Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 36, No. 2, 191-203
June-July 2023
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3409.2241

Effect of Glycerol in Soft and Hard Segments on Properties of Shape Memory Polyurethane

Mahdi Sakhavi, Reza Lotfi Mayan Sofla*, Mostafa Rezaei, Peyman Naghavi Ilkhichi

Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996 ,Tabriz, Iran

Received: 13 May 2023, accepted: 29 August 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Chemical cross-linked shape memory polyurethanes (CSMPUs) can have various applications in different fields such as medicine, where mechanical behavior and shape memory are improved in these samples compared to linear shape memory polyurethanes. Shape memory polyurethanes consist of at least two different phases. The first phase, which is in the form of a net point, is responsible for maintaining the permanent shape of the shape memory polyurethane. In contrast, the second phase, also known as shape memory switches, temporarily fixes the temporary shape of the polyurethane by crystallinity. The aim of this research is the synthesis of linear and star polycaprolactones (PCLs) in the first step and the synthesis of CSMPUs using linear and star PCLs in the second step, as well as the investigation and comparison of hydrogen-bonding indices through -C=O groups and -NH CSMPU samples that were synthesized using glycerol as the initiator of the soft segment or the chain extender of the hard segment.

Methods: Linear and star polycaprolactones (PCLs) were synthesized using ring-opening polymerization (ROP) of caprolactone, and shape memory polyurethanes with chemical cross-linking (CSMPU) were synthesized using a two-step pre-polymerization method. By changing the molar ratios of the functional groups, the weight percentage of the hard segment in polyurethane samples was kept constant at 10%.

Findings: The hydrogen-bond index is decreased with the introduction of glycerol as a chain extender. Also, the degree of crystallinity in CSMPU samples is decreased compared to those of pure PCLs. With the increase of chemical cross-linking the crystallinity of CSMPU samples is decreased. In addition, in the studies of mechanical behavior, no significant difference was observed in the presence of glycerol in the soft segment or the hard segment.

Keywords:

shape memory,
polycaprolactone,
polyurethane,
hydrogen-bonding,
mechanical properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: r_lotfi@sut.ac.ir

Please cite this article using:
Sakhavi M., Lotfi Mayan Sofla R., Rezaei, M., Naghavi Ilkhichi P., Effect of Glycerol in Soft and Hard Segments on Properties of Shape Memory Polyurethane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 191-203, 2023.

مقاله پژوهشی

اثر گلیسرول در قطعه‌های نرم و سخت بر خواص پلی‌یورتان حافظه شکلی

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی وششم، شماره ۲،
صفحه ۲۰۳-۱۹۱، ۱۴۰۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3409.2241

مهدی سخاوی، رضا لطفی مایان سفلی*، مصطفی رضایی، پیمان نقوی ایلخچی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵

دریافت: ۱۴۰۲/۲/۲۳، پذیرش: ۱۴۰۲/۶/۷

چکیده

فرضیه: پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی شبکه‌ای‌شده شیمیایی (CSMPUs) می‌توانند کاربردهای متنوعی در زمینه‌های مختلف مانند پزشکی داشته باشند که رفتار مکانیکی و حافظه شکلی در این نمونه‌ها نسبت به پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی خطی بهبود یافته است. پلی‌یورتان حافظه شکلی حداقل از دو فاز مختلف تشکیل شده است. فاز اول که به‌صورت شبکه‌ای پایدار بوده، مسئول حفظ شکل اصلی پلی‌یورتان حافظه شکلی است. در مقابل، فاز دوم که به‌عنوان کلیدهای حافظه شکلی نیز شناخته می‌شوند، به‌طور موقت شکل موقت پلی‌یورتان را با بلورینگی تثبیت می‌کند. هدف از این پژوهش، سنتز پلی‌کاپرولاکتون‌های خطی و ستاره‌ای در مرحله اول و سنتز پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی شبکه‌ای‌شده شیمیایی با استفاده از پلی‌کاپرولاکتون‌های خطی و ستاره‌ای در مرحله دوم است. همچنین شاخص‌های پیوند هیدروژنی از راه گروه‌های کربونیل (C=O-) و آمین (NH-) نمونه‌های پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی شبکه‌ای‌شده شیمیایی و سنتزشده با استفاده از گلیسرول به‌عنوان شروع‌کننده قطعه نرم یا زنجیرافزا قطعه سخت بررسی و مقایسه شده است.

روش‌ها: پلی‌کاپرولاکتون‌های خطی و ستاره‌ای با پلیمرشدن حلقه‌گشای کاپرولاکتون و در ادامه پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی شبکه‌ای‌شده شیمیایی با پیش‌پلیمرشدن دومرحله‌ای سنتز شدند. با تغییر نسبت‌های مولی گروه‌های عاملی مقدار درصد وزنی قطعه سخت در نمونه‌های پلی‌یورتانی ۱۰٪ ثابت نگه داشته شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، شاخص پیوند هیدروژنی با ورود گلیسرول به‌عنوان زنجیرافزا کاهش یافت. همچنین، مقدار بلورینگی در نمونه‌های پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی شبکه‌ای‌شده شیمیایی نسبت به کاپرولاکتون‌های خالص کاهش یافت. با افزایش اتصال عرضی شیمیایی، بلورینگی نمونه‌های پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی شبکه‌ای‌شده شیمیایی روند کاهشی داشت. افزون بر این، در مطالعات رفتار مکانیکی تفاوت چندانی در اثر وجود گلیسرول در قطعه نرم یا سخت دیده نشد.

واژه‌های کلیدی
حافظه شکلی،
پلی‌کاپرولاکتون،
پلی‌یورتان،
پیوند هیدروژنی،
خواص مکانیکی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
r_lotfi@sut.ac.ir

مقدمه

پلیمرهای حافظه شکلی (shape memory polymers, SMP) دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که می‌توانند به‌شکل موقت درآیند و در پاسخ به محرک مناسب بیرونی مانند دما، جریان الکتریکی و تغییرات pH شکل اصلی خود را بازیابی کنند [۱،۲]. در میان SMPها، پلی‌یورتان حافظه شکلی به‌دلیل خواص مکانیکی و حافظه شکلی زیاد در مقایسه با سایر پلیمرها، مرسوم‌تر است. همچنین تولید و سنتز پلی‌یورتان حافظه شکلی، در مقایسه با سایر مواد حافظه شکلی، به‌ویژه آلیاژهای حافظه شکلی نسبتاً آسان و ارزان است [۳]. این پلیمرها کاربردهای گسترده‌ای در هوافضا، دستگاه‌های نوری، زیست‌پزشکی، نساجی و سایر زمینه‌ها می‌توانند داشته باشند [۴]. پلی‌یورتان حافظه شکلی، از قطعه نرم پلی‌ال پلی‌استری یا پلی‌اتری و نیز قطعه سخت شامل دی‌ایزوسیانات و در کنار آن، یک زنجیرافزا بر پایه دی‌آمین یا دی‌ال تشکیل شده است [۵]. بیشتر پلیمرهای حافظه شکلی مطالعه‌شده دارای ساختارهای خطی هستند که از معایب آن‌ها می‌توان به کاهش عملکرد حافظه شکلی با افزایش تعداد چرخه‌ها و بازده بازیابی کم آن‌ها اشاره کرد [۴].

طی سال‌های اخیر، پلیمرهای ستاره‌ای به‌دلیل ساختار توپولوژیکی و خواص فیزیکی منحصربه‌فردی که در ساختارهای خطی آن‌ها دیده نمی‌شود، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. به‌عنوان مثال، هنگامی که یک بازو از SMPها طی فرایند تثبیت شکل بیرون کشیده می‌شود، با توجه به وجود ساختار اتصال‌های عرضی شیمیایی بقیه بازوهای متصل، به‌وسیله هسته آن‌ها نگه داشته می‌شوند تا از قطعه‌های سخت خود جدا نشوند. در حالی که در نمونه‌های SMP خطی، ساختار از نوع اتصال عرضی فیزیکی است که به خواص مکانیکی ضعیف منجر می‌شود [۴]. Huang و همکاران [۵] پلی‌یورتان‌های ستاره‌ای با قابلیت خودترمیمی گرماالقایی را با استفاده از پلی‌کاپرولاکتون (PCL) سه بازویی و N،N-بیس(۲-هیدروکسی‌اتیل)ایزونیکوتینامید ارائه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، این پلی‌یورتان‌های ستاره‌ای می‌توانند ویژگی‌های حافظه شکلی شایان توجهی را پس از قرارگرفتن در فرایند بازیابی با ترمیم شکل در اثر گرماالقایی نشان دهند. آن‌ها بیان کردند، این خاصیت خودترمیمی پلی‌یورتان‌ها از پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آمین (NH-) و کربونیل (C=O-) پیوندهای یورتان و نیز در بین گروه‌های آمین و حلقه پیریدین حاصل می‌شود. XU و همکاران [۴] الاستومر پلی‌یورتان گرمانرم حافظه شکلی بر پایه پلی‌پروپیلن گلیکول ستاره‌ای را به روش پلیمرشدن توده‌ای، با افزودن پلی‌پروپیلن گلیسرول سه‌عاملی برای بهبود خواص مکانیکی و حافظه شکلی سنتز کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، نسبت تثبیت شکل و بازیابی شکل پلی‌یورتان‌های ستاره‌ای بیشتر از پلیمر خطی بود. افزون بر این، نسبت تثبیت شکل نمونه‌ها پس از سه چرخه از نظر مطالعات گرمایی-مکانیکی کاهش یافت. با وجود این، نسبت بازیابی شکل نمونه‌ها پس از این چرخه‌ها افزایش یافت. Chong و همکاران [۶] طی پژوهشی اثر اتصال عرضی گلیسرول و مقدار قطعه سخت را بر ویژگی حافظه شکلی کوپلیمر قطعه‌ای پلی‌یورتان بررسی کردند. از نتایج مهم پژوهش آن‌ها می‌توان به اثر مقدار قطعه سخت اشاره کرد، جایی که با افزایش مقدار قطعه سخت، کوپلیمر خواص مکانیکی کششی بهتر و قطعه نرم دمای ذوب (T_m) بیشتری را نشان داد. افزون بر این، نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد، وجود اتصال عرضی گلیسرول بر خواص مکانیکی و T_m قطعه نرم در مقایسه با مقدار قطعه سخت اثر کمتری دارد. به‌طور کلی، اگر هر یک از مواد استفاده‌شده در سنتز پلی‌یورتان، بیش از دو گروه عاملی داشته باشد، می‌تواند به تهیه پلی‌یورتان شبکه‌ای‌شده شیمیایی منجر شود.

در این مطالعه، از گلیسرول به‌عنوان ماده‌ای با سه گروه عاملی هیدروکسیل، به‌ترتیب در قطعه نرم و سخت برای سنتز پلی‌کاپرولاکتون‌ها (PCL) و پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی شبکه‌ای‌شده شیمیایی (CSMPU) استفاده شد. در این نمونه‌ها، شاخص‌های پیوند هیدروژنی گروه‌های C=O- و NH- با طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) محاسبه شد. از پراش‌سنجی پرتو X (XRD) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) برای مطالعه ساختار بلوری و خواص گرمایی PCLها و CSMPUها استفاده شد. افزون بر این، رفتار مکانیکی و حافظه شکلی برای نمونه‌های پلی‌یورتانی بررسی شد. در نهایت دیده شد، با افزودن گلیسرول به‌عنوان زنجیرافزا مقدار اتصال عرضی شیمیایی تشکیل‌شده افزایش می‌یابد که باعث بهبود عملکرد در بازیابی شکل CSMPUها می‌شود.

تجربی

مواد

ε-کاپرولاکتون (ε-CL)، ۴،۱-بوتان‌دی‌ال (BDO)، گلیسرول (GL)، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) و تولوئن از شرکت Merck خریداری شدند. قلع اکتوات ($Sn(oct)_2$) از Alfa Aesar تهیه شد. حلال تولوئن پیش از استفاده خشک شد.

دستگاه‌ها

ساختارهای شیمیایی و وزن مولکولی PCLهای خطی و ستاره‌ای

سنتزی با طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (^{1}H NMR) به‌کمک طیف‌سنج مدل UNITYInova 500 MHz ساخت شرکت Varian آمریکا با حلال کلروفرم ($CDCL_3$) مطالعه شد. گروه‌های عاملی مختلف PCLها و CSMPUهای سنتزی با روش FTIR از قرص‌های تهیه‌شده از پلی‌کاپرولاکتون‌ها و با روش ATR-FTIR از فیلم پلی‌یورتان‌های شبکه‌ای‌شده شیمیایی به‌کمک طیف‌سنج مدل Tensor 27 ساخت شرکت Bruker آلمان در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰–۴۰۰ cm^{-1} بررسی شد. همچنین، ساختار بلوری PCLها و CSMPUها به‌کمک الگوهای XRD با پراش‌سنج پرتو X مدل D5000 ساخت شرکت Siemens (آلمان) ارزیابی شد. الگوها در محدود ۲θ برابر ۱۰° تا ۳۰° با سرعت پویش ۰/۰۳ degree/s ثبت شدند. رفتار مکانیکی و نیز اثر حافظه‌شکلی با دستگاه کشش مدل Z010 ساخت شرکت Zwick/Roell آلمان بررسی شد. دمانگاشت‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی PCLها و CSMPUها با گرماسنج (DSC) مدل DSC-200 F3 ساخت شرکت Netzsch آمریکا برای ارزیابی خواص گرمافیزیکی نمونه‌ها مطالعه شد.

روش‌ها

سنتز پلی‌کاپرولاکتون‌های خطی و ستاره‌ای

پلی‌کاپرولاکتون‌های (PCL) خطی و سه‌بازویی (ستاره‌ای) با روش پلیمرشدن حلقه‌گشا سنتز شدند [۷]. بدین منظور، ابتدا آغازگر مدنظر (خطی یا سه‌بازویی) به‌همراه حلال تولوئن خشک داخل بالن شیشه‌ای ۱۰۰ mL سه‌دهانه‌ای ریخته شد، سپس $Sn(oct)_2$ به‌عنوان کاتالیزگر به محتویات داخل بالن افزوده شده و واکنش به‌مدت ۳۰ min در دمای ۹۰°C تحت گاز نیتروژن هم‌زده شد. پس از آن، مونومر ε–کاپرولاکتون به محلول داخل بالن اضافه شد و هم‌زدن در دمای ۱۱۰°C به‌مدت ۲۴ h تحت گاز نیتروژن ادامه یافت. پس از ۲۴ h، محلول به‌دست‌آمده با استفاده از متانول سرد رسوب داده شد و درون آون در دمای ۴۵°C در خلأ به‌مدت ۲۴ h خشک شد تا PCL مدنظر به‌دست آید. وزن مولکولی نظری (هدف) برای هر زنجیر PCL خطی و برای هر بازوی PCL ستاره‌ای، ۳۰۰۰ g/mol درنظر گرفته شد. نوع آغازگر استفاده‌شده و نحوه نام‌گذاری نمونه‌های PCL در جدول ۱ آمده است.

سنتز CSMPUهای خطی و ستاره‌ای (دارای اتصال عرضی)

پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی با روش پیش‌پلیمرشدن دومرحله‌ای سنتز شدند [۸،۹]. بدین منظور، ابتدا PCL سنتزشده مدنظر به تولوئن خشک اضافه شد و به‌مدت ۳۰ min در دمای ۶۵°C تحت گاز نیتروژن هم‌زده شد. سپس، HDI و مقداری کاتالیزگر $St(oct)_2$ داخل بالن تزریق شد و محلول داخل بالن به‌مدت ۱۵۰ min در دمای ۸۵°C هم‌زده شد تا پیش‌پلیمر تشکیل شود. در ادامه، برای نمونه پلی‌یورتانی اول BDO و برای نمونه پلی‌یورتانی دوم GL به‌عنوان زنجیرافزا اضافه شد. با افزایش کامل گران‌روی و ژل‌شدن محتویات واکنش، پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی دارای پیوند عرضی (CSMPU) به‌دست‌آمده در قالب تفلون ریخته شد و به‌مدت ۲۴ h درون آون با دمای ۸۵°C تحت گاز نیتروژن پخت شد. پخت نهایی محصول به‌کمک آون تحت خلأ در دمای ۸۵°C به‌مدت ۲۴ h دیگر ادامه یافت تا به‌ترتیب نمونه‌های CSMPU-GL-BDO-3000 و CSMPU-BDO-GL-3000 به‌دست آمد. در طرح ۱ نحوه سنتز و تشکیل پیوند عرضی نشان داده شده است. همچنین در جدول ۲، به نقش هر یک از مواد اولیه در سنتز CSMPU و نحوه نام‌گذاری آن‌ها اشاره شده است. گفتنی است، با تغییر نسبت‌های مولی، مقدار قطعه سخت (HSC)، ٪۱۰ برای نمونه‌های پلی‌یورتانی نگه داشته شد.

شناسایی

به‌منظور ارزیابی خواص گرمافیزیکی، ابتدا نمونه‌ها تا دمای ۱۵۰°C (گرمایش اول) به‌مدت ۵ min گرما داده شدند. سپس تا دمای ۹۰°C– (مرحله سرمایش) سرد شده و دوباره به‌مدت ۵ min در این دما نگهداری شدند. دوباره تا دمای ۱۵۰°C (گرمایش دوم) گرما داده شدند. سرعت گرمایش و سرمایش ۱۰°C/min بود و تمام مراحل در

جدول ۱– مشخصات PCLهای خطی و ستاره‌ای سنتزشده.

Table. 1. Characteristics of the synthesized linear and star-shaped PCLs.

Initiator	Chemical structure of the initiator	Theoretical molecular weight of each arms (g/mol)	Acronyms
1,4-Butanediol		3000	PCL-BDO-3000
Glycerol		3000	PCL-GL-3000

طرح ۱- مسیر سنتزی: (a) تهیه PCLهای خطی و ستاره‌ای، (b) تهیه پیش‌پلیمر، (c) اضافه‌کردن زنجیرافزا به پیش‌پلیمر، (d) تشکیل اتصال‌های عرضی شیمیایی در نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 و (e) تشکیل اتصال‌های عرضی شیمیایی در نمونه CSMPU-BDO-GL-3000.

Scheme 1. Synthetic route of (a) preparation of linear and star-shaped PCLs, (b) preparation of pre-polymer, (c) addition of chain extender to prepolymer, (d) formation of chemical cross-links in CSMPU-GL-BDO-3000 sample, and (e) formation of chemical cross-links in CSMPU-BDO-GL-3000 sample.

جو نیتروژن انجام شد.

برای بررسی درصد اتصال عرضی شیمیایی تشکیل‌شده در نمونه‌های CSMPU، از آزمون مقدار ژل‌شدگی استفاده شد. بدین منظور، مقدار g ۱ از پلی‌یورتان شبکه‌ای‌شده بریده و وزن شد. سپس در داخل صافی سلولوزی در داخل مخزن سوکسله mL ۲۵۰ قرار داده شد که یک طرف سوکسله به بالن mL ۵۰۰ دارای mL ۳۰۰ حلال DMF و طرف دیگر به چگالنده متصل شده بود. برای خنک‌سازی از سامانه چگالنده متصل به آب استفاده شد. عمل بازروانی به‌مدت h ۸ تکرار شد تا زنجیرهای پیوند عرضی تشکیل‌نداده به‌کمک حلال حل شوند و زنجیرهای پیوند عرضی‌یافته باقی بمانند. در نهایت، پس از خشک‌کردن نمونه درون آون تحت خلأ وزن ثانویه اندازه‌گیری شد.

رفتار مکانیکی CSMPUها و نیز مطالعه اثر حافظه شکلی به‌کمک

جدول ۲- مشخصات CSMPUهای سنتزشده.

Table. 2. Characteristics of the synthesized CSMPUs.

Type of PCL	Type of isocyanate	Type of chain extender	HSC (%)	Acronyms of CSMPU
PCL-BDO-3000	HDI	GL	10	CSMPU-BDO-GL-3000
PCL-GL-3000	HDI	BDO	10	CSMPU-GL-BDO-3000

آزمون کشش با دستگاه کشش ارزیابی شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها بین فک‌ها در دمای ۲۵°C قرار گرفتند و فاصله بین آن‌ها به‌عنوان طول اولیه (L_0) گزارش شد. نمونه‌ها بدون کشش تا دمای ۶۰°C گرما داده شدند. سپس، نمونه‌ها تا کرنش ۵۰٪ با سرعت ۲۰ mm/min کشیده شده و این طول به‌صورت L_s گزارش شد که به‌مدت ۱۰ min در این شرایط نگه داشته شدند. در ادامه، نمونه‌ها تا دمای ۲۵°C سرد شدند. در نهایت، تنش اعمال‌شده حذف شد و کرنش باقی‌مانده به‌عنوان L_D گزارش شد. پارامتر تثبیت شکل (SF) از معادله (۱) به‌دست آمد [۱۰،۱۱]:

$$SF(\%) = \frac{L_D - L_0}{L_S - L_0} \times 100 \qquad (۱)$$

سپس، نمونه‌ها دوباره تا دمای ۶۰°C گرما داده شدند تا طول اولیه آن‌ها بازیابی شود. طول نهایی به‌صورت L_F گزارش شد. بازیابی شکل (RR) نیز از معادله (۲) به‌دست آمد [۱۰،۱۱]:

$$RR(\%) = \frac{L_D - L_F}{L_D - L_0} \times 100 \qquad (۲)$$

نتایج و بحث

بررسی نتایج ^{1}H NMR پلی کاپرولاکتون‌های خطی و ستاره‌ای سنتزشده

ساختار شیمیایی و وزن مولکولی (M_n) دقیق PCLها با طیف ^{1}H NMR نشان داده‌شده در شکل ۱ ارزیابی شد. پیک‌های موجود در جابه‌جایی‌های شیمیایی (δ_H^a :-CH_2-CH_2-CH_2-) ۱/۳۴–۱/۴۰ ppm، (δ_H^b :-CH_2-CH_2-O-) ۱/۵۸–۱/۶۵ ppm، (δ_H^c :-CH_2COO) ۲/۳–۲/۳۶ ppm و (δ_H^e :-CH_2OCO) ۴/۰۰–۴/۰۷ ppm، مربوط به پروتون‌های متیلن در واحد تکرارشونده PCL هستند. همچنین، پیک موجود در جابه‌جایی شیمیایی (δ_H^d :-CH_2OH) ۳/۶۰–۳/۶۵ ppm به گروه‌های انتهایی PCL مربوط است. افزون بر این، وزن مولکولی دقیق از معادله‌های (۳) و (۴) برای هر زنجیر PCL خطی و معادله‌های (۵) و (۶) برای هر بازوی PCL ستاره‌ای محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۳ آمده است [۱۲].

$$M_n = X_s \times 114.14 + 262 \qquad (۳)$$

$$X_s = 2 \times \frac{A(\delta_e)}{A(\delta_d)} \qquad (۴)$$

$$M_n = X_s \times 114.14 + 131 \qquad (۵)$$

$$X_s = \frac{A(\delta_e)}{A(\delta_d)} \qquad (۶)$$

بررسی نتایج FTIR نمونه‌های سنتزشده

گروه‌های عاملی PCLها و CSMPUهای سنتزشده، با طیف‌های FTIR مطالعه شد که در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، موقعیت نسبی پیک‌های مختلف برای PCLهای خطی و ستاره‌ای یکسان است. پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در محدوده ۳۴۴۰–۳۵۵۰ cm^{-1} دیده می‌شود. پیک ظاهرشده در ناحیه

شکل ۱- طیف‌های ^{1}H NMR و ساختارهای شیمیایی PCLهای خطی و ستاره‌ای سنتزشده.

Fig. 1. ^{1}H NMR spectra and chemical structures of the synthesized linear and star-shaped PCLs.

جدول ۳- نتایج آزمون ^{1}H NMR و وزن مولکولی دقیق PCLهای سنتزشده.

Table. 3. ^{1}H NMR analysis results and accurate nominal molecular weights of the synthesized PCLs.

Sample	δ^e_H	δ^d_H	M_n of each arm (g/mol)	M_n of the PCL (g/mol)
PCL-BDO-3000	0.97	0.06	3952	-
PCL-GL-3000	0.96	0.03	3784	11442

۱۷۲۷ cm^{-1} به گروه کربونیل (C=O-) مربوط است. در همین راستا، پیک‌های موجود در ناحیه‌های مشخصه در محدوده‌های ۲۸۶۰ و ۲۹۴۰ cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن CH_2 نسبت داد [۱۳]. این نتایج می‌تواند به‌عنوان تأیید دیگری بر سنتز موفق PCLها باشد. افزون بر این، در بررسی نمونه‌های CSMPU سنتزشده با آزمون FTIR، در محدوده ۲۲۰۰-۲۳۰۰ cm^{-1} هیچ پیکی دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده کامل‌شدن واکنش گروه‌های NCO است. همچنین، پیک‌های موجود در ناحیه حدودی ۳۳۲۲ cm^{-1} به گروه‌های NH- مربوط می‌شود که پیوند هیدروژنی تشکیل دادند. پیک موجود در حدود ۱۶۸۷ cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C=O- دارای پیوند هیدروژنی مربوط هستند. پیک ظاهرشده در ۱۵۳۰-۱۵۴۳ cm^{-1} به ارتعاش‌های خمشی NH- و پیک موجود در ۱۱۶۶ cm^{-1} به ارتعاش گروه C-O-C مربوط است [۱۴،۱۵].

شکل ۲- طیف FTIR پلی‌کاپرولاکتون و پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی دارای پیوند عرضی شیمیایی سنتزشده مختلف.

Fig. 2. FTIR spectra of different synthesized PCLs and CSMPUs.

نکته شایان توجه در طیف‌های CSMPU، مقدار پیوند هیدروژنی تشکیل‌شده در آن‌هاست. برای بررسی مقدار پیوند هیدروژنی تشکیل‌شده، پیک‌های C=O- و NH- نمونه‌های CSMPU تفکیک شدند که در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنین با استفاده از معادله‌های (۷) و (۸) مقدار پیوند هیدروژنی تشکیل شده در C=O- و NH- محاسبه شد که نتایج حاصل به‌ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ آمده است [۱۶،۱۷]:

$$HBI^{(\%)}_{(C=O)} = \frac{A^{II}_{(C=O)} + A^{IV}_{(C=O)}}{A^{I}_{(C=O)} + A^{II}_{(C=O)} + A^{III}_{(C=O)} + A^{IV}_{(C=O)}} \times 100 \qquad (۷)$$

$$HBI^{(\%)}_{(NH)} = \frac{A^{II}_{(NH)} + A^{III}_{(NH)}}{A^{I}_{(NH)} + A^{II}_{(NH)} + A^{III}_{(NH)} + A^{IV}_{(NH)}} \times 100 \qquad (۸)$$

در معادله (۷)، $A^{I}_{(C=O)}$، $A^{II}_{(C=O)}$، $A^{III}_{(C=O)}$ و $A^{IV}_{(C=O)}$ به‌ترتیب به مساحت‌های زیر نمودار گروه‌های استر آزاد، گروه‌های یورتانی دارای پیوند هیدروژنی، گروه‌های اوره آزاد و گروه‌های اوره دارای پیوند هیدروژنی مربوط می‌شود. همچنین در معادله (۸)، $A^{I}_{(NH)}$، $A^{II}_{(NH)}$، $A^{III}_{(NH)}$ و $A^{IV}_{(NH)}$ به‌ترتیب به مساحت‌های زیر نمودار رزونانس شکلی، پیوندهای هیدروژنی بین قطعه سخت با سخت (HS-HS)، پیوندهای هیدروژنی بین قطعه سخت با نرم (HS-SS) و گروه‌های NH- آزاد مربوط هستند [۱۷].

همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود، مقدار پیوند هیدروژنی تشکیل‌شده در گروه کربونیل (C=O-) در نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 نسبت به نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 کاهش یافته است. در واقع در نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 به‌دلیل ستاره‌ای‌بودن قطعه سخت، تعداد گروه‌های NH- شرکت‌کننده در تشکیل پیوند هیدروژنی کاهش یافته است و مقدار پیوند هیدروژنی کمتری را نسبت به نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 دارند. به‌عبارت بهتر، استفاده از گلیسرول به‌عنوان قطعه سخت در زنجیرهای پلی‌یورتان قابلیت حرکت و انعطاف‌پذیری لازم را برای برقراری پیوند هیدروژنی کاهش داده است، در حالی که در نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 وقتی گلیسرول به‌عنوان قطعه نرم بود، زنجیرها آزادی عمل بیشتری را برای برقراری پیوند هیدروژنی داشتند. از طرف دیگر، نتایج جدول ۵ می‌تواند تأییدی بر این موضوع باشد، جایی که مقدار گروه‌های NH- آزاد در نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 حدود ٪۵۷/۹ است و باعث کاهش محسوس شاخص پیوند هیدروژنی (HBI) شده است.

بررسی نتایج XRD و DSC

با آزمون‌های XRD و DSC، ساختار بلوری و خواص گرمایی

شکل ۳- پیک‌های واهم‌آمیخت: (a) پیک C=O نمونه CSMPU-GL-BDO-3000، (b) پیک C=O نمونه CSMPU-BDO-GL-3000، (c) پیک NH- نمونه CSMPU-GL-BDO-3000، (d) پیک NH- نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 و (e) نمایش پیوندهای هیدروژنی آزاد و تشکیل‌شده در نمونه‌های CSMPU.

Fig. 3. Deconvolution peaks: (a) C=O peak of CSMPU-GL-BDO-3000 sample, (b) C=O peak of CSMPU-BDO-GL-3000 sample, (c) NH peak CSMPU-GL-BDO-3000 sample, (d) NH peak of CSMPU-BDO-GL-3000 sample, and (e) representation of free and formed hydrogen bonds in CSMPU samples.

نمونه‌های PCL و CSMPU بررسی شدند که در شکل ۴ نشان داده شده است. در آزمون XRD سه پیک اصلی در ناحیه ۲θ در حدود نواحی ۲۱/۴۵، ۲۲/۰۵ و ۲۳/۷۰° به‌ترتیب مربوط به صفحه‌های (۱۱۰)، (۱۱۱) و (۲۰۰) هستند [۱۸]. پیک ضعیف موجود در ناحیه ۲۹/۵° به ساختار بلوری متعامد در نمونه‌های PCL مربوط است [۱۴]. مقدار بلورینگی و اندازه‌های بلور نمونه‌های PCL و CSMPU با آزمون XRD به‌ترتیب از معادله‌های (۹) و (۱۰) محاسبه شدند [۱۴] که نتایج در جدول ۶ آمده است:

$$X\,(\%) = \frac{A_{110} + A_{200}}{A_{110} + A_{200} + A_a} \qquad (۹)$$

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \qquad (۱۰)$$

در معادله (۹)، A_{110}، A_{200} و A_a به‌ترتیب به مساحت زیر پیک‌های مرتبط با صفحه‌های (۱۱۰)، (۲۰۰) و هاله بی‌شکل مربوط هستند. همچنین، در معادله (۱۰)، L_{hkl} اندازه بلور عمود بر صفحه (hkl)، K ثابت شرر (که برابر با ۰/۹ است)، λ طول موج پرتو X (که برابر با

جدول ۴- نتایج واهم‌آمیخت ناحیه C=O- با موقعیت پیک‌ها و درصد سطح پیک‌ها.

Table. 4. Deconvolution results of the -C=O region with peaks position and percent peaks area.

Sample	Free ester (I) (cm^{-1})	H-bonded urethan (II) (cm^{-1})	Free urea (III) (cm^{-1})	H-bonded urea (IV) (cm^{-1})	HBI (%)
PU-GL-BDO-3000	1727 (65.2%)	1686 (18.3%)	1666 (12.8 %)	1630 (3.7 %)	22
PU-BDO-GL-3000	1724 (76.5 %)	1692 (11.3 %)	1668 (9.3%)	1640 (2.9 %)	14.2

جدول ۵- نتایج واهم‌آمیخت پیک ناحیه NH- با موقعیت پیک‌ها و درصد سطح پیک‌ها.

Table. 5. Deconvolution results of the –NH region peak with peaks position and percent peaks area.

Sample	Free -NH (I) (cm^{-1})	H-bonded HS-HS (II) (cm^{-1})	H-bonded HS-SS (III) (cm^{-1})	Fermi resonance (IV) (cm^{-1})	HBI (%)
PU-GL-BDO-3000	3393 (12.4 %)	3359 (29.2 %)	3321 (40.3 %)	3287 (18.1 %)	84.8
PU-BDO-GL-3000	3401 (57.9 %)	3369 (19.5 %)	3325 (14.3%)	3279 (8.3 %)	36.8

شکل ۴- دمانگاشت‌های DSC نمونه‌های PCL و CSMPU مختلف (a) گرمایش دوم و (b) سرمایش و (c) الگوهای XRD نمونه‌های PCL و CSMPU.

Fig. 4. DSC thermograms of different PCLs and CSMPUs (a) second heating and (b) cooling, and (c) XRD patterns for PCLs and CSMPUs.

nm ۰/۱۵۴ است)، θ زاویه براگ و β_{hkl} مقدار پراش پرتو در نصف ارتفاع حداکثر است [۱۴].

همچنین با توجه به روند یکسان نتایج بلورینگی XRD و DSC، ترجیح داده شد، نتایج DSC در بحث مقدار بلورینگی مدنظر قرار گیرد که مقدار آن از معادله (۱۱) به‌دست آمد [۱۴]:

$$X(\%) = \frac{\Delta H}{136 \times (1 - HSC)} \times 100 \qquad (۱۱)$$

در معادله (۱۱)، ΔH گرمای آنتالپی زنجیرهای PCL و ۱۳۶ آنتالپی PCL خالص با بلورینگی ۱۰۰٪ است و HSC مقدار قطعه سخت نمونه بوده که برای PCLها صفر است [۱۴].

نتایج آزمون DSC نشان داد، نمونه PCL-GL-3000 درصد بلورینگی بیشتری را نسبت به PCL-BDO-3000 دارد. در واقع، از آنجا که وزن مولکولی هر بازوی PCL تقریباً با هر زنجیر PCL خطی است، بنابراین PCL ستاره‌ای می‌تواند درجه‌های بلورش بیشتری

جدول ۶- اندازه بلور برای صفحه‌های (۱۱۰) و (۲۰۰) و درجه بلورینگی به‌دست‌آمده از XRD و DSC، دمای ذوب (T_m) و دمای بلورش (T_c) برای PCLها و CSMPUهای مختلف.

Table 6. Crystal sizes for (110) and (200) planes and degree of crystallinity (X (%)) obtained from XRD and DSC, melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures for various PCLs and CSMPUS.

Sample	Crystal size (nm)		Degree of crystallinity (%)		T_m (°C)	T_c (°C)
	L_{110}	L_{200}	X_{XRD}	X_{DSC}		
PCL-BDO-3000	27.4	25.8	44	52.5	54.7	25.5
PCL-GL-3000	22.5	18.7	46	56.7	50.7	22.0
PU-GL-BDO-3000	21.20	23.00	17.60	48.05	52.1	-0.6
PU-BDO-GL-3000	22.20	20.30	17.20	44.93	50.3	10.3

شکل ۵- نتایج آزمون مقدار ژل‌شدگی نمونه‌های CSMPU.

Fig. 5. Results of gel content analysis of CSMPU samples.

داشته باشد [۱،۷]. همچنین مشاهده می‌شود، مقدار بلورینگی PCLها در زنجیرهای CSMPUها نسبت به خود PCLهای خطی و ستاره‌ای خالص کاهش محسوسی داشته که می‌تواند به‌دلیل اثر وجود قطعه سخت در زنجیر پلی‌یورتانی و ایجاد ممانعت در برابر بلورش قطعه نرم PCL، با تشکیل پیوند هیدروژنی ایجادشده بین فاز نرم و سخت باشد [۱۲]. مقدار پیوند عرضی شیمیایی تشکیل‌شده در نمونه‌های پلی‌یورتانی با آزمون مقدار ژل‌شدگی از معادله (۱۲) [۱۹] محاسبه شد که m_0 وزن اولیه و m_1 وزن ثانویه است:

$$\%\,\text{Gel content} = \frac{m_1}{m_0} \qquad (۱۲)$$

نتایج آزمون درصد ژل‌شدگی در شکل ۵ نشان‌دهنده این است که با افزایش اتصال‌های عرضی شیمیایی مقدار بلورینگی کاهش می‌یابد. به‌عبارت بهتر و وجود اتصال عرضی شیمیایی ممانعت در برابر بلورینگی را افزایش می‌دهد. به همین دلیل نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 بلورینگی کمتری را نسبت به نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 دارد.

بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های CSMPU

خواص مکانیکی نمونه‌ها با منحنی‌های تنش-کرنش شکل ۶ مطالعه

شکل ۶- منحنی‌های تنش-کرنش CSMPUهای مختلف.

Fig. 6. Stress-strain curves of different CSMPUs.

شد که نتایج در جدول ۷ آمده است. به‌طور کلی، پارامترهای اصلی مؤثر در خواص مکانیکی نمونه‌های پلی‌یورتانی درجه بلورینگی، شاخص پیوند هیدروژنی و مقدار قطعه سخت هستند. در نمونه‌های شبکه‌ای‌شده شیمیایی، اتصال‌های عرضی نیز دارای اهمیت است [۱۲]. با توجه به نتایج، در مدول یانگ تفاوت شایان توجهی دیده می‌شود که می‌توان نتیجه گرفت، اثر مقدار بلورینگی بر مدول بیشتر از پیوند هیدروژنی است. از طرف دیگر، مقدار ژل‌شدگی در نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 بیشتر بوده که با مقدار پیوند هیدروژنی این نمونه در تضاد است و باعث شده است، عملکرد یکدیگر را خنثی کنند. همچنین، از نظر استحکام تنشی و کرنشی تفاوت محسوسی دیده نشد که می‌توان نتیجه گرفت، مقدار قطعه سخت در این پارامتر اثرگذاری بیشتری را نسبت به خطی یا ستاره‌ای‌بودن آن دارد.

بررسی رفتار حافظه شکلی نمونه‌های CSMPU

رفتار حافظه شکلی نمونه‌های CSMPU سنتزشده با منحنی‌های تنش-کرنش در شکل ۷ رسم شده است. اثر حافظه شکلی در پلی‌یورتان‌های شبکه‌ای‌شده، ناشی از قابلیت بلورش قطعه‌های نرم

جدول ۷- نتایج استحکام تنشی، افزایش طول تا پارگی و مدول برای نمونه‌های CSMPU.

Table. 7. Results of tensile strength, elongation at break and modulus for CSMPU samples.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus (MPa)
CSMPU-GL-BDO-3000	11.7±0.26±0.26	463.86±19.5±19.5	172.8±7.3±7.3
CSMPU-BDO-GL-3000	12.16±0.15±0.15	435.38±15.15±15.15	90.26±10.5±10.5

جدول ۸- نتایج خواص حافظه شکلی نمونه‌های CSMPU در دمای ۶۵°C.

Table 7. Results of shape memory properties of CSMPU at 65°C.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Shape fixity ratio (%)	Shape recovery ratio (%)
CSMPU-GL-BDO-3000	0.81	50	100	100
CSMPU-BDO-GL-3000	5.42	50	100	100

PCL در دمای معمولی است و هر چقدر مقدار بلورینگی قطعه نرم زیاد باشد، پارامتر تثبیت شکل بیشتر خواهد بود. بنابراین در نمونه‌های تهیه‌شده با توجه به اینکه مقدار بلورینگی قطعه نرم زیاد است، پارامتر تثبیت شکل ۱۰۰٪ است [۲۰]. همچنین قطعه سخت، به‌عنوان اتصال‌های فیزیکی و شیمیایی عمل می‌کند و شکل اصلی پلی‌یورتان‌ها را حفظ می‌کند. به‌عبارت بهتر، وجود اتصال‌های عرضی شیمیایی به‌عنوان نقاط گره شیمیایی خواص حافظه شکلی است و موجب حفظ شکل در مرحله تثبیت شکل و بازیابی شکل در مرحله بازیابی شکل می‌شود. با توجه به اینکه سرعت بازیابی شکل نیز متأثر از مقدار قطعه سخت و مقدار ژل‌شدگی است [۲۱]. بنابراین دیده می‌شود، نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 به‌دلیل ژل‌شدگی زیاد دارای سرعت بازیابی شکل بیشتری است و در مدت زمان ۵۸ s به‌طور کامل بازیابی شده است اما، نمونه CSMPU-GL- BDO-3000 در مدت زمان ۱۱۰ s بازیابی شده است. در واقع، وقتی در دمای ۶۰°C تمام بلورها ذوب می‌شوند، نیروی واردشده ناشی از کشش مستقیم

شکل ۷- منحنی‌های تنش-کرنش رفتار حافظه شکلی برای CSMPUهای مختلف.

Fig. 7. Stress-strain curves of shape memory behavior for different CSMPUs.

به‌وسیله اتصال‌های عرضی شیمیایی متحمل می‌شود. از آنجا که مقدار اتصال‌های عرضی شیمیایی تشکیل‌شده در نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 بیشتر است، این نمونه مقدار تنشی بیشتری را می‌تواند تحمل کند. می‌توان نتیجه گرفت، اگر گلیسرول در قطعه سخت به‌کار گرفته شود، اثر بهتری را نسبت به اثر آن در قطعه نرم دارد. خواص حافظه شکلی نمونه‌ها در دمای ۶۵°C به‌کمک معادله‌های (۱) و (۲) اندازه‌گیری شدند که نتایج در جدول ۸ آمده است.

نتیجه‌گیری

پلی‌کاپرولاکتون‌های خطی و ستاره‌ای با وزن مولکولی هدف ۳۰۰۰ g/mol به روش پلیمرشدن حلقه‌گشا سنتز شدند و وزن مولکولی دقیق آن‌ها با آزمون ^{1}H NMR تعیین شد. با بررسی ساختار پلیمرها و شاخص پیوند هیدروژنی به‌کمک FTIR مشخص شد، به‌دلیل کاهش قطعه سخت زنجیرها در نمونه CSMPU-BDO-GL-3000، شاخص پیوند هیدروژنی در این نمونه کاهش یافته بود. همچنین مقدار گروه‌های NH- آزاد در نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 کمتر از نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 بود. نتایج آزمون XRD و DSC در مطالعه ساختار بلورینگی PCLها و CSMPUها نشان داد، با ورود قطعه سخت به زنجیرهای PCL مقدار بلورینگی آن به‌دلیل ممانعت بخش سخت کاهش می‌یابد. همچنین مشخص شد، مقدار بلورینگی در نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 نسبت به نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 کاهش داشته که می‌تواند به‌دلیل ممانعت اتصال عرضی در برابر بلورینگی باشد. در بررسی خواص مکانیکی تفاوت شایان توجهی در استحکام تنشی و کششی دیده نشد. همچنین مدول یانگ در نمونه CSMPU-GL-BDO-3000 بیشتر بود که با توجه به زیادبودن درصد بلورینگی قطعه نرم شاخص پیوند هیدروژنی آن منطقی به‌نظر می‌رسد. در بحث خواص حافظه شکلی نمونه‌های CSMPU، نسبت تثبیت و بازیابی شکل ۱۰۰٪ دیده شد. در واقع، با توجه به نسبت ۹۰٪ به ۱۰٪ قطعه نرم به سخت و غالب‌بودن قطعه نرم، مقدار تثبیت شکل افزایش و

در ادامه با توجه به وجود اتصال‌های عرضی شیمیایی عملکرد بازیابی شکل به‌طور ویژه‌ای بهبود یافت. به‌طور کلی، با توجه به بررسی نتایج نمونه‌های CSMPU-GL-BDO-3000 و CSMPU-BDO-GL-3000 و نیز حافظه شکلی‌داربودن نمونه‌ها، افزودن گلیسرول به‌عنوان زنجیرافزا عملکرد مطلوب‌تری را دارد و آنجا که نیروی بازیابی شکل نمونه‌ها از اتصال‌های عرضی شیمیایی نشئت می‌گیرد، نمونه CSMPU-BDO-GL-3000 شکلی اصلی خود را در مدت زمان کوتاه‌تری می‌تواند بازیابی کند.

علائم اختصاری

BDO	1,4-Butanediol
CSMPU	Chemical cross-linked shape memory polyurethane
DMF	Dimethylformamide
DSC	Differential scanning calorimetry
FITR	Fourier-transform infrared
HBI	H-bonded index
H NMR	Hydrogen nuclear magnetic resonance
GL	Glycerol
HDI	Hexamethylene diisocyanate
HS	Hard segment
PCL	Polycaprolactone
RR	Shape recovery
SF	Shape fixity
SMP	Shape memory polymer
SS	Soft segment
XRD	X-Ray diffraction

مراجع

1. Sofla R.L.M., Rezaei M., Babaie A., and Nasiri M., Preparation of Electroactive Shape Memory Polyurethane/Graphene Nanocomposites and Investigation of Relationship between Rheology, Morphology and Electrical Properties, *Compos. B. Eng.*, **175**, 107090, 2019.
2. Ramezani M. and Monroe M.B., Biostable Segmented Thermoplastic Polyurethane Shape Memory Polymers for Smart Biomedical Applications, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**, 1956-1965, 2022.
3. Pieczyska E., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K., Staszczak M., Gradys A., and Majewski M., Thermomechanical Properties of Polyurethane Shape Memory Polymer–Experiment and Modelling, *Smart Mater. Struct.*, **24**, 045043, 2015.
4. Xu Z., Cui Y., Li T., Dang H., Li J., and Cheng F., Enhanced Mechanical and Shape Memory Properties of Poly(propylene glycol)-Based Star-Shaped Polyurethane, *J. Macromol. Chem. Phys.*, **221**, 2000082, 2020.
5. Huang Z., Ban J., Pan L., Cai S., and Liao J., New Star-Shape Memory Polyurethanes Capable of Thermally Induced Recovery and Hydrogen Bond-Self-Healing, *New J. Chem.*, **45**, 8427-8431, 2021.
6. Chun B.C., Chong M.H., and Chung Y.C., Effect of Glycerol Cross-Linking and Hard Segment Content on the Shape Memory Property of Polyurethane Block Copolymer, *J. Mater. Sci.*, **42**, 6524-6531, 2007.
7. Babaie A., Rezaei M., and Sofla R.L.M., Investigation of the Effects of Polycaprolactone Molecular Weight and Graphene Content on Crystallinity, Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Polyurethane/Graphene Nanocomposites, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **96**, 53-68, 2019.
8. Razzaghi D., Rezaei M., and Babaie A., The Effect of Incorporating Graphene and Polycaprolactone-Grafted Graphene Oxide Nanosheets on Thermal and Physico-Mechanical Properties, Microstructure and Biocompatibility of Electrospun Polyurethane Nanocomposite Mats, *J. Compos. B. Eng.*, **224**, 109210, 2021.
9. Sofla R.L.M., Rezaei M., and Babaie A. Investigation of the Effect of Graphene Oxide Functionalization on the Physical, Mechanical and Shape Memory Properties of Polyurethane/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *Diam Relat Mater.*, **95**, 195-205, 2019.
10. Cao F. and Jana S.C. Nanoclay-Tethered Shape Memory Polyurethane Nanocomposites, *J. Polym.*, **48**, 3790-3800, 2007.
11. Chung T., Romo-Uribe A., and Mather P.T., Two-Way Reversible Shape Memory in a Semicrystalline Network, *Macromolecules*, **41**, 184-192, 2008.
12. Sakhavi M., Sofla R.L.M, Rezaei M., and Miralvar M.R., Synthesis of Chemically-Crosslinked Multi-Arm Star-Shaped Polyurethane with Triple-Shape Memory Effect, *J. Mech.*

Behav. Biomed. Mater., **141**, 105793, 2023.

13. Gorodzha S., Surmeneva M., and Surmenev R., Fabrication and Characterization of Polycaprolactone Cross-Linked and Highly-Aligned 3-D Artificial Scaffolds for Bone Tissue Regeneration via Electrospinning Technology, *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng. A*, **98**, 012024 2015.
14. Eyvazzadeh Kalajahi A., Rezaei M., and Abbasi F., Preparation, Characterization, and Thermo-Mechanical Properties of Poly(ε-caprolactone)-Piperazine-Based Polyurethane-Urea Shape Memory Polymers*, J. Mater. Sci*., **51**, 4379-4389, 2016.
15. Mya K.Y., Gose H.B., Pretsch T., Bothe M., and He C., Star-Shaped POSS-Polycaprolactone Polyurethanes and Their Shape Memory Performance*, J. Mater. Chem*., **21**, 4827-4836, 2011.
16. Pereira I.M., and Oréfice R.L., Study of the Morphology Exhibited by Linear Segmented Polyurethanes, *Macromol. Symp.,* **299-300**, 190-198, 2011.
17. Güney A., Kiziltay A., Hasirci N., and Tanir T.E. Synthesis and Characterization of Polycaprolactone-Based Segmented Polyurethanes*, Turk. J. Chem*., **43**, 452-463, 2019.
18. Jalili Marand M., Rezaei M., Babaie A., and Lotfi R., Synthesis, Characterization, Crystallinity, Mechanical Properties, and Shape Memory Behavior of Polyurethane/Hydroxyapatite Nanocomposites*, J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **31**, 1662-1675, 2020.
19. Grande C.D., Mangadlao J., Fan J., De Leon A., Delgado-Ospina J., Rojas J.G., and Advincula R., Chitosan Cross-linked Graphene Oxide Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity for Application in Food Industry, *Macromol. Symp.,* **374**, 1600114, 2017.
20. Haghayegh M., Sadeghi G.M.M., and Shamayeli B., Synthesis of Shape Memory Polyurethane/Nanoclay Composites: Chemical Structure and Interactions between Polymer and Nanoclay Particles*, Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 19-30, 2012.
21. Chung Y.C., Cho T.K., and Chun B.C., Flexible Cross-Linking by Both Pentaerythritol and Polyethyleneglycol Spacer and Its Impact on the Mechanical Properties and the Shape Memory Effects of Polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2800-2808, 2009.