



بررسی رفتار ترمومکانیکی رویه‌های پلیمری حافظه‌دار

حسین اشرفی^۱، محسن خلدی^۲

^۱. استادیار گروه مکانیک جامدات و طراحی کاربردی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کاشان

^۲. دانشجوی کارشناسی ارشد طراحی کاربردی، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کاشان

چکیده

مواد حافظه‌دار دسته‌ای از مواد هستند که در سالیان اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. علت مورد توجه قرار گرفتن این مواد توانایی آن‌ها در ذخیره کردن موقتی تغییر شکل‌های اعمال شده بر روی آن‌ها می‌باشد. خاصیت مذکور در پلیمرها، فلزات و سرامیک‌ها یافت می‌شود. موضوع مورد بحث این پروژه، متمرکز بر رویه‌های پلیمری حافظه‌دار (Shape Memory Polymers) SMP، تاثیرات دما و تنش و زمان بر آن‌ها می‌باشد. در این تحقیق، رویه‌های پلیمری حافظه‌دار ابتدا تحت تنش تک محوره قرار گرفته و رفتار آن‌ها در طول زمان اعمال تنش و بازگرمایش ثبت شده و با مدل‌های ساختاری، مورد مقایسه قرار گرفته‌اند.

واژه‌های کلیدی: پلیمرهای حافظه‌دار؛ تنش؛ کرنش؛ ریکاوری؛ دمای شیشه‌ای شدن؛ فاز فعال؛ فاز ثابت.

مقدمه

SMP ها می توانند تغییر شکل هایی که در دماهای بالا به آن ها اعمال شده است را پس از سرد شدن حفظ نمایند. و در صورتی که تمایل داشته باشیم می توانیم با گرم کردن مجدد، آن ها را به شکل اولیه بازگردانیم. [۱] از جمله مزایای SMP ها که باعث گردیده این مواد مورد توجه دانشمندان و صنعت گران قرار بگیرند عبارتند از: ساخت ارزان، دامنه تحمل آسیب بالا، قابلیت تحمل کرنش های بالا (تا حدود ۱۰۰٪) و نیاز به تنش های نسبتاً پایین برای ایجاد تغییر شکل در آن ها [۲]

بسیاری از پلیمرها تا حدودی رفتار مواد حافظه دار را از خود نشان می دهند اما SMP ها در میان پلیمرهای متداول به دلیل قابلیت برگشت دادن حدود ۱۰۰٪ تغییر شکل اعمال شده، برجسته هستند. [۳] از کاربرد های SMP ها می توان به استفاده در لوله های گرم چروک پذیر، وسایل خود تنظیم شونده و خودتعمیر شونده و ریسمان های مخصوص اشاره نمود. همچنین در سال های اخیر تلاش هایی جهت به کارگیری SMP ها در تجهیزات بیومکانیکی صورت گرفته است. [۱]

عملکرد SMP های حرارتی به ترکیب همزمان چند عامل، وابسته است: برهم کنش ساختاری پلیمر، مورفولوژی (به عنوان مثال تراکم پیوندهای ملکولی و طول زنجیره ها)، شرایط برنامه ریزی و شرایط استقرار جسم. [۳]

خواص مکانیکی مواد پلیمری شدیداً به دما وابسته می باشند، به عنوان مثال، یک پلیمر آمورف که در دمای اتاق، تقریباً سفت و غیر قابل انعطاف است، می تواند در دماهای بالاتر نرم بوده و رفتار لاستیک مانند از خود نشان دهد. دمای گذار از سفتی بالا به نرمی را دمای گذار شیشه ای می نامند و با T_g نمایش می دهند [۱]. به دماهای بالاتر از این دما اصطلاحاً ناحیه لاستیکی و به دماهای پایین تر، اصطلاحاً ناحیه شیشه ای می گویند. همچنین برای نشان دادن میزان توانایی SMP ها در ذخیره سازی و رها سازی تغییر شکل ایجاد شده در آن ها، از پارامترهای مدول ذخیره سازی^۱ و مدول رهاسازی^۲ استفاده می گردد.

شکل (۱) نشان دهنده تغییرات مدول ذخیره سازی و مدول رهاسازی نسبت به تغییرات دمای مطلق برای یک پلیمر حافظه دار حین سرد کردن و گرم کردن می باشد. در این شکل پارامتر دیگری به نام $\tan \delta$ تعریف شده است که به فاکتور میرایی^۳ معروف است و نشان دهنده نسبت مدول رهاسازی به مدول ذخیره سازی می باشد.

¹ storage modulus

² loss modulus

³ damping factor

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

همانگونه که در شکل (۱) مشخص است مدول ذخیره سازی و مدول رها سازی با افزایش دما کاهش می‌یابند و این بیانگر آن است که در دماهای بالای T_g ، راحت تر می‌توان به جسم تغییر شکل اعمال کرد و همچنین تغییر شکل ایجاد شده راحت تر محو می‌شود.

در اطراف دمای T_g مدول ذخیره سازی و مدول رها سازی به یکدیگر نزدیک می‌شوند و این سبب می‌شود تا فاکتور میرایی در این ناحیه به حداکثر مقدار خود برسد.

Diani و همکاران تحلیلی دینامیکی جهت بررسی رفتار ویسکوالاستیک SMP ها براساس تئوری ویسکوالاستیسیته خطی و وابستگی به زمان و دمای آن‌ها بر روی پلیمر اپوکسی $12DA3$ انجام دادند. که آزمایش تجربی آن‌ها به نمودار شکل (۲) منجر گردید: [۴]

همانگونه که مشاهده می‌گردد، این شکل به خوبی با شکل (۱) مطابقت دارد. همچنین آن‌ها به بررسی ریکاوری با نرخ‌های مختلف تغییر دما برای قطعه تحت پیچش پرداختند که نتایج حاصل از آن در شکل (۳) نمایش داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که هرچه نرخ افزایش دما کمتر باشد، قطعه می‌تواند در دماهای پایین‌تری ریکاوری شود.

Tobushi و همکاران به بررسی مدل ساختاری ترمومکانیکی SMP ها پرداختند. آن‌ها به منظور توصیف خواص ترمومکانیکی SPM ها به تحصیل یک رابطه غیر خطی به وسیله اصلاح مدل ساختاری خطی پرداختند که با این رابطه توانستند دقت پیش بینی رفتار ترمومکانیکی SMP ها را در تغییر شکل‌های بزرگ افزایش دهند چراکه با وجود ریکاوری تغییر شکل‌های بزرگ به وسیله گرم کردن، اما رابطه خطی برگرفته شده از معادله ویسکوالاستیک سه پارامتری خطی توان تبیین این موضوع را نداشت [۵].

دامنه کاربرد SMP ها به مواد کامپوزیتی نیز کشیده شده است که در این زمینه نیز کشیده شده است. Meng و همکاران، تحقیقات جامعی به منظور گردآوری منابع تحقیقات در این زمینه و بررسی رفتار و خواص این مواد انجام داده‌اند [۶]. همچنین Ohki و همکاران بر روی رفتار مکانیکی و حافظه کامپوزیت‌هایی با پایه پلی‌اورتان تقویت شده با الیاف شیشه و رابطه استحکام آن با الیاف مذکور و همچنین مقدار بهینه جزء جرمی الیاف شیشه در کامپوزیت تولید شده، مطالعاتی انجام دادند [۷].

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به بررسی رفتار مدل ساختاری اپوکسی ترموست تجاری DP5.1 و مقایسه آن با نتایج تجربی پرداخته شده است.

به طور کلی برای تغییر شکل های الاستیک در یک پلیمر دو نوع مکانیزم وجود دارد: حرکات ترکیبی انتروپیک و حرکات غیر ترکیبی متناظر با تغییرات انرژی داخلی.

اصطلاح های نواحی شیشه ای و لاستیکی معمولاً برای نشان دادن محدوده دمایی مواد (بالا تر یا پایین تر بودن از دمای T_g) به کار می روند. در شکل (۴) یک نمونه سه بعدی از یک SMP به صورت شماتیک در یک دمای دلخواه نشان داده شده است. در این شکل برای ماده دو نوع فاز فرض شده است: "فاز فعال" و "فاز ثابت" که فاز فعال با رنگ روشن و فاز ثابت با رنگ تیره نشان داده شده است. فاز ثابت (فاز سخت) از پیوند های C-C ثابت تشکیل شده است که این نکته بر این قضیه دلالت می کند که ملکول های پلیمر هیچگونه حرکت قابل ملاحظه ای نداشته و تنها حرکات ارتجاعی و چرخش های کوچک انجام می دهند و تغییر شکل هایی که در دما های بالا رخ داده اند در دما های پایین قفل بوده و ذخیره می گردند. در ناحیه شیشه ای، فاز ثابت، فاز غالب می باشد.

در مقابل، فاز فعال (فاز نرم) قطعه وجود دارد که شامل پیوند های فعال C-C می باشد که پتانسیل انجام حرکات آزادانه را در ناحیه لاستیک دارا می باشند که با کاهش دما، رفته رفته این حرکات محدود می گردند که این شرایط در دماهای زیر T_g پایدار می ماند. طی مرحله سرمایش، ماده رفته رفته به حالت ثابت در می آید. در مدل سه بعدی جزء ثابت (جزء حجمی فاز ثابت) و جزء فعال (جزء حجمی فاز فعال) از روابط زیر استخراج می گردند:

$$\phi_f = \frac{V_{frz}}{V}, \quad \phi_a = \frac{V_{act}}{V}, \quad \phi_f + \phi_a = 1 \quad (1)$$

که در این رابطه V عبارتست از حجم کل، V_{frz} برابر است با حجم فاز ثابت و V_{act} برابر است با حجم فاز فعال. در این پروژه تانسور کرنش ϵ و دما T به عنوان متغیر در نظر گرفته می شوند. همچنین جزء ثابت ϕ_f را به عنوان یک ناحیه فیزیکی داخلی قابل تغییر وابسته به دمای گذار در نظر می گیریم. از معادله (۱) داریم:

$\phi_a = 1 - \phi_f$ همچنین در صورت پایین بودن نرخ افزایش یا کاهش دما می توانیم ϕ_f و V_{frz} را فقط وابسته به زمان در نظر بگیریم:

$$\phi_f = \phi_f(T), \quad V_{frz} = V_{frz}(T) \quad (2)$$

با توجه به رابطه (۲) در دماهای معین تغییرات انتروپیک ایجاد شده می توانند پس از بار برداری به صورت موقتی در ماده ذخیره شوند؛ اگر ماده در دمای بالا دچار کرنش گردد $\phi_f(T)$ این مقدار کرنش ذخیره شده را به صورت تابعی از دما ذخیره می کند.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

در مدل سه بعدی اگر ماده تحت تانسور تنش σ قرار بگیرد، این تنش باعث ایجاد تانسور کرنش ε خواهد گردید. در معادله (۳) تنش کلی به صورت σ در نظر گرفته شده است، اگرچه ماده از دو فاز غیر همگن تشکیل شده است، اما فرض بنیادین بر این است که تنش متناظر با این دو فاز برابر است با σ .

$$\sigma = \phi_f \sigma_f + (1 - \phi_f) \sigma_a, \quad \sigma_f = \sigma_a = \sigma \quad (3)$$

و کرنش کلی از رابطه (۴) محاسبه می گردد:

$$\varepsilon = \varepsilon_f + (1 - \phi_f) \varepsilon_a \quad (4)$$

در معادله فوق ε_f کرنش فاز ثابت و ε_a کرنش فاز فعال است. در فاز ثابت جزء کرنش انتروپیک به صورت کاملاً قفل شده و ذخیره شده در طول فرایند سرد کردن در نظر گرفته می شود. به دلیل موضعی بودن روند ثابت شدن، کرنش ثابت انتروپیک (ε_f^e) می تواند درون هر کدام از نواحی فاز ثابت رشد کند و باید به صورت تابعی از بردار مکان X در نظر گرفته شود. بنابراین برای محاسبه این قسمت از کرنش ثابت باید بر روی نواحی ثابت، انتگرال گیری نمود:

$$\varepsilon_f = \frac{1}{V_{f_{rz}}} \int_0^{V_{f_{rz}}} \varepsilon_f^e(x) dv + \varepsilon_f^i + \varepsilon_f^T \quad (5)$$

که در معادله فوق ε_f^i و ε_f^T به ترتیب کرنش انرژیک داخلی و کرنش حرارتی می باشند.

در فاز فعال، کرنش از دو قسمت تشکیل شده است: کرنش انتروپیک ε_a^e و کرنش حرارتی ε_a^T :

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a^e + \varepsilon_a^T \quad (6)$$

با ترکیب روابط (۴) و (۵) و (۶) رابطه زیر بدست می آید:

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{V} \int_0^{V_{f_{rz}}} \varepsilon_f^e(x) dv \right) + (\phi_f \varepsilon_f^i + (1 - \phi_f) \varepsilon_a^e) + (\phi_f \varepsilon_f^T + (1 - \phi_f) \varepsilon_a^T) \quad (7)$$

برای ساده کردن معادله (۷) اولین پیرانتز سمت راست معادله را به عنوان کرنش ذخیره شده ε_s در نظر میگیریم که نشان دهنده کرنش ذخیره شده به صورت تابعی از دما می باشد و اغلب، از آن با نام تاریخچه یاد می شود.

حال اگر فرض کنیم: $d\phi = \frac{dv}{V}$ جزء حجمی کوچکی در اطراف نقطه X باشد میتوان از ترکیب ε_f^e و ϕ_f برای محاسبه ε_s استفاده نمود:

$$\varepsilon_s = \frac{1}{V} \int_0^{V_{f rz}} \varepsilon_f^s(x) dv = \int_0^{V_{f rz}} \varepsilon_f^s(x) \frac{dv}{V} = \int_0^{\phi_f} \varepsilon_f^s(x) d\phi \quad (8)$$

در معادله (۷) کرنش های الاستیک می باشند. در صورتی که تسلیم در ناحیه شیشه ای در نظر گرفته نشود و از رفتار غیر خطی لاستیکی نیز چشم پوشی گردد می توان فرض کرد که هر دو فاز ثابت و فعال ماده رفتار الاستیک خطی از خود نشان می دهند. بنابراین رابطه تنش و کرنش برای متغیرهای ε_f^i و ε_a^s از قانون کلی هوک تبعیت می کند.

$$\varepsilon_f^i = S_i : \sigma, \quad \varepsilon_a^s = S_s : \sigma \quad (9)$$

که در معادله فوق S_i تانسور مرتبه چهار نرمی الاستیک متناظر با تغییر شکل های انرژیگ داخلی و S_s تانسور مرتبه چهار نرمی الاستیک متناظر با تغییر شکل های انرژیگ می باشد.

اگر دومین ترم سمت راست معادله (۷) نامیده شود آنگاه:

$$\varepsilon_m = \phi_f \varepsilon_f^i + (1 - \phi_f) \varepsilon_a^s = (\phi_f S_i + (1 - \phi_f) S_s) : \sigma \quad (10)$$

کرنش حرارتی کل از سومین ترم سمت راست معادله (۷) محاسبه می گردد:

$$\begin{aligned} \varepsilon_T &= \phi_f \varepsilon_f^T + (1 - \phi_f) \varepsilon_a^T = \left(\int_{T_0}^T \phi_f \alpha_f(\theta) d\theta + \int_{T_0}^T (1 - \phi_f) \alpha_a(\theta) d\theta \right) \\ &= \left(\int_{T_0}^T \alpha(\theta) d\theta \right) I \end{aligned} \quad (11)$$

$$\alpha = \phi_f \alpha_f + (1 - \phi_f) \alpha_a$$

که α_f و α_a ضرایب انبساط حرارتی به ترتیب برای فاز ثابت و فاز فعال می باشند. و I تانسور واحد است. به دلیل اینکه سیکل ترمومکانیکی از دمای T_h شروع می شود بنابراین در انتگرال های فوق $T_0 = T_h$ می باشد. لذا با محاسبه ε_s و ε_m و ε_T به ترتیب از معادلات (۸) و (۱۰) و (۱۱) معادله (۷) به صورت زیر در می آید:

$$\varepsilon = \varepsilon_s + \varepsilon_m + \varepsilon_T \quad (12)$$

با جایگذاری در معادله (۱۰) و بازنویسی آن معادله ساختاری کلی در یک سیکل ترمومکانیکی بدست می آید:

$$\sigma = (\phi_f S_i + (1 - \phi_f) S_s)^{-1} : (\varepsilon - \varepsilon_s - \varepsilon_T) \quad (13)$$

همانگونه که مشاهده می شود در معادله فوق تنها دو متغیر داخلی ε_s و ϕ_f باقی مانده است. همچنین مشاهده می شود که تنش به دسته ای از متغیرها وابسته است $(\sigma = \sigma(j) = \sigma(\varepsilon, \varepsilon_s, T, \phi_f))$. با توجه به معادله (۱۳) تانسور مرتبه چهار سختی الاستیک برای یک ماده همگن از رابطه زیر محاسبه می گردد:

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

$$C = (\phi_f S_i + (1 - \phi_f) S_e)^{-1} \quad (14)$$

با توجه به اینکه در این پروژه در مورد روابط تنش و کرنش و دما بحث گردیده و مفاهیمی همچون انترپی و انرژی داخلی مطرح شده اند لازم است تا چهارچوب های ترمودینامیکی مدل ساختاری مقداری بررسی شوند. با توجه به معادله (۱۲) کرنش کلی به سه قسمت تقسیم میشود: کرنش الاستیک ε_m ، کرنش غیر الاستیک ذخیره شده ε_s و کرنش حرارتی ε_T .

حال با استفاده از مفهوم انرژی آزاد هلمهولتز $\psi(\varepsilon, \varepsilon_s, T, \phi_f) = U - T\eta$ که برابر است با انرژی داخلی و η برابر است با انترپی. تابع انرژی آزاد برای توضیح انرژی ذخیره شده در پلیمر در طی فرایند ترمومکانیکی استفاده می شود. انرژی آزاد هلمهولتز از دو قسمت تشکیل شده است:

$$\psi(\varepsilon, \varepsilon_s, T, \phi_f) = \psi_{mT}(\varepsilon_m, T, \phi_f) + \psi_s(\varepsilon_s, T) \quad (15)$$

که ترم اول، شامل انرژی مکانیکی (الاستیک) و ترم دوم، شامل انرژی حرارتی اولیه (بدون کرنش ذخیره شده) می باشد. انرژی آزاد یک ماده برابر است با:

$$\begin{aligned} & \psi_{mT}(\varepsilon_m, T, \phi_f) \\ &= \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{2} C : \varepsilon_m : \varepsilon_m \right) + c_{d_0} \left((T - T_0) - T \log \frac{T}{T_0} \right) + (\psi_{f_0} + (1 - \phi_f) \Delta\psi_0) \end{aligned} \quad (16)$$

که در این معادله ρ چگالی ماده، c_{d_0} گرمای ویژه در تغییر شکل ثابت و T_0 دمای مرجع می باشند. در معادله (۱۶) کرنش مکانیکی شامل کرنش انترپیک در فاز فعال و کرنش انترپیک داخلی در فاز ثابت می باشد. همچنین در معادله (۱۶) پرانتز دوم شامل گرمای خالص مبادله شده و پرانتز سوم انرژی آزاد اولیه ماده می باشد. ψ_{f_0} انرژی آزاد اولیه فاز ثابت است در حالی که $\Delta\psi_0$ اختلاف انرژی آزاد اولیه بین فاز ثابت و فاز فعال بوده و وابسته به دما می باشد و می تواند مقداری مثبت یا منفی داشته باشد. در معادله (۱۵) ترم دوم، انرژی آزاد ψ_s و متناظر با کرنش انترپیک ذخیره شده در فاز ثابت به دلیل میدان تنش داخلی است. ψ_s را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$\psi_s(\varepsilon_s, T) = \frac{1}{2\rho} C_s : \varepsilon_s : \varepsilon_s \quad (17)$$

که C_s تانسور مرتبه چهارم الاستیسته وابسته به زمان حاکم بر کرنش ذخیره شده و تانسو تنش داخلی می باشد.

با به کار گیری قانون دوم ترمودینامیک به بیان کلازیوس نامعادله زیر داده می شود:

$$\sigma : \dot{\varepsilon} - \rho(\dot{\psi} + \eta \dot{T}) - q \cdot \frac{\nabla T}{T} \geq 0 \quad (18)$$

که q بردار جریان گرما می باشد. با ترکیب کردن معادلات (۱۲) و (۱۵) با نامساوی (۱۸):

$$\begin{aligned} & \left(\sigma - \rho \frac{\partial \psi_{mT}}{\partial \varepsilon_m} \right) : \dot{\varepsilon}_m + \sigma : \dot{\varepsilon}_T - \rho \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} + \eta \right) \dot{T} \\ & + \left(\sigma - \rho \frac{\partial \psi_s}{\partial \varepsilon_s} \right) : \dot{\varepsilon}_s - \frac{\partial \psi_{mT}}{\partial \theta_f} \dot{\theta}_f - q \cdot \frac{\nabla T}{T} \geq 0 \end{aligned} \quad (19)$$

این نامعادله بایستی هر پروسه ترمومکانیکی دلخواه را ارضا کند. یک رابطه بدست آمده برای تانسور تنش و انتروپی عبارتست از:

$$\sigma = \rho \frac{\partial \psi_{mT}}{\partial \varepsilon_m} \quad \& \quad \eta = \frac{\partial \psi}{\partial T} + \frac{1}{\rho} \sigma : \frac{d\varepsilon_T}{dT} \quad (20)$$

توجه شود که فرم کلی معادله ساختاری برای تنش در رابطه (۲۰) با رابطه (۱۳) هم ارز است. همچنین تغییرات انتروپی یک پروسه ترمومکانیکی قابل محاسبه است اگر انرژی آزاد ψ به عنوان تابعی از دما معلوم باشد. میدان تنش داخلی σ_s که کرنش انتروپیک را در فاز ثابت ذخیره می کند را می توان از رابطه زیر بدست آورد:

$$\sigma_s = \rho \frac{\partial \psi_s}{\partial \varepsilon_s} \quad (21)$$

و نابرابری کلازیوس به صورت زیر ساده می گردد:

$$(\sigma - \sigma_s) : \dot{\varepsilon}_s - \rho \frac{\partial \psi_{mT}}{\partial \theta_f} \dot{\theta}_f - q \cdot \frac{\nabla T}{T} \geq 0 \quad (22)$$

در مدل ارائه شده در این پروژه کرنش ذخیره شده ε_s فقط به صورت تابعی از دما در نظر گرفته شده است. بنابراین $\dot{\varepsilon}_s = 0$ خواهد بود که با نتایج مشاهدات تجربی در شکل (۶-۲) سازگار می باشد.

در این پروژه فرض میشود کرنش ذخیره شده تنها به دما وابسته باشد. همچنین $\dot{\varepsilon}_s = 0$ در نظر گرفته می شود که این مورد با مشاهدات تجربی شکل (۶-۲) سازگار است. بر اساس معادله ۲۲، نیروی اعمالی برای ایجاد تغییرات تدریجی در فاز ثابت، $\dot{\theta}_f$ ، برابر است با $-\frac{\partial \psi_{mT}}{\partial \theta_f}$ که برابر است با اختلاف انرژی آزاد بین فاز ثابت و فاز فعال (معادله ۱۶). نامعادله اتلاف $\dot{\theta}_m \geq 0$ نشان می دهد که علامت $\dot{\theta}_f$ و $\Delta \psi_0$ مشابه می باشند.

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

در معادله (۲۲) اتلاف حرارتی توسط رابطه $\delta_T = -q \cdot \frac{\nabla T}{T}$ داده شده است. با توجه به قانون فوریه با $q = -k \nabla T$ که $k \geq 0$ استنتاج می گردد که $\delta_T \geq 0$ معتبر می باشد

در طی فرایند سرد کردن با تغییر دمای dT بخش فعال ماده $d\emptyset$ در $x(T)$ به فاز ثابت تغییر خواهد کرد و به بخشی از فاز ثابت تبدیل خواهد شد. در نتیجه کرنش انتروپیک واقعی فعال $\varepsilon_a^e(x(T))$ به عنوان کرنش ذخیره شده ی ثابت $\varepsilon_f^e(x)$ تثبیت خواهد شد. بنابراین می توان به منظور بدست آوردن کرنش فاز ثابت در نقطه ی X از کرنش فاز فعال در دمای T رابطه ای بر بردار مکان تاریخچه ی دما نوشت. در نتیجه

$$\varepsilon_f^e(x) = \varepsilon_a^e(x(T)) = \varepsilon_a^e(T) = S_e(T) : \sigma(T) \quad (23)$$

با تعریف ε_s در معادله ی (۸) و معادله ی ساختاری در رابطه ی (۱۳) کرنش ذخیره شده به صورت تابعی از دما بدست می آید:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_s}{dT} &= \varepsilon_f^e(x) \frac{d\emptyset_f}{dT} = S_e(T) : \sigma(T) \frac{d\emptyset_f}{dT} \\ &= S_e(T) : (\emptyset_f S_i + (1 - \emptyset_f) S_e)^{-1} : (\varepsilon - \varepsilon_s - \varepsilon_T) \frac{d\emptyset_f}{dT} \end{aligned} \quad (24)$$

با تعریف ε_s در معادله (۸) و معادله ساختاری در رابطه ی (۱۳) کرنش ذخیره شده به صورت تابعی از دما بدست می آید

می توان مشاهده کرد که طی فرایند سرد کردن کرنش ذخیره شده به دسته ای از پارامترها وابسته است:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dT} = g(\varepsilon, \varepsilon_s, T, \emptyset_f)$$

با داشتن \emptyset_f و S_i و S_e اگر شرایط مرزی کرنش برای یک پروسه سرد کردن تعریف شده باشد، کرنش ذخیره شده به عنوان تابعی از دما از معادله دیفرانسیل مرتبه اول (۲۴) قابل حل می باشد. بنابراین $\varepsilon_s(T)$ تاریخچه کرنش ذخیره شده طی فرایند سرد کردن را نشان می دهد.

طی گرم کردن مجدد و با کاهش \emptyset_f کرنش ذخیره شده آزاد می گردد. طی فرایند گرم کردن متغیر داخلی ε_s تنها وابسته به دما فرض میشود و تنش کرنش جاری هم در فرایند آزاد سازی کرنش، بدون تاثیر فرض می شوند.

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s(T) \quad (25)$$

در یک سیکل ترمومکانیکی آزاد سازی کرنش ذخیره شده با تغییرات \emptyset_f کنترل می گردد. اما در این پروژه با ثابت نگه داشتن نرخ سرد کردن و گرم کردن فرض می شود که \emptyset_f فقط به دما وابسته است. به منظور بررسی \emptyset_f نتایج شکل ۲-۵ (منحنی قطعه تحت فشار) مورد استفاده واقع می گردد. اگر از کرنش های انرژیک داخلی و

کرنش های حرارتی صرف نظر شود ϕ_f در واقع برابر خواهد شد با نسبت ϵ_s به ϵ_{prE} در آزمون بازیابی آزاد کرنش، کرنش تک محوره ی اندازه گیری شده (ϵ) همان کرنش باقی مانده طی فرایند بازیابی می باشد که از نظر کیفی، تغییرات کرنش ذخیره شده ϵ_s می باشد. اگر فرض شود که انبساط حرارتی تغییر شکل اولیه تاثیر نپذیرد می توان با حذف کردن کرنش حرارتی از کرنش کل، " کرنش بازیابی اصلاح شده " (ϵ^*) که نشان دهنده کرنش واقعی ذخیره شده است را بدست آورد. برای این منظور $\epsilon^*/\epsilon_{prE}$ ، مسیر ϕ_f را به عنوان تابعی از دما نشان می دهد. بر اساس نتایج تجربی برای فرمولی کردن جزء ثابت ϕ_f ، به دو متغیر c_f و n که با استفاده از برازش داده های نرخ کرنش بدست می آید نیاز داریم.

$$\phi_f = 1 - \frac{1}{1 + c_f(T_h - T)^n} = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{prE}} \quad (26)$$

برای به کارگیری مدل ساختاری در پیش بینی نتایج تجربی آزمون تک محوره فصل قبل باید خواص مکانیکی ماده معلوم باشند. بر اساس آزمون تنش کرنش تک محوره (شکل ۲-۲) می توان مدول الاستیک مدل پلیمری را بدست آورد. با معلوم بودن سختی الاستیک مدل سه بعدی (معادله ی ۱۴) مدول یانگ پلیمر از رابطه ی زیر داده میشود:

$$E = \frac{1}{\frac{\phi_f}{E_i} + \frac{1 - \phi_f}{E_g}} \quad (27)$$

که E_i مدول متناظر با تغییر شکل انرژی داخلی و E_g متناظر با تغییر شکل انتروپیک می باشد. فرض می شود E_i در محدوده دمایی در نظر گرفته شده ثابت باشد. بر اساس تئوری الاستیسیته لاستیک در انبساط های بزرگ تنش تابعی خطی از تغییر شکل می باشد. اگرچه در این مطالعه حداکثر کرنش برابر با ۱۰٪ است و این مقدار در ناحیه خطی قرار می گیرد. با استفاده از الاستیسیته لاستیک شبکه پلیمر E_g تابعی از دمای مطلق می باشد و مقدار آن در $T = 0 K$ صفر خواهد بود. لذا:

$$E_i = \text{constant}, \quad E_g = 3NkT \quad (28)$$

که N چگالی پیوند های عرضی پلیمر و k ثابت بولتزمن می باشد ($k=1.3 \times 10^{-23}$) می باشند. در معادله (۲۶) ϕ_f به صورت تابعی از دما محاسبه گشت، اگر T_h و T_l و مدول یانگ مشخص باشند E_e و E_i و E به صورت توابعی از دما قابل محاسبه می باشند و چگالی پیوند های عرضی پلیمر هم از رابطه (۲۸) محاسبه می گردد. در نهایت معادلات ساختاری یک بعدی توابع خواص ماده از این قرار می باشند:

معادله ساختاری:

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

$$\sigma = \frac{\varepsilon - \varepsilon_s - \int_{T_h}^T \alpha dT}{\frac{\Phi_f}{E_i} + \frac{1 - \Phi_f}{E_s}} = E \left(\varepsilon - \varepsilon_s - \int_{T_h}^T \alpha dT \right) \quad (29)$$

مشتق کرنش ذخیره شده نسبت به دما:

$$\frac{d\varepsilon_s}{dT} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_s - \int_{T_h}^T \alpha dT}{E_s \left(\frac{\Phi_f}{E_i} + \frac{1 - \Phi_f}{E_s} \right)} \left(\frac{d\Phi_f}{dT} \right) \quad (30)$$

جزء ثابت: $\Phi_f = 1 - \frac{1}{1 + c_f(T_h - T)^n}$

مدول یانگ: $E = \frac{1}{\frac{\Phi_f}{E_i} + \frac{1 - \Phi_f}{E_s}}$

مدول تغییر شکل انرژیکی داخلی: $E_i = \text{constant}$

مدول تغییر شکل انتروپیک: $E_e = 3NkT$

ضریب انبساط حرارتی: $\alpha = \frac{d\varepsilon_T}{dT}$

نتایج و بحث

طبق شکل (۵) از منحنی کرنش تک محوره و قطعه تحت فشار اولیه و منحنی کرنش حرارتی برای بدست آوردن Φ_f استفاده می شود. مقایسه این دو منحنی بیان می کند که منحنی بازیابی کرنش در قسمت دماهای پایین، عمدتاً انبساط های حرارتی را بازگردانی می کند. بنابراین فرض می شود که در یک آزمون بازیابی آزاد کرنش، کرنش های ماکروسکوپیکی بازیابی شده ناشی از دو منبع می باشند: کرنش ناشی از انبساط حرارتی ε_T و کرنش واقعی ذخیره شده. به منظور محاسبه مقدار کرنش واقعی بازیابی شده طی فرایند گرم کردن، کرنش بازیابی اصلاح شده در معادله (۲۶) تعریف شد که:

$$\varepsilon^* = (\varepsilon - \varepsilon_T), \quad c = \frac{\varepsilon_{pre}}{\varepsilon(T_1) - \varepsilon_T(T_1)} \quad (31)$$

در این پروژه مقدار $c = 1/1$ محاسبه شده است. همچنین توجه شود که $\varepsilon^*(T_1) = \varepsilon_{pre}$ که نشان می دهد کرنش اولیه در T_1 کاملاً ذخیره شده است.

با استفاده از معادله (۲۶) می توان منحنی کرنش بازیابی اصلاح شده تقسیم بر کرنش اولیه را با $\Phi_f(T)$ برازش نمود.

اگر چه منحنی $\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_{pre}}$ دارای قوس می باشد که این امر مانع از برازش مطلوب دو منحنی می گردد، اما اگر در

معادله (۲۶) مقدار n برابر ۴ در نظر گرفته شود این دو منحنی به خوبی با یکدیگر برازش می گردند.

ویژگی بسیار مهم شکل (۶) که ذخیره سازی و بازیابی، هردو در نزدیکی T_g اتفاق می افتد. حین سرد شدن ماده Φ_f از صفر در دمای T_h به $0/8$ در در دمای T_g میل می کند و در دماهای پایین تر از آن از شیب منحنی کاسته می شود و در نهایت مقدار Φ_f در دمای T_l به ۱ می رسد.

با جایگذاری معادله (۲۸) در معادله (۲۷) مدول یانگ پلیمر در دمای دلخواه بدین صورت نوشته می شود:

$$E = \frac{1}{\frac{\Phi_f}{E_i} + \frac{1 - \Phi_f}{3NkT}} \quad (۳۲)$$

هر سه مدول E_e و E_i و E در شکل (۷) ترسیم شده اند. وابسته به دما بودن مدول E در شکل (۷) از پیش بینی های مدل این پروژه می باشد.

اگر چه E با مدول ذخیره سازی در شکل (۱) هماهنگ نیست لیکن از نظر کیفی، دو منحنی با یکدیگر همخوانی دارند. ضرایب α و N و E_l و c_f و n در جدول (۱) لیست شده اند.

نتایج تجربی بدست آمده و نتایج حاصل از مدلسازی پاسخ های تنش- کرنش تک محوره تحت شرایط ترمومکانیکی مختلف در شکل های (۸ تا ۱۱) نشان داده شده اند.

با توجه به اینکه $\Phi_f(T_h) = 0$ شرط اولیه برای کرنش ذخیره شده $(\varepsilon_s(T_h) = 0)$ خواهد بود، همچنین اگر شرط مرزی $\varepsilon = \varepsilon_{pre}$ در انتهای فرایند سرد کردن در نظر گرفته شود، معادله دیفرانسیل مرتبه اول (۳۰) با این شرایط حل شده و کرنش ذخیره شده به صورت تابعی از دما معلوم می گردد. $(\varepsilon_s(T))$

بر اساس معادله (۲۹) پاسخ تنش طی فرایند سرد کردن $(\sigma(T))$.

تحت کرنش اولیه ثابت با استفاده از رابطه $(\sigma = E(\varepsilon_{pre} - \varepsilon_s - \int_{T_h}^T \alpha dT))$ بدست می آید.

پیش بینی پاسخ تنش برای نمونه های مختلف (تحت کشش اولیه یا تحت فشار اولیه) در شکل (۸) نمایش داده شده است. که این پیش بینی با داده های تجربی مطابقت قابل قبولی دارد. همانگونه که قبلاً اشاره شد، هنگامی که فرایند سرد کردن از دمای T_h شروع می شود Φ_f شروع به افزایش می کند و کرنش اولیه ذخیره سازی می شود به دلیل نرم بودن (پایین بودن E) در اوایل این مرحله، کرنش های حرارتی اهمیتی ندارند. و Φ_f در حدود دمای T_g به حداکثر مقدار خود یعنی ۱ می رسد پس از بار برداری در دمای پایین مقدار کمی از کرنش برگشت داده می شود. که این کرنش از قانون هوک تبعیت می کند و به برگشت فزونی موسوم است و ناشی از همان کرنش های حرارتی اولیه می باشد. از معادله ساختاری (۲۹) کرنش ثابت شده محاسبه می گردد.

$$\varepsilon_{fix} = \varepsilon_{pre} - \frac{\sigma(T_1)}{E(T_1)} = \varepsilon_s(T_1) - \varepsilon_T(T_1), \quad \varepsilon_T(T_1) = \int_{T_h}^T \alpha dT$$

در شکل (۹) نتایج تجربی بازیابی آزاد کرنش و نتایج حاصل از مدل‌سازی نشان داده شده اند.

پس از بار برداری $\varepsilon(T_1) = \varepsilon_{fix}$ و شرط مرزی هم عبارت است از $\sigma = 0$. در طی فرایند گرم کردن مجدد قطعه تحت کشش اولیه شروع به آزاد سازی کرنش می نماید. همانگونه که بیان شد، طبق معادله (۲۹) کرنش بازیابی شده طی فرایند گرم کردن از رابطه $\varepsilon = \varepsilon_s + \int_{T_h}^T \alpha dT$ محاسبه می‌شود که این رابطه نشان می‌دهد که کرنش کلی قطعه تحت کشش اولیه از دو قسمت تشکیل شده است. به دلیل اینکه Φ_f تغییرات چشمگیری در دماهای پایین ندارد کرنش‌های ایجاد شده در دماهای پایین ناشی از کرنش‌های حرارتی می‌باشد. کرنش ذخیره شده در دماهای بالاتر شروع به آزاد شدن می‌نماید. در دمای T_h هیچ کرنش ذخیره شده‌ای وجود ندارد. در شکل (۱۰) نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل‌سازی برای بازیابی تنش بدون بار برداری نمایش داده شده است.

شرط مرزی عبارتست از: $\varepsilon = \varepsilon_{pre}$ برای محاسبه پاسخ تنش در این فرایند از معادله (۹) استفاده می‌شود که روند آن مشابه فراین سرد کردن می‌باشد: $\sigma = E \left(\varepsilon_{pre} - \varepsilon_s - \int_{T_h}^T \alpha dT \right)$ توجه شود که نمودارهای شکل (۸) و شکل (۱۰) کاملاً روی هم قرار می‌گیرند.

نتیجه‌گیری

بر اساس مدل توسعه یافته این پروژه مشاهده می‌گردد که Φ_f و ε_s اجزای حیاتی روابط ساختاری SMP ها هستند. در این پروژه، تحت نرخ پایین و ثابت تغییرات دما، Φ_f فقط به صورت تابعی از دما در نظر گرفته شده است. اما در واقع Φ_f تابع زمان نیز می‌باشد که پیشنهاد می‌گردد که در تحقیقات آینده جهت افزایش دقت پیش بینی‌ها در مورد نرخ‌های بالای سرد کردن و گرم کردن، مورد توجه قرار بگیرد. نتایج تجربی و مدل‌سازی شده برای تحقیقات آینده بسیار مهم می‌باشند. در واقع پیش بینی کرنش ذخیره شده و فرایند آزاد سازی آن به عنوان تابعی از دما و زمان و تحت تنش‌ها و کرنش‌های متفاوت و قیدهای مختلف جهت طراحی وسایل ساخته شده از SMP ها بسیار مهم می‌باشد.

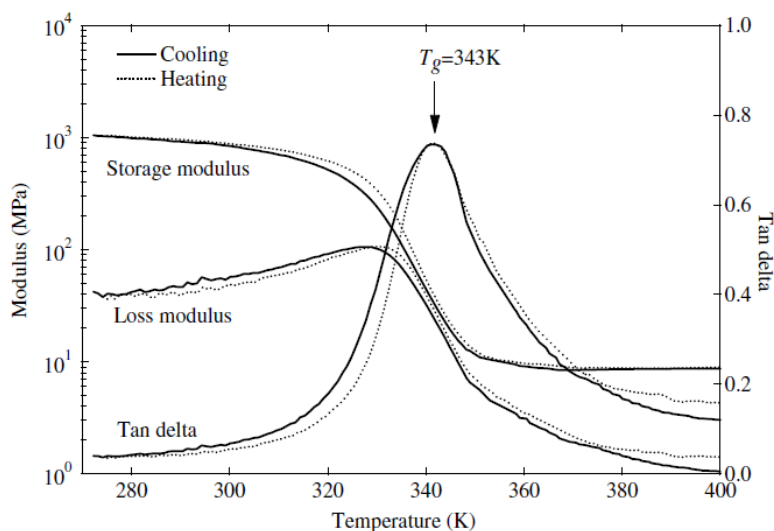
مراجع

- [1]. Liu, Y., Gall, K., Dunn, M.L., Greenberg, A.R., Diani, J., Thermomechanics of shape memory polymers: uniaxial experiments and constitutive modeling. Int. J. Plasticity 22, 279–313
- [2]. Nguyen.T.D, Qi H.J, Castro.F, Long. K. N A thermoviscoelastic model for amorphous shape memory polymers: Incorporating structural and stress relaxation Int. J. Mechanics and Physics of Solids 56, 2792–2814

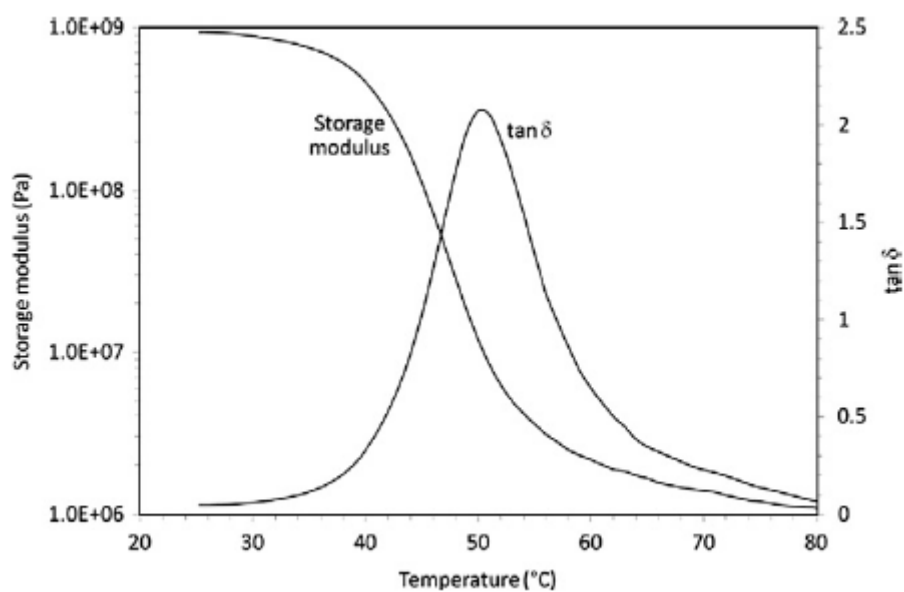
- [3]. Nguyen.T.D, Yakacki. C. M, Brahmhatt. P. D, Chambers.M. L Modeling the Relaxation Mechanisms of Amorphous Shape Memory Polymers J. Advanced Materials22, 3411-3423
- [4]. Diani . J, Gilormini. P, Frédy.C, Rousseau.I. Predicting thermal shape memory of crosslinked polymer networks from linear viscoelasticity.Int. J. Solids and Structures49. 793–799
- [5].Tobushi. H, Okumora. K, Hayashi. S, Ito.N. Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer. Int. J. Mechanics of materials33, 545-554
- [6]. Meng. Q, Hu. J. A review of shape memory polymer composites and blends40. 1661-1672
- [7]. Ohki. T, Ni.Q. Q, Ohsako. N, Iwamoto. M. Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer. Int. J. Composites: Part A 35 1065–1073

جدول (۱) مقادیر عددی ضرایب α و N و E_I و c_f و n

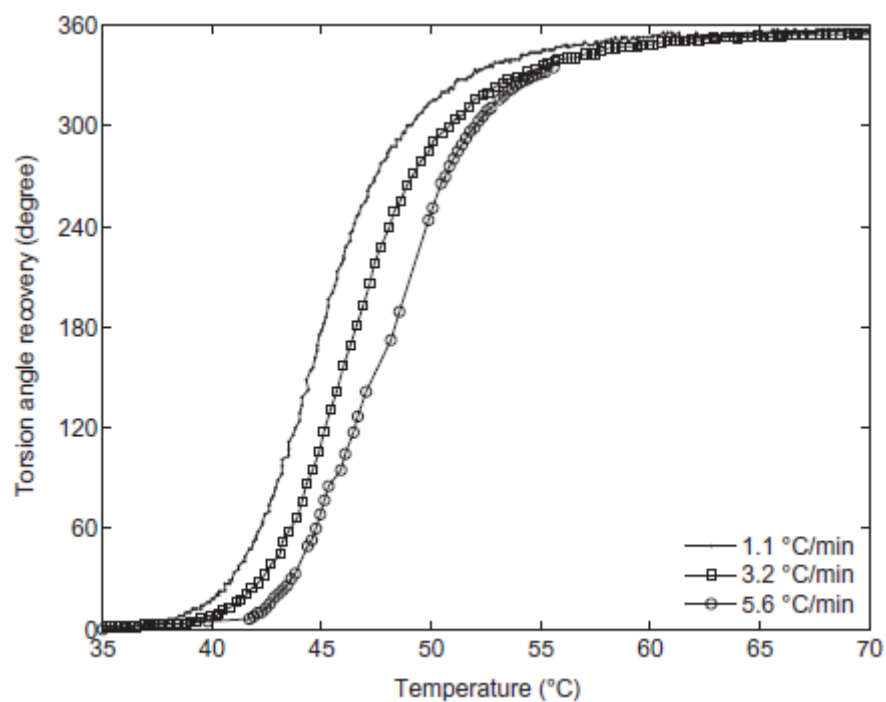
n		4
c_f	$(1/k^4)$	2.76×10^{-5}
E_I	(MPa)	813
N	(mol/cm^3)	9.86×10^{-4}
α	(K^{-1})	$-3.16 \times 10^{-4} + 1.42 \times 10^{-6} T$



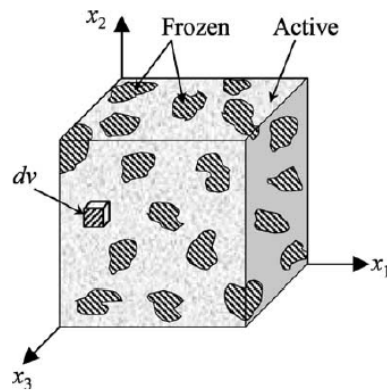
شکل (۱) تغییرات مدول ذخیره سازی و مدول رها سازی نسبت به دما



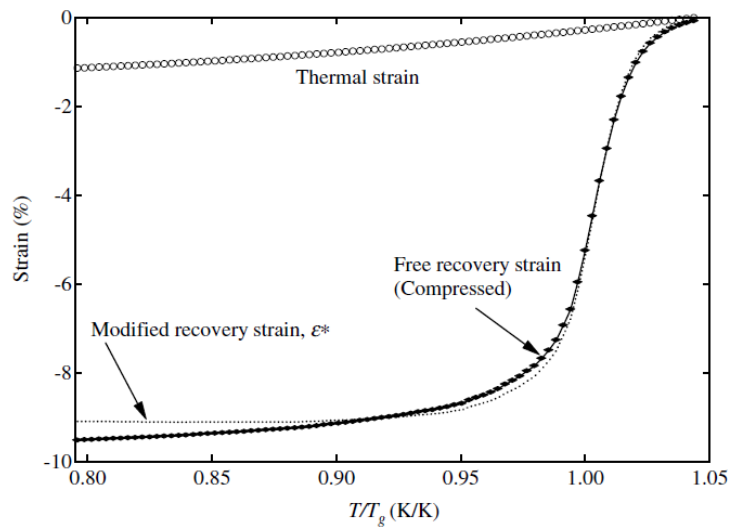
شکل (۲) نمودار تغییرات مدول ذخیره سازی و فاکتور میرایی برای پلیمر اپوکسی ۱۲DA۳



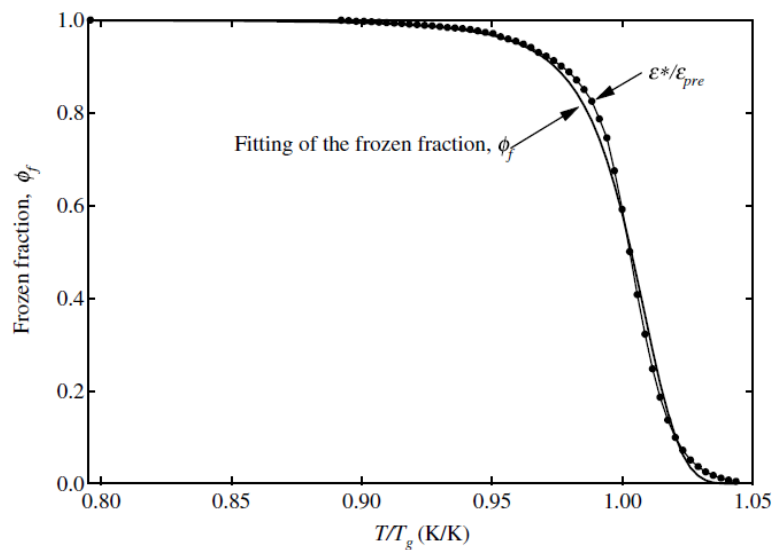
شکل (۳) ریکاوری کرنش پیچشی پلیمر اپوکسی ۱۲DA۳ با نرخ های گرم کرده متفاوت



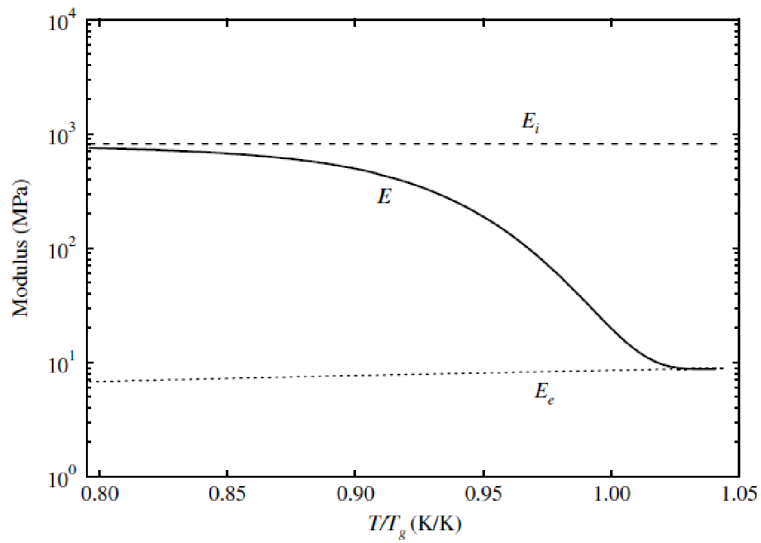
شکل (۴) نمایی شماتیک و سه بعدی از یک SMP شامل دو فاز ثابت و فعال



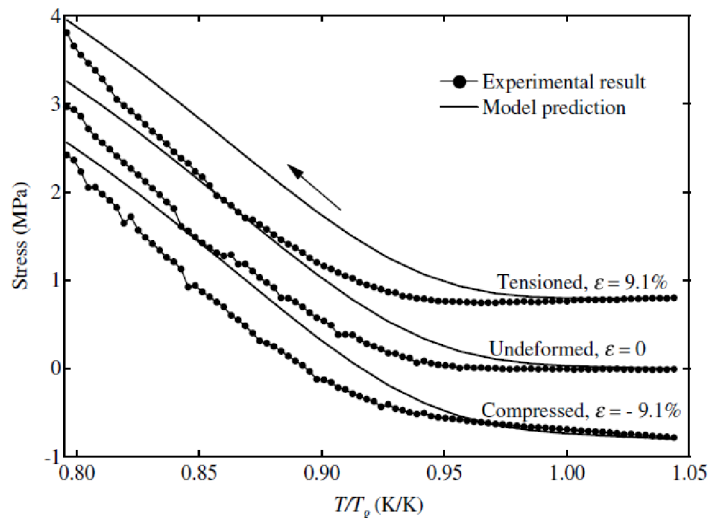
شکل (۵) کرنش بازیابی شده آزاد، کرنش حرارتی و کرنش بازیابی اصلاح شده برای برازش فاز ثابت



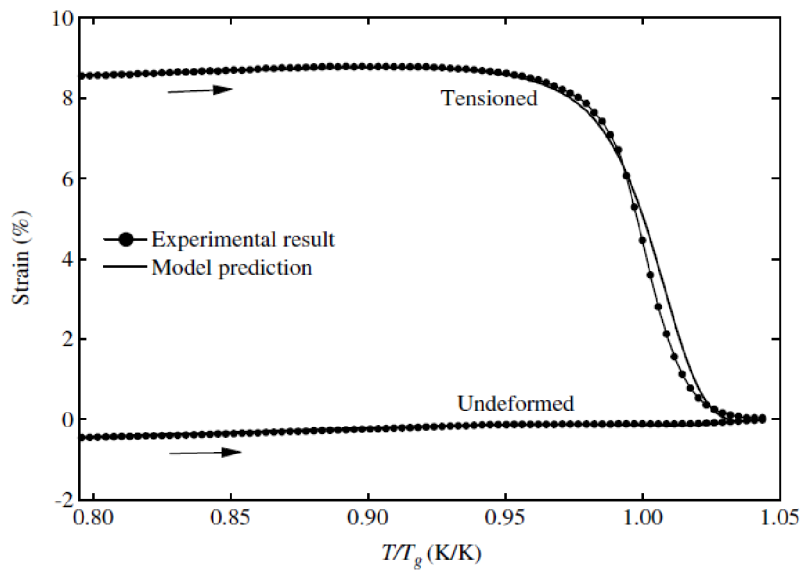
شکل (۶) جزء ثابت ϕ_f به عنوان تابعی از دما برازش شده با منحنی کرنش بازیابی اصلاح شده تقسیم بر کرنش اولیه



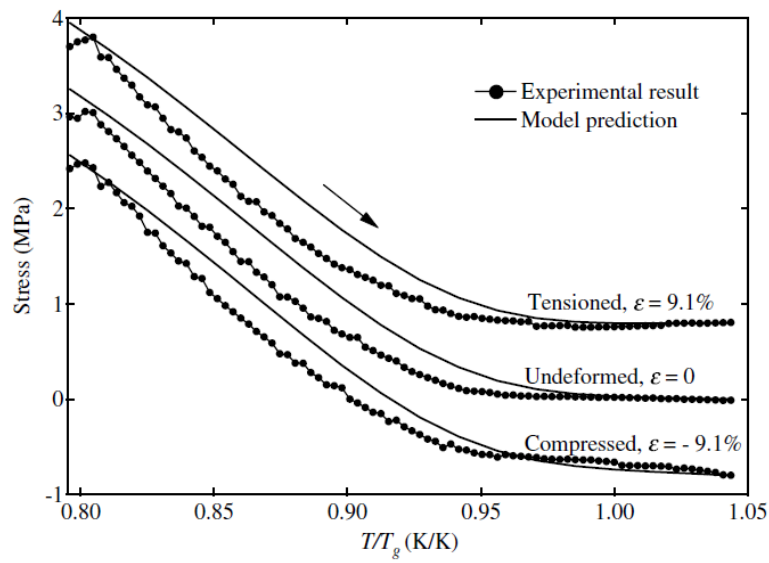
شکل (۷) پیش بینی مدول الاستیک پلیمر به عنوان تابعی از دما



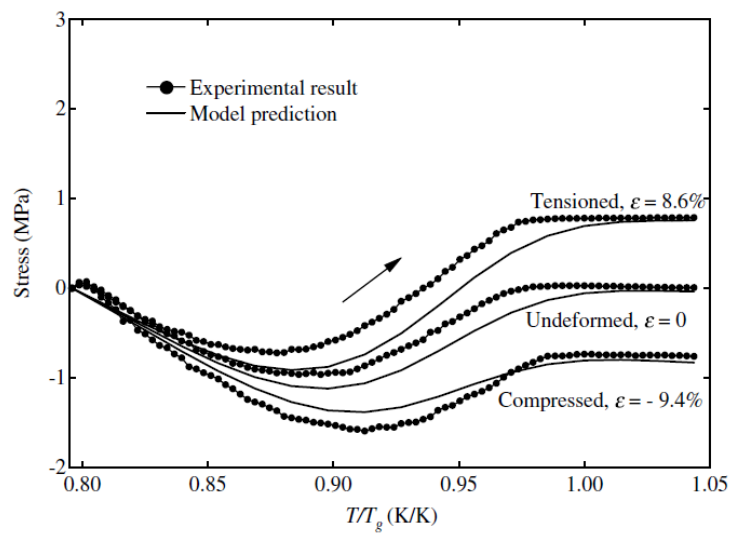
شکل (۸) پیش بینی پاسخ تنش طی فرایند سرد کردن برای قید های کرنش اولیه مختلف



شکل (۹) پیش بینی پاسخ ریکاوری کرنش طی فرایند گرم کردن



شکل (۱۰) پیش بینی پاسخ بازیابی تنش طی فرایند گرم کردن پلیمر برای قیدهای کرنش اولیه متفاوت



شکل (۱۱) پیش بینی پاسخ بازیابی تنش طی گرم کردن پلیمر برای قیدهای ثابت شده مختلف