نیز به وضوح مشخص است.

نتیجه گیری

با انجام آزمونهای بررسی اثر حافظهٔ شکلی به کمک دستگاه DMA، تقویت شبکهٔ الاستیک به کمک گره‌خورگیهای موجود در زنجیرهای PVC و نیز تقویت فاز نرم پلی‌یورتان به کمک زنجیرهای بی‌شکل این پلیمر اثبات می‌گردد. با افزایش درصد PVC در آمیخته‌ها سرعت بازگشت، میزان بازگشت و نیز میزان تثبیت تغییر طول ایجاد شده افزایش می‌یابد. با افزایش درصد کشش در آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC، میزان بازگشت به سبب ایجاد کرنش پلاستیک کاهش بیشتری می‌یابد و انجام آزمونهای بررسی اثر حافظهٔ شکلی در چرخه‌های پی‌درپی روی این آمیخته نشانگر متفاوت بودن رفتار چرخهٔ اول از چرخه‌های دوم و سوم است. این رفتار به سبب آرایش زنجیرهای پلیمری در جهت کشش اعمالی طی چرخهٔ اول است. آزمونهای نوع دوم اثر حافظهٔ شکلی، نتایج گرفته شده از دستگاه DMA را تأیید می‌کند. با این تفاوت که سرعت اعمال نیرو در روش استفاده از دستگاه کوچک اعمال کشش دستی بسیار بیشتر از روش استفاده از DMA است. در نتیجه، در روش استفاده از DMA به دلیل ایجاد ضعفهای مختلف در شبکهٔ الاستیک، بازگشت زنجیرهای پلیمر به زمان بیشتری نیاز دارد و کرنش پسماند نیز افزایش می‌یابد. در این بررسی، آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC بهترین آمیخته دارای اثر حافظهٔ شکلی است.

مراجع

1. Lendlein A. and Kelch S., Shape-Memory Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2034 -2057, 2002.
2. Takahashi T., Hayashi N. and Hayashi S., Structure and Properties of Shape-Memory Polyurethane Block Copolymer, *J. Appl. Poly. Sci.*, **60**, 1061-1069, 1996.
3. Lamba N.M.K., Woodhous K.A. and Cooper S.L.,

Archive of SID
www.SID.ir

Polyurethanes in Biomedical Applications, CRC, 1998.

4. Ping P., Wenshou W., Chen X. and Jing X., Poly (ε-caprolactone) Polyurethane and Its Shape-Memory Property, *Biomacromolecules*, **6**, 587-592, 2005.
5. Skakalova V., Lukes V. and Breza M., Shape Memory Effect of Dehydrochlorinated Crosslinked Poly(vinyl chloride), *Macromol. Chem. Phys*., **198**, 3161-3172, 1997.
6. Jeong H.M., Ahn B.K. and Kim B.K., Miscibility and Shape Memory Effect of Thermoplastic Polyurethane Blends with Phenoxy Resin, *Eur. Polym. J.,* **37**, 2245-2252, 2001.
7. Rashidi B. and Golshan Ebrahimi N., Investigation of Compatibility and Properties of Polyvinyl Chloride /Ester-based Polyurethane Blends, *Iran J. Polym. Sci. Technol*., **20**, 1, 41-48, 2007.
8. Tobushi H., Hara H., Yamada E. and Hayashi S., Thermomechanical Properties in a Thin Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series, *Smart Mater. Struct*., **5**, 483-491,1996.
9. Liu Y., Gall K., Dunnand M.L. and McLuskey P., Thermodynamics of Shape Memory Polymer Nanocomposites, *Mechanics Mater.,* **36**, 929-940, 2004.
10. 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.
11. Li F., Chen Y., Zhu W., Zhang X. and Xu M., Shape Memory Effect of Polyethylene/Nylon6 Graft Copolymers, *Polymer*, **39** , 26, 6929-6934, 1998.

Archive of SID

www.SID.ir