

مطالعه حافظه‌شکلی در آمیخته‌های پلی(وینیل کلرید) / پلی استر 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 حافظه‌شکلی آمیخته‌های پلی‌یورتان بر پایه پلی‌کاپرولاکتون با پلی(وینیل کلرید)، که درصد وزنی پلی(وینیل کلرید) آن ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ است، به کمک دستگاه تجزیه دینامیکی - مکانیکی (DMA) اندازه‌گیری و نتایج آزمونهای ویژه اثر حافظه‌شکلی 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 حافظه‌شکلی روی آمیخته حاوی بیشترین مقدار پلی(وینیل کلرید) یعنی ۸۰ درصد، انجام شد. در این آمیخته، با بالا رفتن درصد کشش در چرخه گرم‌مکانیکی، میزان بازگشت به شکل اولیه به دلیل افزایش کرنش پلاستیک کاهش می‌یابد. آزمونهای اثر حافظه‌شکلی روی این آمیخته در چرخه‌های متوالی انجام و رفتار چرخه نخست با چرخه‌های دوم و سوم مقایسه شد. به منظور انجام آزمونهای اثر حافظه‌شکلی 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 تأیید می‌کرد. در این بررسی، آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC، به عنوان بهترین آمیخته حافظه‌دار شکلی انتخاب شد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان بر پایه پلی‌کاپرولاکتون،
پلی(وینیل کلرید)، آمیخته،
اثر حافظه‌شکلی، دستگاه DMA

مقدمه

جمله ویژگیهای مطلوب در پلیمرهای حافظه‌دار شکلی هستند. این پلیمرها شکل‌شناسی ویژه‌ای دارند و اساسا دارای دو فازند:

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

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

Key Words

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

با بالا بردن دما تا بیش از دمای انتقال این فاز میسر می‌گردد. عمل تثبیت شکل موقت نیز با پایین بردن دما تا کمتر از دمای یاد شده انجام می‌شود. فاز ثابت یا سخت که عمل برگرداندن شکل موقت به شکل دائمی را بر عهده دارد. در واقع، وجود شبکه کشسان با اتصالات عرضی فیزیکی یا شیمیایی یا گره‌خوردگیهای موجود در زنجیرهای پلیمری سبب این فرایند می‌شوند.

از آنجا که در تمام مراحل فرایند مشاهده‌ای حافظه‌شکلی، 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 بازبایی کند. این نیرو در حین ایجاد تغییر شکل 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، زیرمجموعه 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 پلی‌آکیل دی‌ال باشند و قطعه‌های سخت مجموعه‌ای از ایزوسیانات 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 وسیله 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 مشاهده‌ای اثر حافظه‌شکلی را فراهم می‌سازد، تشکیل می‌گردد. در این مقاله، دسته ویژه‌ای از پلی‌یورتانها که فاز نرم آن پلی‌استر پلی‌کاپرولاکتون (PCL) است و فاز سخت را مجموعه متیلن بیس فنیل دی‌ایزوسیانات و ۴،۱- بوتان دی‌ال (MDI/BD) تشکیل می‌دهد، بررسی می‌شود.

پژوهشهایی که برای بررسی اثر حافظه‌شکلی این نوع پلی‌یورتان انجام شده است، نشان می‌دهد که اگرچه هموپلیمر PCL با وزن مولکولی بیش از ۵۰۰ g/mol بلوری می‌شود، اما وقتی PCL به عنوان فاز نرم پلی‌یورتان مدنظر قرار می‌گیرد، حداقل وزن مولکولی برای مشاهده 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 حافظه‌شکلی 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 تولیدکننده این پلی‌یورتان و نیز نمودار DSC آن، مشخص گردید که قابلیت ایجاد بلورینگی کافی در این فاز به منظور مشاهده اثر حافظه‌شکلی 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 گرم کردن نمونه تا بالاتر از دمای انتقال و مشاهده واکنش نمونه در محدوده دمای ذوب بلورهای PCL، یعنی در حدود ۶۰°C آزمونهای کیفی بررسی اثر حافظه‌شکلی 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 ناحیه مسطح لاستیکی تغییر شکل می‌یابد و با پایین بردن دما تا کمتر از Tg، تغییر شکل یاد شده تثبیت می‌گردد. با گرم کردن 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 پایه PCL نیز آمیخته‌ای سازگار با PVC تشکیل دهد [۶]. در این پژوهش آمیخته‌های PU/PVC با ترکیب درصدهای مختلف، به منظور بررسی اثر حافظه‌شکلی 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 حافظه‌شکلی 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 ناحیه مسطح لاستیکی در نمودارهای مدول ذخیره، وجود اتصالات عرضی در ساختار را نشان می‌دهد و تفاوت زیادی میان مدول ناحیه لاستیکی و شیشه‌ای ملاحظه می‌گردد.

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

فیلم‌هایی به ضخامت 0.2 تا 0.4 mm بدقت از ظرف شیشه‌ای جدا شدند. با روش بالا، آمیخته‌هایی از PVC با درصد وزنی 10 ، 20 ، 30 ، 40 ، 60 و 80 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 9 mm عرض 5 mm و ضخامت 0.2 تا 0.4 mm مورد آزمون قرار گرفتند. در مرحله اول، نمونه‌ها به مدت 15 min در دمای 30 تا 50°C بالاتر از دمای انتقال فاز نرم قرار گرفته و آماده پذیرش کرنش موقت‌اند. این کار با اعمال نیروی سینوسی انجام می‌گردد که بیشینه نیروی دینامیک آن 5 N است و با نیروی استاتیک $7/5$ N همراه است. فرکانس نیروی دینامیک 1 Hz است. تغییرات طول ایجاد شده در نمونه در هر لحظه، حداکثر به میزان 200 μm است که از آن به عنوان دامنه کرنش یاد می‌شود. از آنجا که اطلاعات تغییر طول نمونه، گزارش شده به وسیله دستگاه، متوسط تغییرات طول در یک بازه زمانی است (هر 15 s یک بار، که بسیار بزرگتر از دوره 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 بازه زمانی مشخص زیر کشش قرار گرفته و سپس تغییر شکل موقت ایجاد شده را با پایین آوردن دما در حدود 30°C کمتر از دمای انتقال فاز نرم، می‌توان تثبیت کرد. این کار با اعمال همان نیروهای مرحله نخست انجام می‌شود، با این تفاوت که در این مرحله دامنه کرنش به منظور جلوگیری از کشیده شدن نمونه‌ها، صفر می‌گردد. سرعت سرد کردن $10^\circ\text{C}/\text{min}$ است. در مرحله 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 این جا می‌توان میزان تغییر طول تثبیت شده را مطابق با معادله (۱) محاسبه کرد [۱]:

$$R_f = \epsilon_u / \epsilon_m \quad (1)$$

که در آن ϵ_u و ϵ_m به ترتیب مقدار کرنش نمونه بعد و قبل از برداشتن بار

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

تجربی

مواد

پلی یورتان مورد نظر با نام تجاری LPR2102-85AE از شرکت Coim ایتالیا خریداری شد. فاز نرم این پلی یورتان، PCL با وزن مولکولی 2000 g/mol و دمای انتقال شیشه‌ای 32°C - هفتاد درصد وزنی پلیمر را تشکیل می‌دهد. فاز سخت پلی یورتان از مجموعه متیلن بیس فنیل دی‌ایزوسیانات و 1 ، 4 - بوتان دی‌ال (MDI/BD) با دمای ذوب 130°C ، تشکیل شده است. پلی(وینیل کلرید) با مقدار k برابر 70 از پتروشیمی بندر امام تهیه شد که دمای انتقال شیشه‌ای آن 70°C است و فاقد هرگونه افزودنی از قبیل نرم کننده است.

دستگاهها

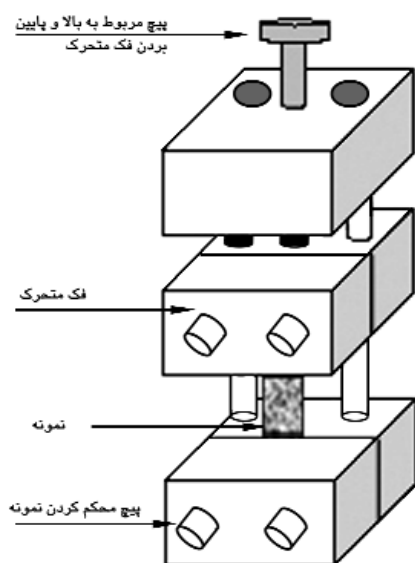
در این پژوهش، دستگاه DMA ساخت شرکت Netzsch آلمان برای بررسی اثر حافظه شکلی استفاده شد. به منظور تأیید نتایج حاصل از DMA، یک دستگاه کوچک دستی اعمال کشش موجود در دانشگاه تربیت مدرس نیز بکار گرفته شد.

روشها

تهیه 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 5 درصد وزنی از پلی یورتان در حلال تهیه شده و در دمای 50°C به مدت 7 ساعت به هم زده شد. سپس، PVC به محلول اضافه شده و پس از گذشت زمان کافی برای حل شدن 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 12 تا 24 h، بسته به مقدار حلال موجود در آن، درون گرمخانه با دمای 70°C و فشار اتمسفر، قرار گرفته و پس از آن به گرمخانه خلاء با فشار 20 mmHg - و دمای محیط انتقال یافت.

پس از اطمینان از خروج کامل حلال و خشک شدن آمیخته‌ها،

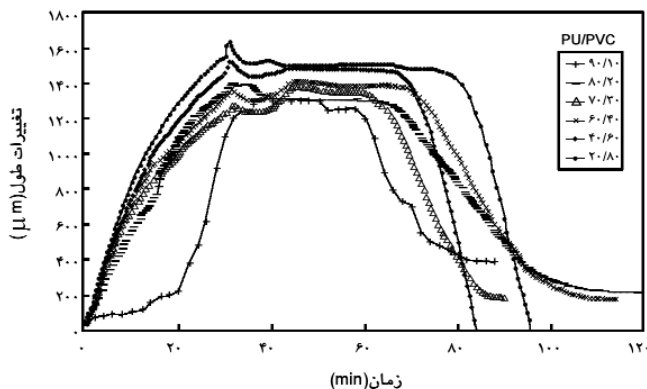


شکل ۱ نمایی از دستگاه کوچک اعمال کشش به حالت دستی.

فاز متفرق در ماتریس مشاهده شد [۷]. به علاوه، انجام آزمونهای مختلف نشان داد که ویژگیهای لازم برای مشاهده اثر حافظه 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 حافظه شکلی آمیخته‌های PU/PVC استفاده از دستگاه DMA

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



شکل ۲ نمودار تغییرات طول بر حسب زمان در چرخه گرمامکانیکی اثر حافظه شکلی.

بوده و R_f نرخ تثبیت تغییر شکل موقت است. به منظور مشاهده فرایند بازگشت به طول اولیه لازم است دمای نمونه‌ها در حدود 30°C به بالاتر از دمای انتقال فاز نرم برود. در واقع دما با سرعت $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ، 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 نیمه از کل میزان بازگشت در آن رخ می‌دهد [۱۰]. در نهایت، کرنشی در نمونه باقی می‌ماند که به کرنش پسماند (ϵ_p) معروف است و در حقیقت تغییر شکل پلاستیک است. میزان بازگشت مطابق با معادله (۲) محاسبه می‌گردد [۱]:

$$R_r = (\epsilon_m - \epsilon_p) / \epsilon_m \quad (2)$$

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

$$V_r = \frac{1}{R_{ff}} (\epsilon_u) (dT/dt) / (T_{q_0} - T_{1_0}) \quad (3)$$

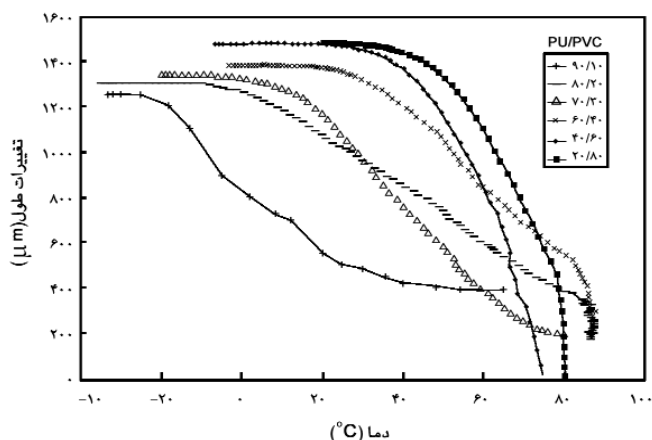
در این معادله، R_{ff} سرعت نهایی بازگشت، dT/dt سرعت متوسط گرم کردن و T_{1_0} و T_{q_0} به ترتیب دماهای مربوط به ۰/۱ و ۰/۹ کل بازگشت‌اند.

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 (شکل ۱). 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 سرد کردن، بسته به دمای انتقال آمیخته، به کمک آب سرد، مخلوط آب و یخ یا نیتروژن مایع انجام می‌گیرد. بدین ترتیب، می‌توان چرخه گرمامکانیکی مربوط به اثر حافظه شکلی را به کمک این دستگاه انجام داد.

نتایج و بحث

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

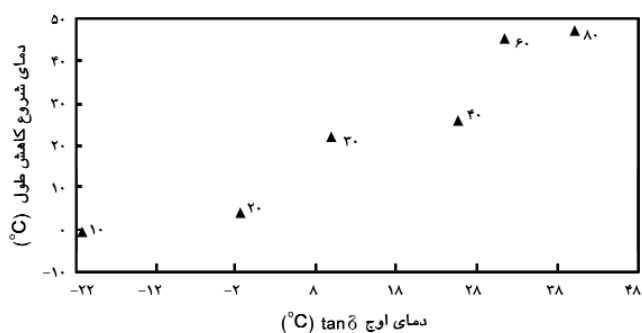


شکل ۵ نمودار تغییرات طول بر حسب دما در مرحله بازگشت فرایند اثر حافظه شکلی.

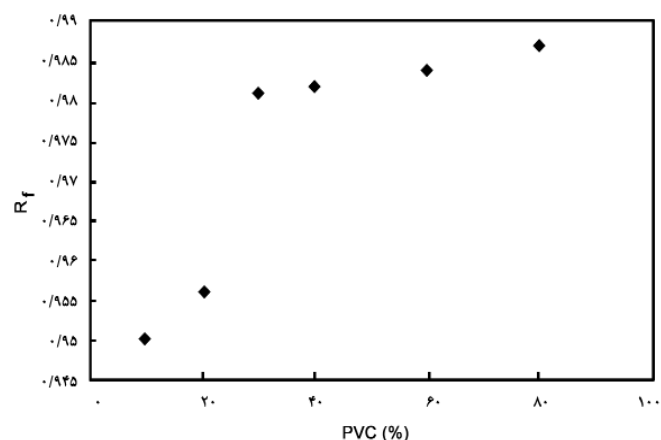
را بر حسب درصد PVC نشان می‌دهند. گره‌خوردگیهای موجود در زنجیرهای PVC علاوه بر آسان کردن فرایند بازگشت، از لغزش زنجیرها پس از برداشتن بار در مرحله تثبیت تغییر طول جلوگیری می‌کنند.

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 $\tan \delta$ (نتایج کامل 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 معادله آیرینگ (Eyring equation) انرژی فعال‌سازی برای حرکت مولکولها و مشاهده فرایند بازگشت به شکل دائمی از حوالی T_g (در واقع کمی بیشتر از T_g) فراهم می‌گردد.

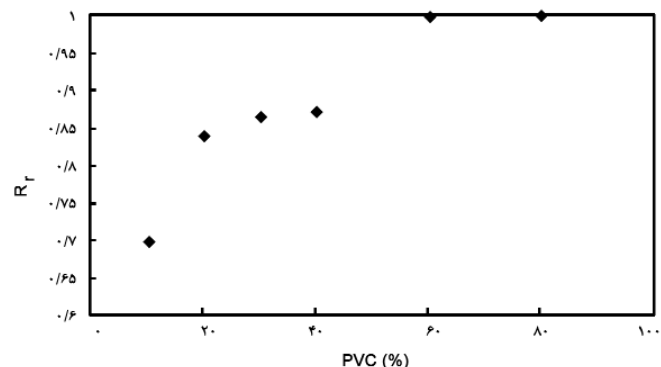


شکل ۶ نمودار دمای شروع کاهش طول نمونه‌ها بر حسب دمای اوج $\tan \delta$ (اعداد آمده در نمودار درصد PVC در آمیزه‌هاست).

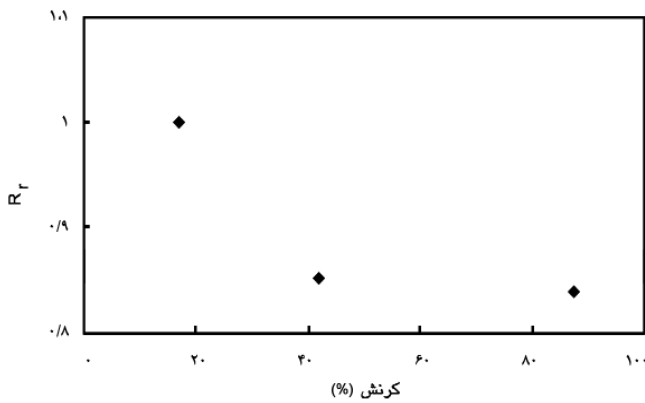


شکل ۳ نمودار میزان تثبیت تغییر طول ایجاد شده در نمونه‌ها.

حسب زمان را برای هر یک از آمیخته‌ها در چرخه 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، T_g 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، کاملاً به طول اولیه خود باز می‌گردند. در واقع، PVC از یک سو با نفوذ در فاز نرم پلی‌یورتان و افزایش T_g و از سویی دیگر با تقویت شبکه الاستیک، به کمک گره‌خوردگیهای خود، سبب بهبود اثر حافظه شکلی می‌شود. شیب مرحله بازگشت نیز با افزایش PVC بیشتر می‌شود، که تقویت شبکه الاستیک را تأیید می‌کند. شکل‌های ۳ و ۴، به ترتیب میزان تثبیت تغییر طول موقت ایجاد شده به کمک عمل سردکردن و میزان بازگشت نمونه‌ها

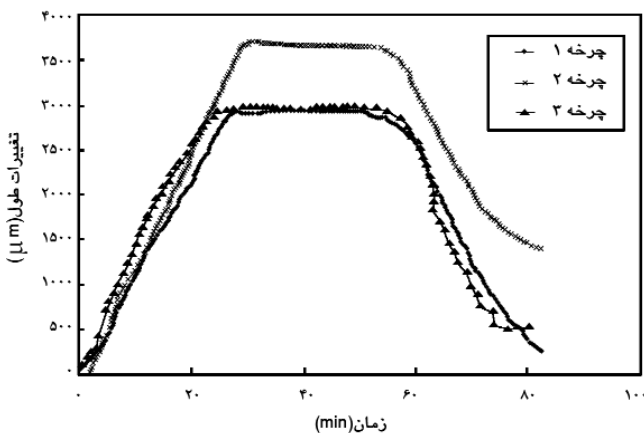


شکل ۴ نمودار میزان بازگشت نمونه‌ها در فرایند اثر حافظه شکلی.

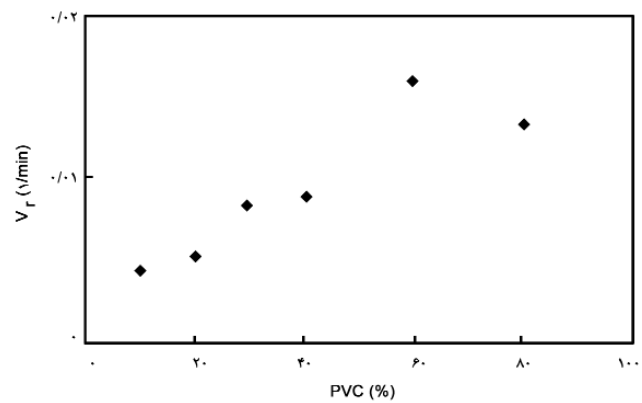


شکل ۹ نمودار میزان بازگشت آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC در کششهای مختلف ۱۷، ۴۲ و ۸۷ درصد.

با افزایش درصد کشش، به دلیل امکان بازشدن گره‌خوردگیها و تضعیف شبکه 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 چرخه گرما مکانیکی آزموده شد (شکل ۱۰). در چرخه اول، نمونه به میزان ۴۳ درصد کشیده شد که در حدود ۷۱ درصد آن بازگشته است. در حین چرخه نخست، به دلیل آرایش زنجیرهای پلیمری در جهت کشش، نمونه کمی سخت شده و به این دلیل در چرخه دوم با همان نیروهای به کار گرفته در چرخه 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 چرخه سوم به چرخه دوم است. در واقع، آرایش زنجیرها در مقیاس مولکولی،



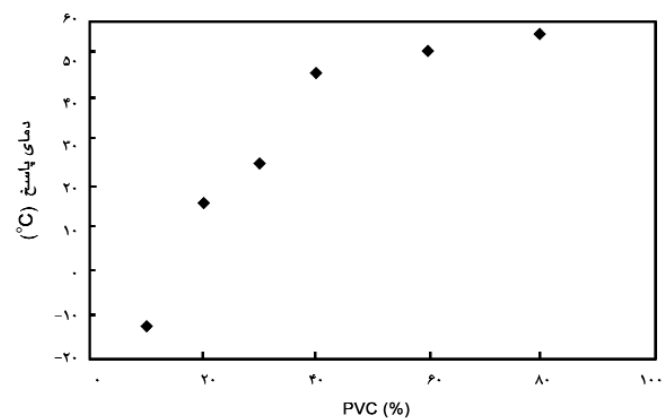
شکل ۱۰ نمودار تغییر طول بر حسب زمان برای آمیخته حاوی ۸۰ درصد PVC در سه چرخه متوالی.



شکل ۷ 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 شبکه 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 حافظه شکلی از خود به نمایش می‌گذارند. به منظور بررسی اثر تغییر میزان کشش در پدیده حافظه شکلی، آمیزه حاوی ۸۰ درصد PVC که در مقایسه با سایر آمیخته‌ها، حافظه شکلی بهتری نشان داد، در کشش‌های مختلف در چرخه گرما مکانیکی اثر حافظه شکلی قرار گرفت. نتایج میزان بازگشت در سه درصد کشش مختلف در شکل ۹ آورده شده است.



شکل ۸ نمودار تغییر دمای پاسخ با تغییر ترکیب درصد.

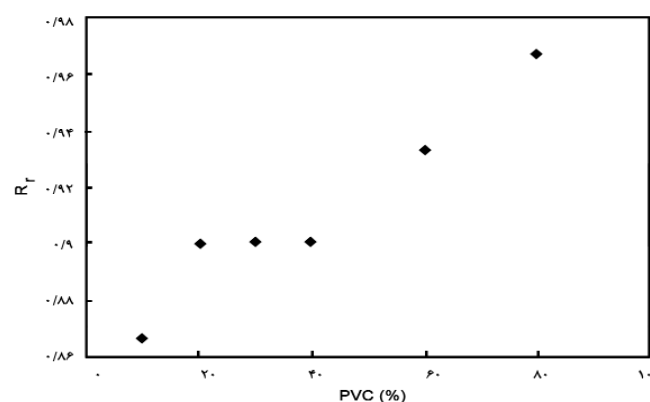
شکل هر زنجیر پلیمر نسبت به کشش سریع بیشتر است و بنابراین احتمال ایجاد کرنشهای پلاستیک بیشتر است و در مرحله بازگشت نیز زمان بیشتری برای جمع شدن نمونه‌ها و بازیابی کرنش قابل بازگشت مورد نیاز است. اما در کشش سریع، به دلیل عدم فرصت کافی زنجیرها برای پذیرفتن تغییر شکل‌های بیشتر، فرایند بازگشت نیز با سرعت بیشتری انجام می‌شود. به هر حال بهبود اثر حافظه شکلی با افزایش درصد PVC در این نوع آزمون نیز به وضوح مشخص است.

نتیجه گیری

با انجام آزمونهای بررسی اثر حافظه شکلی به کمک دستگاه DMA، تقویت شبکه الاستیک به کمک گره‌خورگیهای موجود در زنجیرهای PVC و نیز تقویت فاز نرم پلی یورتان 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 حافظه شکلی در چرخه‌های پی‌درپی روی این آمیخته نشانگر متفاوت بودن رفتار چرخه اول از چرخه‌های دوم و سوم است. این رفتار به سبب آرایش زنجیرهای پلیمری در جهت کشش اعمالی طی چرخه اول است. آزمونهای نوع دوم اثر حافظه 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 شبکه 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 حافظه 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



شکل ۱۱ نمودار مقدار بازگشت در کشش ۲۰۰ درصد برای آمیخته‌های متفاوت.

تنها در چرخه 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، اجازه 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 سامانه دستی تحت کشش قرار می‌گیرند. در کشش آهسته، امکان تغییر

- 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.,

- 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.