



تأثیر روش ساخت و خواص فاز سفت بر عملکرد ترموویسکوآلاستیک پلیمر حافظه‌دار بر پایه پلی‌یورتان مورد استفاده در داربست‌های پزشکی

مه‌دی انصاری¹، محمد گلزار^{2*}، مصطفی باغانی³، مسعود سلیمانی⁴، مهران عباسی شیرسوار⁵

1- دانشجوی دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

2- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

3- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

4- دانشیار، هماتولوژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

5- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

* تهران، صندوق پستی 14115-111، m.golzar@modares.ac.ir

چکیده

پلیمرهای حافظه‌دار توانایی ذخیره و بازیابی یک شکل از پیش تعریف شده را دارند. رفتار حافظه‌داری با دو مشخصه‌ی بازیابی شکل و بازیابی تنش مرتبط است. بازیابی کامل شکل و افزایش تنش بازیابی از چالش‌های پیش‌روی این مواد می‌باشد. در این مقاله آمیزه پلیمری حافظه‌دار پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون با قابلیت تحریک دمایی به دو روش اختلاط مذاب و روش حلال ساخته شد و رفتار ترموویسکوآلاستیک آن تحلیل شد. دو نوع پلی‌یورتان با ساختار شیمیایی یکسان به عنوان فاز سفت و پلی‌کاپرولاکتون به عنوان فاز نرم در آمیزه استفاده شد. نتایج نشان‌دهنده آن است که ساخت آمیزه به روش حلال مزایایی مانند کیفیت ظاهری مناسب و بدون عیب، عاری بودن از ترک و حفره، افزایش مدول ذخیره و مدول اتلاف و عدم نوسان مقادیر مدول ذخیره و اتلاف را دارا می‌باشد. آمیزه ساخته شده با پلی‌یورتان با سفتی کمتر خواص حافظه‌داری بهتری را نتیجه داد. برای بررسی خواص حافظه‌داری، آزمایش بازیابی شکلی با پیش‌کرنش 25% در دمای 60 °C انجام شد. همچنین آزمایش بازیابی تنش با اعمال پیش‌کرنش 25% در دماهای 60 °C، 45 °C و 37 °C بر روی آمیزه هوشمند ساخته شده به روش حلال انجام شد. تابع بازیابی تنش بسیار متأثر از دمای مرحله‌ی تغییر شکل بود. بیشینه تنش و آهنگ بازیابی در نمونه‌ی با دمای تغییر شکل 45 °C مشاهده شد. یک نمونه استنت به روش حلال ساخته شد و نتایج بازیابی شکلی آن نشان داد که بازیابی به صورت کامل و در زمانی کمتر از 0/5 ثانیه در دمای 60 °C اتفاق افتاد.

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 12 خرداد 1397

پذیرش: 3 مرداد 1397

ارائه در سایت: آذر 1397

کلیدواژه‌گان:

پلی‌یورتان

پلی‌کاپرولاکتون

حافظه‌دار

تنش بازیابی

کرنش بازیابی

The Effect of Fabrication Method and Hard-phase Properties on the Thermo-viscoelastic Performance of Polyurethane-based Shape Memory Polymer Used in Medical Scaffolds

Mehdi Ansari¹, Mohammad Golzar^{1*}, Mostafa Baghani², Masoud Soleimani³, Mehran Abbasi Shirsavar¹

1- Department of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- School of Mechanical Engineering, Tehran University, Tehran, Iran

3- Department of Hematology, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* P.O. B.14115-111 Tehran, Iran, M.Golzar@modares.ac.ir

Article Information

Original Research Paper
Received 2 June 2018
Accepted 25 July 2018
Available Online December 2018

Keywords:

Polyurethane
Polycaprolactone
Shape Memory
Stress Recovery
Shape Recovery

Abstract

Shape memory polymers (SMPs) have the ability to store the deformation and recover the original shape. Shape memory behavior is associated with two features: shape recovery and stress recovery. Full shape recovery and increase the stress recovery value are the challenges ahead of the SMPs. In this paper, the polyurethane and polycaprolactone (PCL) were blended. The thermal stimulated SMPs were fabricated by melt mixing and solution mixing method and thermo-viscoelastic behavior of SMPs were analyzed. Two types of polyurethanes with the same chemical structure were used as the hard phase and polycaprolactone was used as the soft phase in SMP blend. The results show that the solution mixing method has advantages such as proper appearance without defect, free from cracks and cavities, higher storage and loss modulus values without fluctuations over temperature. The blend of PCL with low hardness polyurethane one showed better shape memory behavior. In order to investigate the shape memory effect, shape recovery test was carried out with 25% pre-strain at 60°C. Also, the stress recovery was carried out by 25% pre-strain at different temperatures (60°C, 45°C and 37°C) on the samples made by solution method. The stress-recovery function was highly affected by the deformation temperature. The maximum stress and maximum recovery rate were observed in the sample with a deformation temperature of 45°C. A stent was made by the solution method and its shape recovery results showed that recovery was done completely in less than 0.5 seconds at 60°C.

Please cite this article using:

M. Ansari, M. Golzar, M. Baghani, M. Soleimani, M.n Abbasi Shirsavar, The Effect of Fabrication Method and Hard-phase Properties on the Thermo-viscoelastic Performance of Polyurethane-based Shape Memory Polymer Used in Medical Scaffolds, *Iranian Journal of Manufacturing Engineering*, Vol. 5, No. 3, pp. 32-43, 2018 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

1- مقدمه

مواد هوشمند¹ موادی هستند که در مواجهه با محرک‌های مختلف از خود پاسخ نشان می‌دهند. در مواد هوشمند با اعمال محرک‌هایی مانند نور [1]، دما [2]، pH [3]، میدان الکتریکی [4] و میدان مغناطیسی [5] می‌توان پاسخ‌های مکانیکی و غیر مکانیکی دریافت کرد. مواد حافظه‌دار² زیرمجموعه‌ای از مواد هوشمند می‌باشند که توانایی ذخیره یک شکل خاص را در خود دارند. پس از اعمال تغییر شکل در این مواد، با اعمال محرک شکل اولیه بازیابی می‌شود. از میان مواد مختلف، پلیمرها به واسطه مزایا و گستردگی کاربردها در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه محققان و صنعتگران قرار گرفته‌اند. اکثر پلیمرهای حافظه‌دار با قابلیت تحریک دمایی، از خود پاسخ‌های مکانیکی شامل جابجایی و نیرو نشان می‌دهند. پلیمرهای حافظه‌دار در کاربردهای مختلفی مانند بیومکانیک [6]، الکترونیک [7]، سنسور [8] و عملگرها [9] مورد توجه محققین قرار گرفته است. پلیمرهای حافظه‌دار نسبت به سایر مواد هوشمند مانند آلیاژها و سرامیک‌ها توانایی اعمال کرنش‌های بالاتری را دارند [10]. علاوه بر این، چگالی کم، قیمت مناسب، فرایندهای ساخت ساده‌تر، تنوع بالا و قابلیت جذب دارو از مزایای پلیمرها نسبت به فلزات و سرامیک‌ها می‌باشد [11]. این مزیت‌ها سبب شده است پلیمرهای حافظه‌دار به عنوان داربست‌های پزشکی برای گرفتگی عروق [12، 13] و برای درمان نواقص استخوانی [14، 15] استفاده شوند. این داربست‌ها در حالت کلی به دو نوع تجزیه‌پذیر و غیر تجزیه‌پذیر تقسیم بندی می‌شوند. کنترل اثرات حافظه‌داری داربست شامل دمای شروع و پایان تحریک، استحکام مکانیکی و نیرو بازیابی از چالش‌های مهندسی بافت می‌باشند. بعلاوه الزامات زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری نیز از اهمیت بالایی در کاربردهای درون بدنی برخوردار است. خاصیت حافظه‌داری به صورت ذاتی در تمام پلیمرها به صورت کم یا زیاد وجود دارد. خاصیت حافظه‌داری نتیجه‌ی ساختار و مورفولوژی پلیمر بوده و متاثر از شرایط ترمومکانیکی است. امکان دستیابی به خاصیت حافظه‌داری با اختلاط دو بخش پلیمری سفت و نرم وجود دارد [11]. بخش‌های پلیمری سفت و نرم به ترتیب وظیفه‌ی تامین نیروی الاستیک برای بازگشت داربست به شکل اولیه و تثبیت تغییر شکل داربست در دمای پایین را بر عهده دارند.

آمیزه‌های پلیمری به صورت‌های امتزاج پذیر، غیر قابل امتزاج و امتزاج پذیر جزئی تقسیم‌بندی می‌شوند. پلیمرهای امتزاج پذیر به مخلوط‌هایی اطلاق می‌شود که دارای ساختار تک فازی هستند و داری یک دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) می‌باشند. آمیزه‌های دوجزئی مانند PLA/PVAc، PVDF/PVAc، PECH/SAN، PEO/novolac-type phenolic resin، PMMA TPU/PB-a، PU/PCL، TPU/PVC، TPU/phenoxy resin نمونه‌هایی از آمیزه‌های امتزاج‌پذیری می‌باشند [11]. غالباً دو جز پلیمری در محدوده مولکولی با یکدیگر مخلوط می‌شوند ولی ممکن است امتزاج‌پذیر نباشند. مخلوط‌های پلیمری غیر قابل امتزاج در ساختار خود فازهایی جدا از هم را تشکیل می‌دهند. اثر حافظه‌داری متأثر از ریخت‌شناسی فازها، خاصیت ذاتی و درصد هریک از فازها می‌باشد. در مخلوط‌های پلیمری غیر قابل امتزاج با خاصیت حافظه‌داری، یک جز به عنوان فاز برگشت‌پذیر و جز دوم به عنوان فاز ساکن عمل می‌کند. مخلوط‌های POE-g-MAH /nylon6/ HDPE، EBAGMA HDPE/PET/ PLA/PAE، SBS/PCL، نمونه‌هایی از مخلوط‌های غیر قابل امتزاج می‌باشند [11].

مکانیزم عملکرد پلیمرهای حافظه‌دار با محرک دما در چهار چرخه ترمومکانیکی خلاصه می‌شود: الف) بارگذاری: تغییر شکل در دمایی بالاتر از دمای شروع بازیابی اعمال می‌شود. ب) سرمایش: با حفظ تغییر شکل ایجاد شده، دمای پلیمر به دمای پایین کاهش داده می‌شود. ج) باربرداری: بار اعمالی در مرحله بارگذاری از روی پلیمر برداشته شده و نمونه در حالت آزاد قرار می‌گیرد. د) گرمایش: دمای پلیمر حافظه‌دار افزایش می‌یابد و با افزایش دما، پلیمر تمایل به بازگشت به شکل اولیه خود را دارد. در صورتی که با اعمال شرایط مرزی مانع از بازگشت پلیمر به شکل اولیه آن بشویم همزمان با افزایش دما، تنش داخل پلیمر ایجاد می‌شود.

اگرچه کرنش تحریک پلیمرهای حافظه‌دار نسبت به تمام مواد حافظه‌دار بیشتر می‌باشد اما تنش تحریک آن‌ها نسبتاً کم بوده و این چالش یکی از چالش‌های اساسی پلیمرهای حافظه‌دار می‌باشد [16]. محدوده کرنش بازیابی و تنش بازیابی پلیمرهای حافظه‌دار به ترتیب حدود 400% و 2 MPa می‌باشد [16، 17]. محدوده کرنش پلیمرهای حافظه‌دار در کاربرد داربست‌های پزشکی مناسب است اما محدوده‌ی تنش بازیابی آن‌ها مناسب برای تمامی کاربردها نمی‌باشد. میزان تنش وارده به داربست با توجه به نوع بافت بدن، ابعاد بافت، مکان بافت، حجم پلاک، محدوده کرنش مورد نیاز، خواص مکانیکی بافت، ابعاد و هندسه

¹ Smart materials (SMM)² Shape memory materials

پلی‌کاپرولاکتون استر با نام‌های تجاری -LARIPUR 2102- 85AE و LARIPUR 107-93A به عنوان فاز سفت استفاده شد [27]. خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌یورتان‌ها در جدول 1 ارائه شده است. ساختار مولکولی پلی‌یورتان‌ها از اتصال زنجیره‌های بلند درهم تنیده خطی، متشکل از اتصال دو بخش سفت و نرم است. وجود زنجیره‌های مولکولی سفت و نرم در کنار یکدیگر اساس حافظه‌داری این نوع از پلیمرها می‌باشد. شکل 1 ساختار مولکولی پلی‌یورتان مورد استفاده را نشان می‌دهد [28]. پلی‌کاپرولاکتون¹ به عنوان فاز نرم در آمیزه‌سازی پلیمر هوشمند استفاده شد. پلی‌کاپرولاکتون ساخت شرکت Sigma-Aldrich با $M_n=45000$ g/mol و $M_w=90000-48000$ g/mol می‌باشد [29]. پلی‌کاپرولاکتون زیست سازگار و زیست تجزیه پذیر بوده و دمای ذوب آن 60°C می‌باشد. برای انحلال پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون از حلال دی متیل فرماید² شرکت Merck استفاده شد [30,31].

جدول 1 خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌ها [27]

Mechanical Properties	LARIPUR 107-93A	LARIPUR 2102-85AE	Standards
Hardness, Shore A	93	84	ASTM D2240
Tensile Strength, Yield	57/7 MPa	65/0 MPa	ASTM D412
Elongation at Break	%550	%510	ASTM D412
50% Modulus	9/00 MPa	4/30 MPa	ASTM D412
100% Modulus	10/8 MPa	6/20 MPa	ASTM D412
300% Modulus	26/6 MPa	17/5 MPa	ASTM D412
Tear Strength	122 kN/m	72/0 kN/m	ASTM D624

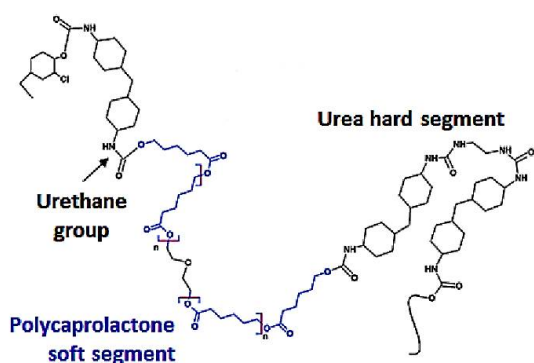


Fig. 1 Structure of thermoplastic polyurethane polycaprolactone ester base [28]

شکل 1 ساختار پلی‌یورتان ترموپلاستیک بر پایه پلی‌کاپرولاکتون استر [28]

¹ Polycaprolactone (PCL)

² N,N-Dimethylformamide (Catalogue Number 1030532500)

داربست و خواص داربست متفاوت می‌باشد [18]. بنابراین نمی‌توان عدد مشخصی را برای مقدار تنش بازیابی پلیمر برای کاربرد داربست‌های پزشکی عنوان کرد. به عنوان نمونه، Schiavone و همکاران نشان دادند دو نوع استنت Absorb و Xience V به ترتیب بیشینه‌ی تنش 2/662, 0/015 MPa و 2/575, 0/049 را در جداره خارجی/ داخلی رگ ایجاد می‌کنند. چون پلیمرها خواص مکانیکی پایین‌تری نسبت به فلزات دارند بنابراین یافتن مناسب‌ترین شرایط ترمومکانیکی به منظور افزایش نیروی بازیابی پلیمرهای حافظه‌دار یکی از موضوعات مورد علاقه محققین می‌باشد. یکی از راهکارهای کنترل و بهبود خواص حافظه‌دای، استفاده از افزودنی‌ها به شکل ذره‌ای یا پیوسته می‌باشد [19]. ذراتی مانند نانو لوله‌های کربن [20]، نانو ذرات سلولوز [21]، نانو کلی [22]، نانو سیلیسیوم کاربرد [23] به عنوان افزودنی در پژوهش‌های مختلف برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری هوشمند استفاده شده است. نتایج پژوهش Fonseca و همکاران نشان داد افزودن نانو لوله‌ی کربنی سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش زمان بازیابی در پلیمر هوشمند بر پایه پلی‌یورتان شده است [20]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد افزودن نانو ذرات سبب افزایش یا کاهش مدول اتلاف و ذخیره به صورت مشخص نمی‌شود [17,24]. یکی دیگر از راهکارهای افزایش نیروی بازیابی، اعمال تغییر شکل در دماهایی کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشد [19,25]. انصاری و همکاران با اعمال تغییر شکل در دماهای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای نشان دادند که در محدوده‌ای از دما نیروی بازیابی می‌تواند تا 100% افزایش یابد [26].

بررسی الزامات ساخت آمیزه‌های هوشمند و انتخاب مناسب مواد از موضوعات مورد بحث در این مقاله می‌باشد. در این تحقیق تأثیر دو روش اختلاط مذاب و روش حلال در ساخت آمیزه پلیمر حافظه‌دار بررسی شده است. بعلاوه از دو نوع پلی‌یورتان به عنوان فاز سفت در آمیزه پلیمری استفاده گردید. افزایش تنش بازیابی به واسطه استفاده از پلی‌یورتان با سفتی بیشتر از فرضیه‌های مورد آزمایش در این مقاله می‌باشد. در نهایت با انتخاب بهترین روش ساخت و مناسب‌ترین نوع پلی‌یورتان آمیزه حافظه‌دار ساخته شد و کرنش بازیابی و تنش بازیابی آن اندازه‌گیری شد.

2- مواد و آزمایش‌های تجربی

2-1- مواد

در این پژوهش دو نوع پلی‌یورتان ترموپلاستیک بر پایه

2-2- آزمایش‌های تجربی

2-2-1- آمیزه سازی و شکل‌دهی

در روش حلال ابتدا بشر حاوی حلال DMF بر روی هیتر مجهز به مگنت قرار داده شد تا دمای حلال در محدوده 60°C قرار بگیرد. سپس پلی‌یورتان در بازه زمانی 1 دقیقه به حلال اضافه شد تا غلظت محلول به $0/083 \text{ gr/mL}$ برسد. پس از سپری شدن زمانی در حدود 12 ساعت، پلی‌یورتان کاملاً در حلال حل شد. زمان حل شدن تابعی از اندازه بشر، اندازه مگنت، سرعت چرخش مگنت و دمای حلال می‌باشد. افزایش بیش از حد دمای حلال در طولانی مدت سبب سوختگی و تغییر رنگ پلی‌یورتان می‌گردد. در مرحله بعد پلی‌کاپرولاکتون به محلول اضافه شد. انحلال پلی‌کاپرولاکتون در مدت زمانی در حدود 20 دقیقه کامل شد. محلول آماده شده در ظرف شیشه‌ای ریخته شد و برای جداسازی حلال از پلیمر، محلول در آون خلاء گذاشته شد. دمای آون 65°C و فشار داخل آن 90 mbar تنظیم شد. با توجه به ارتفاع محلول، زمانی در حدود 12-18 ساعت نیاز است تا حلال به صورت کامل تبخیر شود. افزایش ارتفاع محلول و کاهش دمای آون سبب افزایش زمان مورد نیاز برای تبخیر کامل حلال می‌گردد. محلول با ارتفاع 8 mm به زمانی در حدود 18 ساعت نیاز دارد تا حلال آن تبخیر گردد.

2-2-2- آزمایش گرماسنجی روبشی تفاضلی¹

خواص حرارتی پلیمرها توسط دستگاه Netzsch DSC 200F3 مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل حرارتی به صورت غیر همدمای برای اندازه‌گیری T_g بر اساس استاندارد ASTM D 3418-99 به صورت رفت و برگشت انجام شد. نمونه‌ها به جرم 7 mg با آهنگ $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ در محدوده دمایی 70°C تا 250°C ، آزمایش شدند. قبل از انجام آزمایش برای حذف تاریخچه ترمومکانیکی، پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون به ترتیب تا دمای 200°C و 100°C گرم و سپس سرد شد.

2-2-3- آزمایش دینامیکی مکانیکی حرارتی²

مطالعه رفتار ترموویسکوالاستیک آمیزه‌ها با آزمایش DMTA بررسی شد و مدول ذخیره، مدول اتلاف و تانژانت دلتا به صورت توابعی از دما در بسامدهای مختلف محاسبه شد. تعیین بازه دمایی تحریک آمیزه از نتایج آزمایش DMTA می‌باشد. محدوده دمای آزمایش برای نمونه‌های تهیه شده با روش اختلاط مذاب 50°C تا 100°C ، بسامدها 0/5، 1، 10، 20 و 50 هرتز و

برای آمیزه سازی از دو روش اختلاط مذاب و روش حلال استفاده شده است. انتخاب نسبت وزنی پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون در آمیزه $\text{PU/PCL}=7/3$ می‌باشد [32]. در روش اختلاط مذاب از دستگاه مخلوط‌کن Brabender W-50 EHT استفاده شده است. دمای محفظه اختلاط‌گر برای پلی‌یورتان‌های LPR10793A و LPR210285E-3 به ترتیب 200°C و 220°C می‌باشد. زمان مورد نیاز برای رسیدن به آمیزه‌های همگن را می‌توان به وسیله تغییرات گشتاور دستگاه اختلاط‌گر بر حسب زمان تعیین نمود. پس از ریختن مواد داخل محفظه اختلاط‌گر، گشتاور دستگاه حدود 3 دقیقه بعد از شروع به کار ثابت شده که می‌توان نتیجه گرفت پلی‌یورتان به صورت کامل ذوب شده است. پس از ثابت شدن گشتاور دستگاه، پلی‌کاپرولاکتون به نسبت وزنی $\text{PU/PCL}=7/3$ به پلی‌یورتان افزوده شد. زمان اختلاط پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون 2 دقیقه می‌باشد. پس از آمیزه‌سازی برای شکل‌دهی آمیزه‌ها به شکل ورق از دستگاه پرس گرم استفاده شد. دستگاه پرس گرم مورد استفاده توانایی اعمال بیشینه دمای 250°C و فشار 90 bar را دارا می‌باشد. آمیزه‌ها در داخل قالب فلزی بین دو کفه پرس ریخته شد و برای جلوگیری از چسبندگی آمیزه به قالب از ورق تفلون در دو سمت قالب استفاده شد. محدوده دما، زمان و فشار پرس برای تولید نمونه‌ها به ترتیب عبارت است از 190°C - 245°C ، 7-1 min و 0-90 bar. علت انتخاب این محدوده دستیابی به بهترین دما، زمان و فشار پرس برای تولید نمونه‌های با کیفیت می‌باشد. چهار دمای 215°C ، 225°C ، 235°C و 245°C و هفت زمان پرس با فواصل یک دقیقه و دو فشار 50 bar و 90 bar برای آزمایش پرس گرم انتخاب شدند. دستگاه پرس گرم به همراه قالب در شکل 2 نشان داده شده است.



Fig. 2 Forming the PU/PCL blend with hot press set-up

شکل 2 دستگاه پرس گرم برای شکل‌دهی پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون

¹ Differential Scanning Calorimetry (DSC)

² Dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA)

می‌توان گفت تولیدی قطعه عاری از عیب از آمیزه پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون با فرآیند پرس گرم بسیار مشکل می‌باشد. افزایش احتمال آسیب پلیمر به واسطه‌ی دمای بالاتر و زمان طولانی‌تر فرایند مذاب نسبت به روش حلال، تبخیر رطوبت جذب شده پلیمر در فرایند پرس گرم و در نتیجه ایجاد تخلخل را می‌توان از دلایل مشکلات روش پرس گرم برشمرد. مطابق شکل 3-b کیفیت آمیزه به روش حلال به مراتب بهتر از روش اختلاط مذاب می‌باشد. بعلاوه اتلاف مواد در آمیزه‌سازی به روش حلال بسیار کمتر از روش اختلاط مذاب می‌باشد. از معایب آمیزه‌سازی به روش حلال می‌توان زمان زیاد فرایند و سمی بودن حلال را برشمرد.



(a)



(b)

Fig. 3 PU/PCL blends. a) blend after hot press process. b) blend after solution mixing process

شکل 3 آمیزه پلیمری پلی‌یورتان و پلی‌کاپرولاکتون. (a) تصویر آمیزه پس از فرایند پرس گرم. (b) آمیزه ساخته شده به روش حلال

3-2-2- نتایج آزمایش خواص حافظه‌داری

آهنگ تغییرات دما $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شده است. برای آزمایش DMTA از دستگاه Netzsch 242 C استفاده شد. ابعاد (عرض \times ضخامت \times طول) نمونه‌های PU(2102)/PCL و PU(107)/PCL ساخته شده به روش اختلاط مذاب به ترتیب برابر با $13 \times 1 \times 6 \text{ mm}$ و $15 \times 1 \times 5 \text{ mm}$ است. برای نمونه‌های ساخته شده به روش انحلال، محدوده دمای آزمایش 100°C تا 100°C ، بسامدها 0/5، 1، 10، 20 و 50 هرتز و آهنگ تغییرات دما $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شده است. ابعاد نمونه آزمایش (عرض \times ضخامت \times طول) برابر است با $10 \times 0/5 \times 4 \text{ mm}$. بارگذاری آزمایش به صورت کششی و نوسانی با دامنه‌ی 40 میکرومتر انجام شد. دستگاه توانایی اعمال 8 N نیروی استاتیکی در حالت فشار و کشش را دارا بوده بیشینه نیروی اعمالی دستگاه 16 N می‌باشد.

اثر حافظه‌داری به صورت کلی به دو حالت بازیابی شکل¹ در وضعیت آزاد و بازیابی تنش² در وضعیت مقید دسته‌بندی می‌شود. برای آزمایش بازیابی شکل و بازیابی تنش از یک مخزن آب با جداره شفاف و مجهز به کنترل کننده دما استفاده شد. در آزمایش بازیابی شکلی برای ثبت تغییر شکل پلیمر از دوربین میکروسکوپی با قابلیت بزرگنمایی 250 برابر استفاده شد. در آزمایش بازیابی تنش دو انتهای نمونه مقید و یک سمت آن به لودسل متصل است. با افزایش دما امکان ثبت جابجایی در آزمایش بازیابی شکلی و نیرو در آزمایش بازیابی تنش بر حسب دما وجود دارد. نمونه‌های مورد استفاده با روش حلال ساخته شد و ابعاد آن‌ها $50 \times 5 \times 0/5 \text{ mm}$ می‌باشد.

3- نتایج و بحث

3-1- نتایج آمیزه‌سازی بر کیفیت ظاهری

با تنظیم مشخصه‌های دمای دو فک، زمان و فشار پرس نمونه‌های مختلفی ساخته شد. 80% نمونه‌ها از کیفیت مطلوبی برخوردار نبودند و دچار سوختگی، ترک و حفره شده‌اند. برای رفع مشکلات ناشی از شکل‌دهی با پرس گرم، روش حلال برای ساخت آمیزه انتخاب شد. شکل 3 تصویر آمیزه ساخته شده به روش اختلاط مذاب و حلال را نشان می‌دهد. مطابق شکل 3-a سطح آمیزه پس از پرس گرم در بخش‌هایی دچار ترک است و

3-2-3- نتایج آزمایش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

شکل 4 نتایج آزمایش DSC پلی‌یورتان‌های LARIPUR 2102- و پلی‌کاپرولاکتون را نشان می‌دهد. مقایسه نتایج DSC نشان می‌دهد انرژی جذب شده

¹ Shape recovery

² Stress recovery

3-3- نتایج آزمایش دینامیکی مکانیکی حرارتی (DMTA)
 نتایج مدول ذخیره، مدول اتلاف و تانژانت دلتا آمیزه‌های PU(107)/PCL و PU(2102)/PCL تهیه شده به روش اختلاط مذاب در شکل 6 تا شکل 14 نشان داده شده است. مطابق شکل‌های 6 و 7 در بسامدهای بالای 10 Hz و زیر 1 Hz نتایج مدول ذخیره آمیزه‌ها بسیار به هم نزدیک بوده و به عبارتی مستقل از بسامد می‌باشد. همچنین در مورد آمیزه‌های PU(107)/PCL و PU(2102)/PCL به ترتیب در دماهای بالای 50°C و 25°C مقادیر مدول ذخیره هر دو نوع آمیزه برابر و به عبارتی اثر بسامد در مدول ذخیره حذف شده است. همچنین مدول ذخیره آمیزه PU(2102)/PCL نسبت به PU(107)/PCL به مراتب کمتر است و بیشینه مدول ذخیره آمیزه PU(107)/PCL در حدود دو برابر مدول ذخیره آمیزه PU(2102)/PCL می‌باشد. مطابق شکل 6 در محدوده دمایی 40°C تا 60°C کاهش ناگهانی در مقادیر مدول ذخیره مشاهده شده است. کاهش ناگهانی مدول ذخیره در محدوده دمایی 40°C تا 60°C را می‌توان به تغییر فاز صورت گرفته به واسطه واکنش گرماگیر ذوب پلی‌کاپرولاکتون در چرخه گرمایش آزمون DSC (شکل 4) نسبت داد. نتایج مدول اتلاف آمیزه‌های تهیه شده به روش اختلاط مذاب در شکل‌های 8 و 9 نشان می‌دهد با افزایش بسامد مدول اتلاف افزایش یافته و با کاهش دما میزان افزایش مدول اتلاف بیشتر شده است. برای آمیزه PU(107)/PCL و PU(2102)/PCL به ترتیب در دماهای بیشتر از 50°C و 85°C تغییرات بسامد در مدول اتلاف اثری ندارد. مکانیزم حافظه‌داری آمیزه PU/PCL بر اساس ذوب بلورهای پلی‌کاپرولاکتون در بستر پلی‌یورتان می‌باشد. در نتیجه‌ی ذوب پلی‌کاپرولاکتون، عبور از یک حالت الاستیک به فوق الاستیک اتفاق می‌افتد.

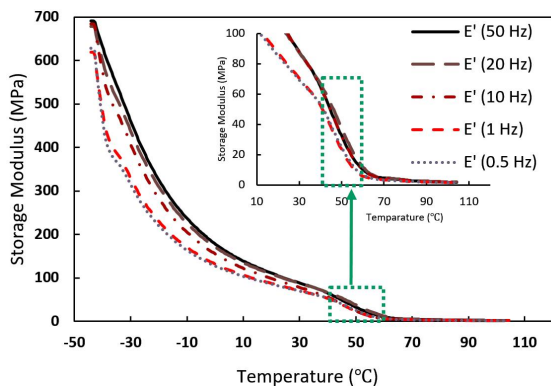


Fig. 6 The storage modulus of PU (2102)/PCL blend that prepared by melt mixing method

شکل 6 مدول ذخیره آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده به روش مذاب

توسط یک گرم پلیمر در محدوده دمایی 40°C تا 90°C برای پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌یورتان LARIPUR 2102 به ترتیب برابر است با برابر با 101/16 j/gr و 1/94 j/gr. در مورد پلی‌یورتان LARIPUR 107 در محدوده دمایی 40°C تا 90°C پیک جذب انرژی مشاهده نشد و تنها دو پیک در محدوده دمایی 110°C تا 250°C مشاهده شد. این مطلب بیانگر بلورینگی قابل‌توجه پلی‌کاپرولاکتون در برابر پلی‌یورتان است. بنابراین انتظار می‌رود با افزودن پلی‌کاپرولاکتون به پلی‌یورتان‌ها بلورینگی آمیزه افزایش یابد. نتایج آزمایش DSC آمیزه‌های PU(2102)/PCL و PU(107)/PCL در شکل 5 نشان داده شده است. در چرخه گرمایش، واکنشی گرماگیری در محدوده دمایی 30°C تا 70°C با دو قله در دماهای 48°C و 60°C اتفاق می‌افتد. با توجه به وجود پلی‌کاپرولاکتون در ساختار پلی‌یورتان، واکنش گرماگیر مرتبط با ذوب بلورهای پلی‌کاپرولاکتون می‌باشد.

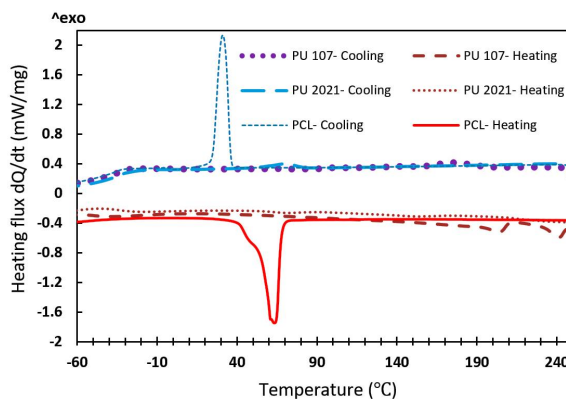


Fig. 4 DSC result of LARIPUR 2102 polyurethane, LARIPUR 107 polyurethane and polycaprolactone

شکل 4 آزمایش DSC پلی‌یورتان LARIPUR 2102، پلی‌یورتان LARIPUR 107 و پلی‌کاپرولاکتون

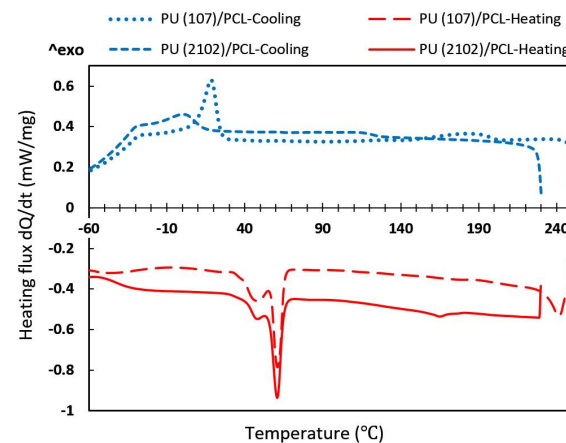


Fig. 5 DSC result of PU (107)/PCL and PU (2102)/PCL blends

شکل 5 آزمایش DSC آمیزه‌های PU(2102)/PCL و PU(107)/PCL

ظهور قله‌های بیشتر در نمودار تانژانت دلتای آمیزه‌ی PU(2102)/PCL، این آمیزه نسبت به PU(107)/PCL خاصیت حافظه‌داری بهتری را از خود نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش بسامد، مقادیر تانژانت اتلاف افزایش یافته و نمودار به دماهای بالاتر حرکت می‌کند؛ به عبارت دیگر T_g افزایش می‌یابد. در آمیزه PU(2102)/PCL با افزایش بسامد از 1 Hz به 50 Hz مقدار T_g در حدود 5°C افزایش یافته است.

در ادامه به منظور مقایسه خواص ترموویسکوالاستیک آمیزه‌های ساخته شده به روش اختلاط مذاب با روش حلال، آزمایش DMTA بر روی آمیزه‌های PU(2102)/PCL ساخته شده به روش حلال انجام شد. نتایج مدول ذخیره، مدول اتلاف و تانژانت دلتا آمیزه به ترتیب در شکل‌های 12 تا 14 نشان داده شده است. شکل‌های 15 و 16 به ترتیب مقایسه مدول ذخیره و اتلاف آمیزه‌ها در محدوده دمایی -40°C تا 100°C و بسامدهای 50Hz و 0/5 Hz را نشان می‌دهد.

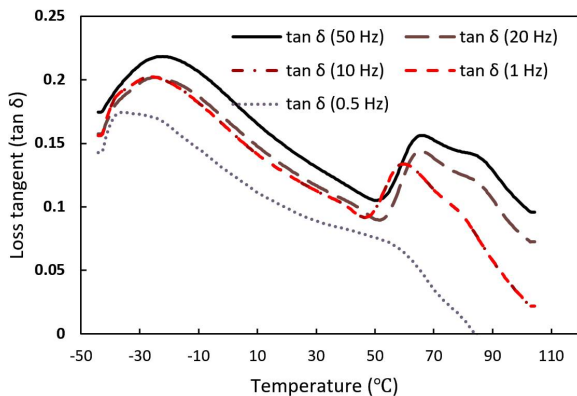


Fig. 10 The loss tangent of PU (2102)/PCL blend that prepared by melt mixing method

شکل 10 تانژانت اتلاف آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده به روش مذاب

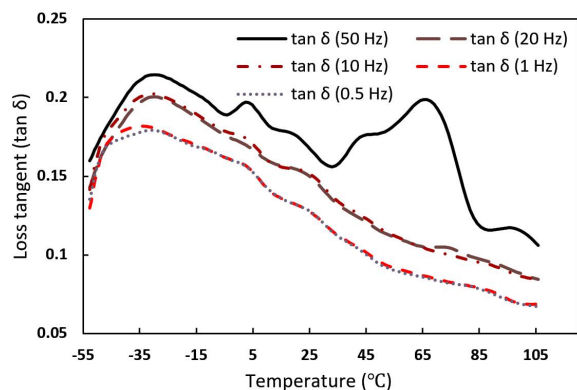


Fig. 11 The loss tangent of PU (107)/PCL blend that prepared by melt mixing method

شکل 11 تانژانت اتلاف آمیزه PU(107)/PCL ساخته شده به روش مذاب

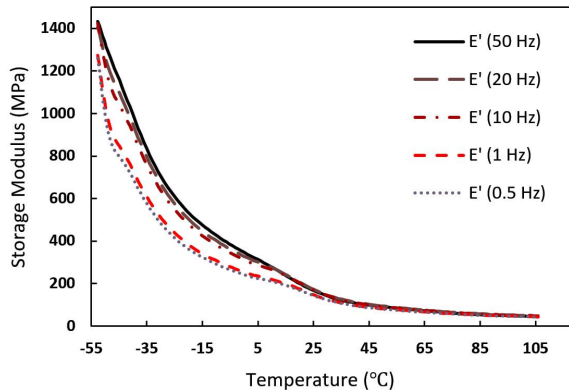


Fig. 7 The storage modulus of PU (107)/PCL blend that prepared by melt mixing method

شکل 7 مدول ذخیره آمیزه PU(107)/PCL ساخته شده به روش مذاب

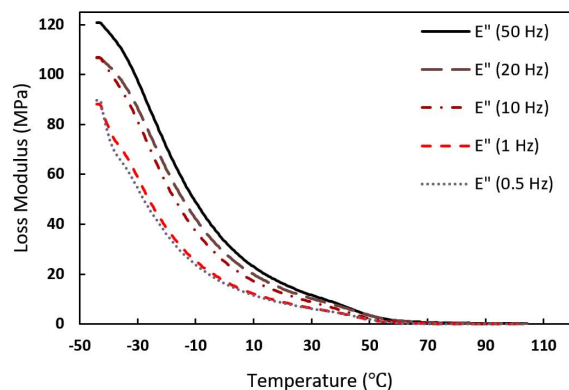


Fig. 8 The loss modulus of PU (2102)/PCL blend that prepared by melt mixing method

شکل 8 مدول اتلاف آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده به روش مذاب

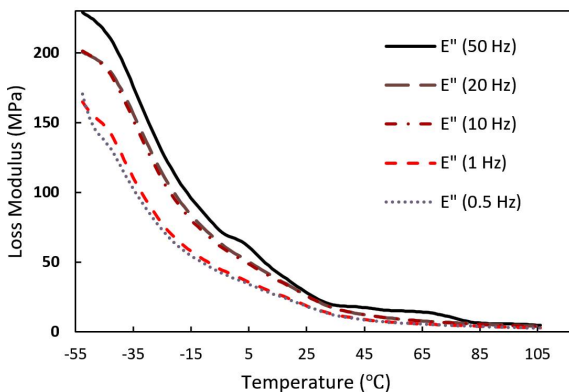


Fig. 9 The storage modulus of PU (107)/PCL blend that prepared by melt mixing method

شکل 9 مدول اتلاف آمیزه PU(107)/PCL ساخته شده به روش مذاب

بنابراین بررسی T_g به منظور مطالعه خاصیت حافظه‌داری از اهمیت بالایی برخوردار است. وجود قله در نمودارهای تانژانت اتلاف آمیزه‌های تهیه شده به روش اختلاط در شکل‌های 10 و 11 متناظر با T_g می‌باشد. مطابق شکل‌های 10 و 11 با توجه به

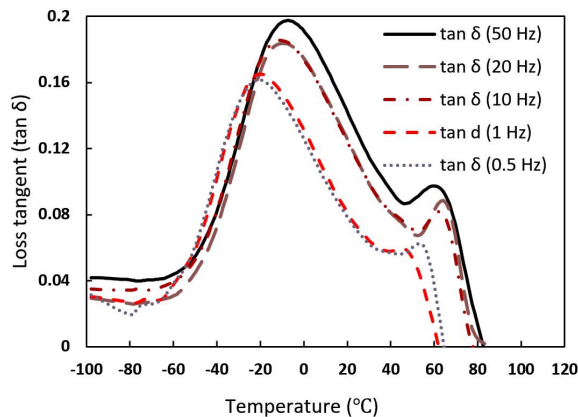


Fig. 14 The loss tangent of PU (2102)/PCL blend that prepared by solution mixing method

شکل 14 تانژانت اتلاف آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده با روش حلال

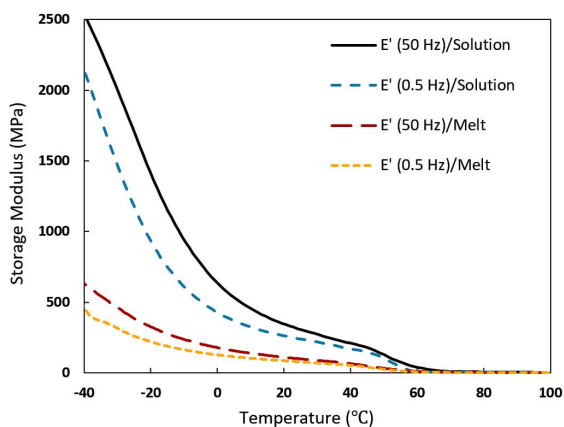


Fig. 15 The storage modulus comparison the PU (2102) /PCL prepared by melt mixing and solution method at frequencies of 50 Hz and 0.5 Hz

شکل 15 مقایسه مدول ذخیره آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده به روش حلال و اختلاط مذاب در بسامدهای 50 Hz و 0/5

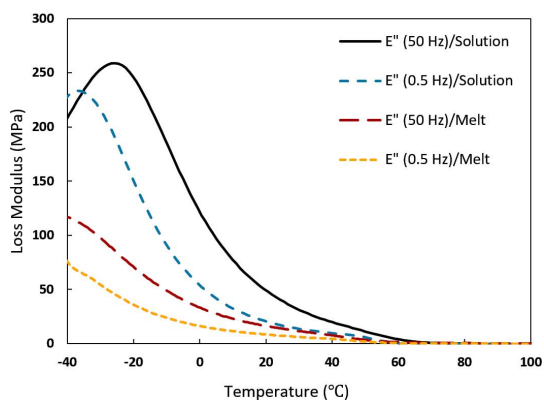


Fig. 16 The loss modulus comparison the PU (2102) /PCL prepared by melt mixing and solution method at frequencies of 50 Hz and 0.5 Hz

شکل 16 مقایسه مدول اتلاف آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده به روش حلال و اختلاط مذاب در بسامدهای 50 Hz و 0/5

بر مبنای نتایج فوق می‌توان بیان کرد که آمیزه‌های ساخته

نتایج نشان دهنده آن است که رفتار کلی نمودارهای مدول ذخیره، مدول اتلاف و تانژانت دلتا آمیزه‌های ساخته شده به روش حلال و روش مذاب یکسان می‌باشد. با مقایسه مدول ذخیره آمیزه PU(2102)/PCL در شکل‌های 6 و 12 می‌توان دید که مقادیر مدول ذخیره و اتلاف آمیزه ساخته شده به روش حلال به مراتب بیشتر از آمیزه ساخته شده با روش مذاب می‌باشد. همچنین به صورت یک قاعده کلی می‌توان مشاهده کرد که نتایج آزمایش DMTA آمیزه ساخته شده به روش حلال نسبت به روش مذاب از ناهماری‌های کمتری برخوردار بوده که نشان‌دهنده تغییرات پیوسته خواص ویسکوالاستیک می‌باشد. از جمله دلایل اختلاف نتایج و تغییرات نوسانی خواص ویسکوالاستیک آمیزه‌های ساخته شده به دو روش مذاب و حلال را می‌توان توزیع همگن پلی‌کاپرولاکتون در بستر پلی‌یورتان در روش حلال نسبت به روش مذاب و نیز آسیب دیدن پلی‌کاپرولاکتون به واسطه دمای بالای فرایند مذاب را برشمرد.

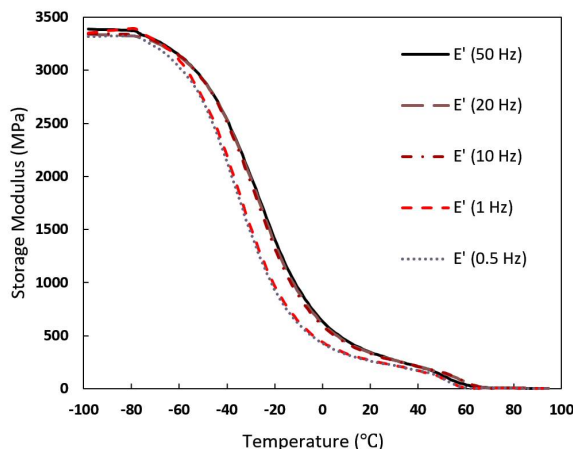


Fig. 12 The storage modulus of PU (2102)/PCL blend that prepared by solution mixing method

شکل 12 مدول ذخیره آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده با روش حلال

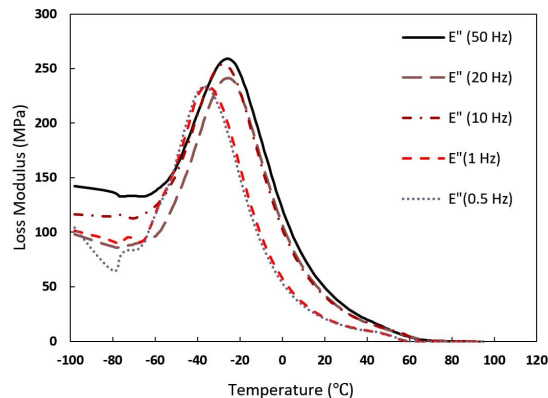


Fig. 13 The loss modulus of PU (2102)/PCL blend that prepared by solution mixing method

شکل 13 مدول اتلاف آمیزه PU(2102)/PCL ساخته شده با روش حلال

آهنگ بازیابی تنش بدست می‌آید. اهمیت اعمال پیش‌کرنش در دماهایی کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای شدن (60°C) از آن جهت است که می‌توان دماهای شروع بازیابی را کاهش داد.

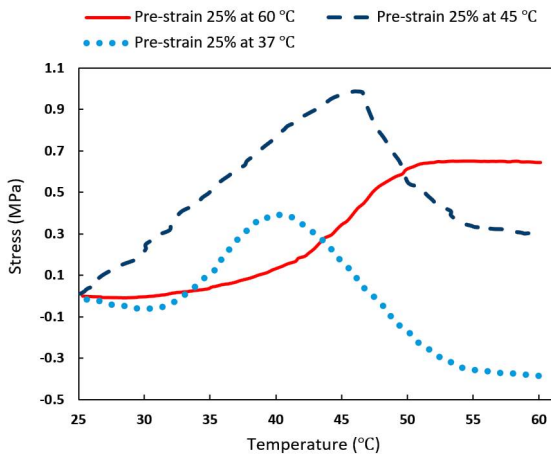


Fig. 18 Stress recovery of the SMP at pre-stretch temperature of 60°C , 45°C and 37°C with 25% pre-stretch

شکل 18 بازیابی تنش آمیزه هوشمند در دماهای پیش‌کرنش 60°C ، 45°C و 37°C با پیش‌کرنش 25%

کاهش دمای بازیابی پلیمرهای حافظه‌دار برای کاربردهای پزشکی مطلوب می‌باشد. کمترین دمای شروع بازیابی تنش متعلق به نمونه‌ی با پیش‌کرنش اعمالی در دمای 45°C و برابر با 25°C می‌باشد.

3-5- ساخت و بررسی بازیابی شکلی استنت

برای ساخت استنت از روش حلال استفاده شده است. ابتدا با تبخیر حلال موجود در آمیزه، غلظت محلول به حدود $0/11 \text{ gr/mL}$ رسانده می‌شود. قبل از شکل‌دهی، ظرف حاوی محلول در آون خلا با فشار $0/09 \text{ bar}$ به مدت 5 دقیقه قرار داده شد تا کلیه بخارات آن خارج شود. وجود بخار در مراحل بعدی سبب بوجود آمدن حفره در داخل قطعات می‌گردد. سپس از یک مفتول با قطر 4 mm به عنوان قالب استفاده شد. محلول را اطراف مفتول نشانده و سپس مفتول داخل محفظه‌ای با دمای 100°C قرار داده شد تا حلال تبخیر شود. پس از زمانی در حدود 20 دقیقه که آمیزه روی مفتول به صورت ژله‌ای در آمد عمل آغشته‌سازی مجدد تکرار شد. با کنترل دما، زمان، غلظت و تعداد دفعات تکرار می‌توانیم یک استوانه پلیمری را بر روی مفتول شکل داد. در آخرین مرحله مفتول داخل آون خلاء با دمای 65°C و فشار $0/09 \text{ bar}$ در حدود 12 ساعت قرار داده شد. با برش استوانه با طول گام 2 mm استنت ساخته شد. در

شده با روش حلال خواص ترموپلیاستیک بهتر و در نتیجه خواص حافظه‌داری بهتری دارند. بنابراین در ادامه پژوهش روش حلال جایگزین روش مذاب برای ساخت استنت شده است.

3-4- اثر حافظه‌داری

شکل 17 بازیابی شکلی آمیزه حافظه‌دار را نشان می‌دهد. مطابق شکل 17 در دمای 40°C آمیزه شروع به بازیابی پیش‌کرنش کرده و با افزایش دما روند بازیابی تا حدود دمای 55°C ادامه دارد. بیشترین آهنگ بازیابی کرنش متعلق به دمای 48°C و برابر با $1/95\%$ می‌باشد. اعمال پیش‌کرنش در پلیمر معمولاً در دمایی بالاتر از دمای T_g انجام می‌شود. در این پژوهش دو دمای 45°C و 37°C به عنوان دماهای اعمال پیش‌کرنش انتخاب شد و تنش بازیابی آمیزه با تنش بازیابی در حالتی که دمای اعمال کرنش 60°C می‌باشد مقایسه شد. شکل 18 نتایج تنش بازیابی آمیزه حافظه‌دار را بر حسب دما نشان می‌دهد. همان گونه که شکل 18 نشان می‌دهد، دمای اعمال پیش‌کرنش تأثیر بسیار زیادی در نوع تابع بازیابی تنش دارد. بیشینه‌ی تنش بازیابی برای پیش‌کرنش‌های اعمالی در دماهای 60°C ، 45°C و 37°C به ترتیب برابر است با $0/98 \text{ MPa}$ ، $0/65 \text{ MPa}$ و $0/4 \text{ MPa}$ تابع تنش بازیابی برای نمونه‌ی با پیش‌کرنش اعمالی در دمای 60°C به صورت تابع سیگموئید می‌باشد در حالی که برای نمونه‌های با پیش‌کرنش اعمالی در دماهای 45°C و 37°C تابع تنش بازیابی به شکل قله می‌باشد. بیشینه‌ی تنش بازیابی برای نمونه‌های با پیش‌کرنش اعمالی در دماهای 60°C ، 45°C و 37°C به ترتیب در دماهای 50°C ، $45/5^{\circ}\text{C}$ و $40/5^{\circ}\text{C}$ محقق شده است.

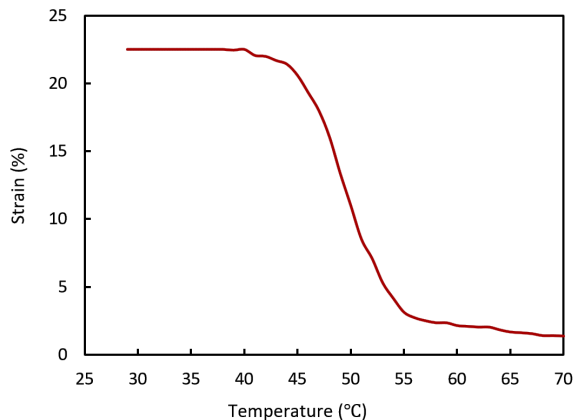


Fig. 17 Shape recovery of SMP with 25% pre-stretch

شکل 17 بازیابی شکلی آمیزه هوشمند با پیش‌کرنش 25%

مطابق شکل 18، با اعمال پیش‌کرنش در دمای 45°C بیشترین

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تأثیر فرایند ساخت و نوع فاز سفت به منظور دستیابی به آمیزه هوشمند مناسب بررسی شد. خلاصه نتایج این پژوهش بدین شرح است:

(الف) انتظار می‌رفت با افزایش سفتی پلی‌یورتان بتوان نیروی بازبایی را افزایش داد اما آمیزه‌ی ساخته شده با پلی‌یورتان LARIPUR 107-93A خواص حافظه‌شکلی مطلوبی را از خود نشان نداد. دو نوع پلی‌یورتان ساختار یکسانی داشته‌اند و تمامی جزئیات فرایند برای هر دو یکسان بود و تنها سفتی آن‌ها تفاوت داشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمی‌توان با ترکیب درصد ثابت مواد و افزایش سفتی فاز الاستیک بتوان خواص حافظه‌شکلی بهتری را نتیجه گرفت.

(ب) عموماً آمیزه‌های ساخته شده با روش اختلاط مذاب، رفتار ویسکوالاستیک پایداری را از خود نشان ندادند در حالی که رفتار ویسکوالاستیک آمیزه‌های ساخته شده با روش حلال پایدار بود. بعلاوه رفتار مدول ذخیره و مدول اتلاف با تغییرات بسامد و دما یکنواخت بوده است.

(ج) آمیزه‌های ساخته شده با روش حلال با وجود زمان طولانی تولید، مدول ذخیره و مدول اتلاف بیشتری دارند و عیوبی مانند ترک و توزیع ناهمگن پلی‌کاپرولاکتون در آن‌ها وجود ندارد.

(د) با انتخاب مناسب دما در چرخه اول بارگذاری می‌توان تابع رفتاری تنش بازبایی را از حالت سیگموئید به حالت قله‌ای تغییر داد. در نتیجه می‌توان شاخص‌هایی مانند بیشینه‌ی تنش بازبایی، آهنگ بازبایی تنش و دمای مرتبط با بیشینه‌ی تنش را در یک محدوده قابل توجه کنترل کرد.

این نتایج به توسعه استنت‌های پلیمری هوشمند کمک می‌کند. کاهش دمای تحریک و افزایش تنش بازبایی از جمله چالش‌های پلیمرهای هوشمند می‌باشد که برای رفع این چالش‌ها نیاز به پژوهش‌های بیشتر وجود دارد.

5- مراجع

- [1] A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, and R. Langer, Light-induced shape-memory polymers, *Nature*, Vol. 434, No. 7035, pp. 879–882, 2005.
- [2] V. Srivastava, S. A. Chester, and L. Anand, Thermally actuated shape-memory polymers: Experiments, theory, and numerical simulations, *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 58, No. 8, pp. 1100–1124, 2010.
- [3] X. J. Han et al., PH-induced shape-memory

مرحله جداسازی استنت از قالب به واسطه سفتی بالای پلی‌کاپرولاکتون و نرم بودن پلی‌یورتان اعمال تغییر شکل در دمای محیط سبب ایجاد تغییر شکل‌های پایدار در استنت شد. برای حذف این تغییر دمای استنت تا 90°C افزایش داده شد. شکل 19 استنت PU/PCL (70/30) ساخته شده با روش حلال را نشان می‌دهد. در ادامه رفتار حافظه‌شکلی استنت ساخته شده بررسی شد. شکل 20 مراحل تحریک استنت پلیمری هوشمند را در دمای 60°C نشان می‌دهد. پس از انداختن استنت داخل آب، با گذشت زمانی کمتر از 0/5 ثانیه، استنت از حالت تغییر شکل یافته به حالت اصلی خود تغییر وضعیت داد.

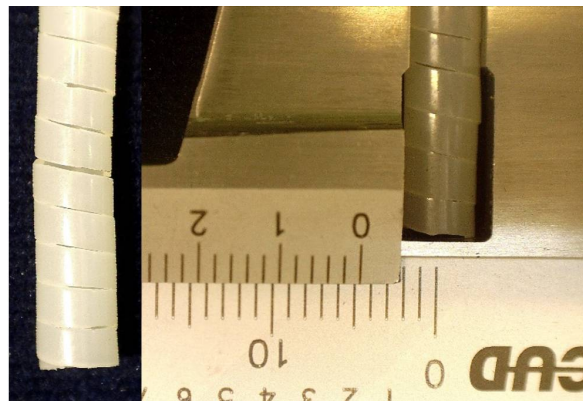


Fig. 19 PU (2102)/PCL (70/30) polymeric stent prepared by solution mixing method

شکل 19 استنت پلیمری PU(2102)/PCL (70/30) ساخته شده با روش حلال

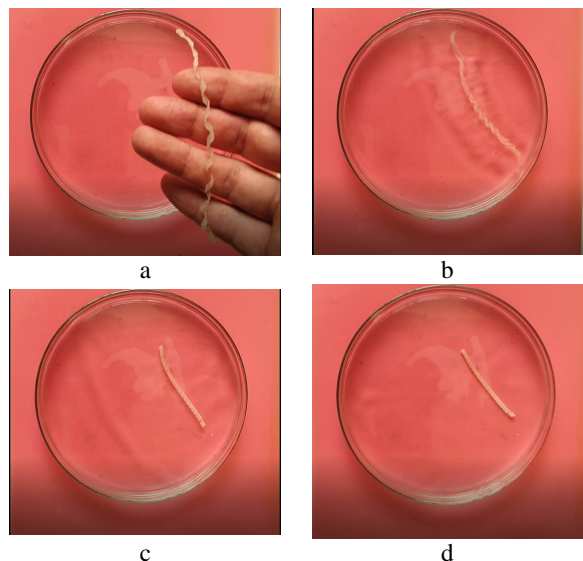


Fig. 20 Stimulate the shape memory stent at 60°C during 0.5 seconds. a) The deformed shape after unloading step. b-c) The stent stimulation steps

شکل 20 تحریک استنت حافظه‌دار در دمای 60°C در زمان 0/5 ثانیه. (a) حالت تغییر شکل یافته پس از مرحله سرمایش. (b-c) مراحل تحریک استنت

- [16] Lagoudas D.C., *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*, pp. 2-3, Springer, 2008.
- [17] K. Gall, M. Mikulas, N. A. Munshi, F. Beavers, and M. Tupper, Carbon fiber reinforced shape memory polymer composites, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, Vol. 11, No. 11, pp. 877–886, 2000.
- [18] A. Schiavone, C. Abunassar, S. Hossainy, and L. G. Zhao, Computational analysis of mechanical stress-strain interaction of a bioresorbable scaffold with blood vessel, *J. Biomech.*, Vol. 49, No. 13, pp. 2677–2683, 2016.
- [19] J. S. Arrieta, J. Diani, and P. Gilormini, Experimental and modelling studies of the shape memory properties of amorphous polymer network composites, *Smart Mater. Struct.*, Vol. 23, No. 9, pp. 095009, 2014.
- [20] M. a. Fonseca, B. Abreu, F. a. M. M. Gonçalves, a. G. M. Ferreira, R. a. S. Moreira, and M. S. a. Oliveira, Shape memory polyurethanes reinforced with carbon nanotubes, *Compos. Struct.*, Vol. 99, pp. 105-111, 2012.
- [21] H. Luo, J. Hu, and Y. Zhu, Tunable shape recovery of polymeric nano-composites,” *Mater. Lett.*, Vol. 65, No. 23–24, pp. 3583–3585, 2011.
- [22] F. Cao and S. C. Jana, Nanoclay-tethered shape memory polyurethane nanocomposites, *Polymer (Guildf)*, Vol. 48, No. 13, pp. 3790–3800, 2007.
- [23] K. G. Yiping Liu Martin L. Dunn, Patrick McCluskey, Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites, *Mechanics of Materials*, Vol. 36, No. 10, pp. 929-940 2003.
- [24] S. Gu, B. Yan, L. Liu, and J. Ren, Carbon nanotube-polyurethane shape memory nanocomposites with low trigger temperature, *Eur. Polym. J.*, Vol. 49, No. 12, pp. 3867–3877, 2013.
- [25] K. Gall, C. M. Yakacki, Y. Liu, R. Shandas, N. Willett, and K. S. Anseth, Thermomechanics of the shape memory effect in polymers for biomedical applications, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 73, no. 3, pp. 339–348, 2005.
- [26] Mehdi Ansari, Mohammad Golzar, Mostafa Baghani, Masoud Soleimani, Shape memory characterization of poly(ϵ -caprolactone) (PCL)/polyurethane (PU) in combined torsion-tension loading with potential applications in cardiovascular stent, *Polym. Test.*, vol. 68, pp. 424–432, 2018.
- [27] *Polyurethane physical propertie: LPR210285E and LPR10793A*, Accessed on 2 January 2018; <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [28] L. Yildirimer and A. M. Seifalian, Sterilization-Induced Changes in Surface Topography of Biodegradable POSS-PCLU and the Cellular Response of Human Dermal Fibroblasts., *Tissue Eng.* polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 33, No. 12, pp. 1055–1060, 2012.
- [4] F. Liang, R. Sivilli, J. Gou, Y. Xu, and B. Mabbott, Electrical actuation and shape recovery control of shape-memory polymer nanocomposites, *Int. J. Smart Nano Mater.*, Vol. 4, No. 3, pp. 167–178, 2013.
- [5] R. Mohr, K. Kratz, T. Weigel, M. Lucka-Gabor, M. Moneke, and A. Lendlein, Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Vol. 103, No. 10, pp. 3540–3545, 2006.
- [6] L. Yahia, Shape Memory Polymers for Biomedical Applications, *Shape Mem. Polym. Biomed. Appl.*, pp. 1–310, 2015.
- [7] M. Zarek, M. Layani, I. Cooperstein, E. Sachyani, D. Cohn, and S. Magdassi, 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices, *Adv Mater*, Vol. 28, No. 22, pp. 4449–4454, 2016.
- [8] H. Luo et al., Temperature sensing of conductive shape memory polymer composites, *Mater. Lett.*, Vol. 140, pp. 71–74, 2015.
- [9] M. Ahmad, J. Luo, and M. Mirafteb, Feasibility study of polyurethane shape-memory polymer actuators for pressure bandage application, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 13, No. 1, 2012.
- [10] T. Xie, Recent Advances in Polymer Shape Memory, *Polymer (Guildf)*, Vol. 52, No. 22, pp. 4985–5000, 2011.
- [11] Q.-Q. N. Hairong Chen, Hong Xia, Yiping Qiu, Zhenzhen Xu, Smart composites of piezoelectric particles and shape memory polymers for actuation and nanopositioning, *Compos. Sci. Technol*, 2018.
- [12] Q. Wang, G. Fang, Y. Zhao, G. Wang, and T. Cai, Computational and experimental investigation into mechanical performances of Poly-L-Lactide Acid (PLLA) coronary stents, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, Vol. 65, pp. 415–427, 2017.
- [13] M.-C. Chen et al., “The characteristics and in vivo suppression of neointimal formation with sirolimus-eluting polymeric stents.,” *Biomaterials*, vol. 30, no. 1, pp. 79–88, Jan. 2009.
- [14] D. Zhang, O. J. George, K. M. Petersen, A. C. Jimenez-Vergara, M. S. Hahn, and M. A. Grunlan, A bioactive ‘self-fitting’ shape memory polymer scaffold with potential to treat cranio-maxillo facial bone defects, *Acta Biomater.*, Vol. 10, No. 11, pp. 4597–4605, 2014.
- [15] R. M. Baker, L. F. Tseng, M. T. Iannolo, M. E. Oest, and J. H. Henderson, Self-deploying shape memory polymer scaffolds for grafting and stabilizing complex bone defects: A mouse femoral segmental defect study, *Biomaterials*, Vol. 76, pp. 388–398, 2016.

- combined with rat olfactory bulb-derived glial cells and adipose-derived mesenchymal stromal cells for neural regenerative medicine applications *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 52, pp. 163–170, 2015.
- [32] S. H. Ajili, N. G. Ebrahimi, and M. Soleimani, Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants, *Acta Biomater.*, Vol. 5, No. 5, pp. 1519–30, 2009.
- Part C. Methods*, Vol. 21, No. 6, pp. 614–30, 2015.
- [29] *Polycaprolactone physical propertie: 704105*, Accessed on 2 January 2018; <http://www.sigmaldrich.com>.
- [30] C. Bordes et al., Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process, *Int. J. Pharm.*, Vol. 383, No. 1–2, pp. 236–243, 2010.
- [31] J. Grzesiak, K. Marycz, D. Szarek, P. Bednarz, and J. Laska, Polyurethane/polylactide-based biomaterials