

طراحی و ساخت محرک بر پایه پلیمر هوشمند با حافظه شکلی

Design and Manufacture of Actuator Based on Smart Shape Memory Polymer

سید احمد ابراهیمی، مهرداد کوکبی*، محمد علی سمسارزاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صنادوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

دریافت: ۸۴/۷/۳۱ پذیرش: ۸۴/۷/۱۰

چکیده

محرکها، ابزار قابل کنترل مولد کار هستند که ورودی در آنها تحریک گرمایی، الکتریکی یا مغناطیسی و خروجی آنها کرنش یا کار مکانیکی است. با توجه به توسعه کاربرد محرکها، به تازگی از پلیمرهای هوشمند برای ساخت محرکها استفاده می شود. پلیمرهای هوشمند دسته ای از مواد خالص یا مرکب با هوشمندی ذاتی همراه با قابلیتهای خود تطبیقی در مقابل تحریک خارجی هستند. پلیمرهای با حافظه شکلی نیز که نوعی از مواد هوشمند هستند، در اثر تحریک بیرونی قابلیت بازیابی شکل اولیه و دائمی خود را دارند. در این پژوهش، محرکی از پلی اتیلن شبکه ای شده با حافظه شکلی ساخته شده است و اثر عوامل مختلفی نظری درصد عامل شبکه ای کننده، دمای تغییر شکل، مقدار کشش، سرعت کشش، نحوه سرمایش و سرعت گرمایش روی مقدار بازیابی شکلی نهایی، سرعت بازیابی و رفتار خطی محرک در محدوده بین ۹۰ تا ۱۰ درصد از بازیابی نهایی بررسی شده است. با استفاده از نتایج بدست آمده می توان رفتار محرکهای ساخته شده از پلی اتیلن شبکه ای را در این محدوده کنترل کرد.

واژه های کلیدی

محرک، حافظه شکلی،
پلی اتیلن شبکه ای، پلیمر هوشمند،
بازیابی شکلی

مقدمه

دارد. عملده ترین روش های تحریک شامل تحریک الکتریکی، مغناطیسی، گرمایی، نوری، مکانیکی و شیمیایی است [۱، ۲].

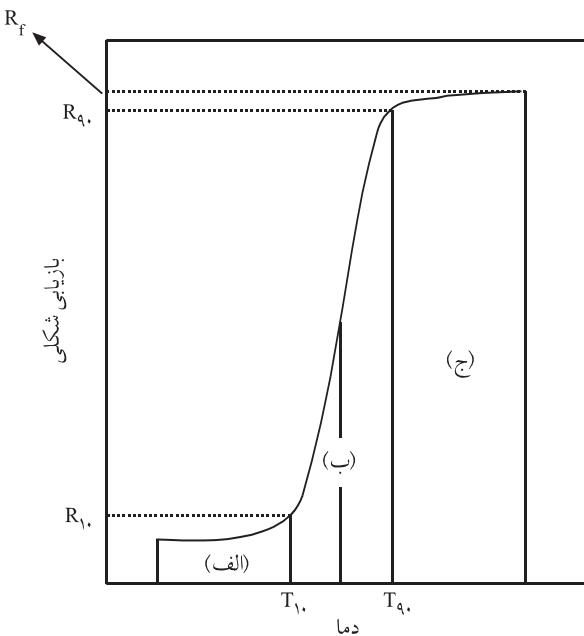
محرکها از اجزای اصلی در ساخت روباتها هستند، پلیمرهای هوشمند به عنوان بهترین گزینه ها در ساخت محرکها و روباتها بشمار

محرکها ابزاری هستند که در اثر تحریک، دچار کرنش می شوند. در حقیقت محرکها در پاسخ به دستور یا علایم کنترلی، کار انجام می دهند.

مقدار کاری که محرکها انجام می دهند و مقدار انرژی مصرفی آنها برای انجام کار مورد نظر به طور قابل توجهی به روش تحریک بستگی

Key Words

actuator, shape memory, crosslinked polyethylene, smart polymer, shape recovery



شکل ۱ نمودار رفتار بازیابی شکلی برای پلیمری با حافظه شکلی [۸,۹]

(ب) درصد بازیابی کرنش بین 10° و 90° درصد و ناحیه (ج) درصد بازیابی کرنش بیش از 90° درصد را نشان می دهد [۸,۹]. همان طور که از شکل ۱ مشخص است، منحنی رفتار بازیابی شکلی، S شکل است و به منحنی بازیابی تغییر شکل انتگرال یا منحنی انتگرال اثر حافظه معروف است. سرعت بازیابی (V_r) در منحنی رفتار بازیابی شکلی با توجه به معادله (۱) قابل محاسبه است [۸,۹]:

$$V_r = \frac{d\epsilon R_f}{dT} \quad (1)$$

که در این معادله dT/dt سرعت گرمایش نمونه و ϵ مقدار کرنش اعمال شده به نمونه است.

با شبکه ای کردن زنجیرهای پلیمری، حرکت یا جریان یافتن زنجیرهای پلیمری در اثر تنش تقریباً به طور کامل متوقف می شود. نقاط شبکه ای شده به عنوان نقاط ثابت یا گره خودرگهای پایدار از حرکت زنجیرهای در داخل و خارج شدن آنها از هم دیگر جلوگیری می کنند. این شبکه ها می توانند به طور فیزیکی یا شیمیابی تشکیل شوند. پلیمرهای با حافظه شکلی شبکه ای به طور شیمیابی مواد انحلال ناپذیری را تشکیل می دهند که در حالهای مناسب، متورم می شوند. شکل آنها حین شبکه ای شدن ثابت باقی می ماند و بعد از آن نیز تغییر نمی کند [۷]. با وجود این، شبکه ای کردن می تواند خواص فیزیکی و مکانیکی را در دماهای بالاتر بهبود بخشد. در این پژوهش، از پلی اتیلن شبکه ای با

می روند. پلیمرهای هوشمند در برابر تحریکهای کوچک خارجی (فیزیکی یا شیمیابی)، عکس العمل نشان می دهند. این عکس العمل به شکل تغییرات بزرگ در خواص پلیمر نظیر مدول، گرانروی و تنفس تسليم ظاهر می شود [۱,۳].

در سالهای اخیر با مطرح شدن پلیمرهای هوشمند، توجه پژوهشگران به پلیمرهای با حافظه شکلی معطوف شده است. این پلیمرها در مقایسه با دیگر مواد با حافظه شکلی مزایای متعددی دارند که مهمترین آنها عبارتند از هزینه و چگالی کم، امکان تغییر شکلهای قابل توجه و قابلیت فراورش آسان [۴].

حافظه شکلی به قابلیت ویژه برخی مواد برای به خاطر آوردن، همچنین بازگشت به شکل اولیه خود در اثر تحریک خارجی، حتی بعد از تغییر شکلهای نسبتاً زیاد اطلاق می شود. در حقیقت مواد با حافظه شکلی موادی پاسخ دهنده به تحریک یعنی موادی هوشمند هستند [۵]. برخی از آلیاژهای فلزی، سرامیکها، ژلها و پلیمرها جزء مواد با حافظه شکلی هستند. متداولترین ماده ای که چنین خاصیتی نشان داده است نیتیونول، آلیاژی از نیکل و تیتانیم است [۶].

پلیمرهای با حافظه شکلی در ابتدا به طور معمول فرایند می شوند تا شکل دائمی (permanent shape) آنها مشخص شود. آنگاه با گرم کردن پلیمر تا بالای دمای انتقال (T_m یا T_g)، در اثر کار مکانیکی شکل جدید دلخواهی می یابد که با کاهش دما به زیر دمای انتقال، این شکل جدید یا شکل موقت (temporary shape) می تواند حفظ شود. در این حالت در واقع شکل دائمی در نمونه بالقوه ذخیره شده، در حالی که شکل موقت نمونه به نمایش گذاشته شده است. این فرایند برنامه ریزی (programming) نامیده می شود. گرم کردن مجدد پلیمر با حافظه شکلی به بالای دمای انتقال، باعث اثر حافظه شکلی می شود. یعنی شکل دائمی بالقوه ذخیره شده در نمونه، با از دست رفتن شکل موقت، بازیابی می شود. بدین ترتیب با سرد شدن مجدد نمونه پلیمری تا زیر دمای انتقال، نمونه جامد شده، شکل دائمی آن حفظ می شود. نمونه می تواند با برنامه ریزی دیگری شامل گرم کردن تا بالای دمای انتقال، اعمال کار مکانیکی و سرد کردن تا زیر دمای انتقال، شکل موقت جدیدی برگزیند. البته لزومی ندارد که این شکل موقت جدید همان شکل موقت قبلی باشد، نمونه می تواند به هر شکل موقت دلخواه دیگری در آید [۷].

شکل ۱ نمودار رفتار بازیابی شکلی را برای پلیمرهای با حافظه شکلی نشان می دهد. در این شکل R_f مقدار بازیابی شکلی نهایی، R_{10} و R_{90} به ترتیب مقادیر 10° و 90° درصد بازیابی نهایی را بیان می کنند و T_{10} و T_{90} نیز به ترتیب دماهای 10° و 90° درصد بازیابی نهایی را نشان می دهند. بر این اساس ناحیه (الف) درصد بازیابی کرنش کمتر از 10° درصد، ناحیه

حرکت خطی محرك در محدوده ناحیه (ب) در شکل ۱ بررسی می شود.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن سبک LF۰۲۰۰ محصول شرکت پتروشیمی بندر امام با شاخص جريان مذاب $g/min = ۷\text{--}۳$ ، دی کوميل پروکسید (DCP) به عنوان عامل شبکه ای کننده، ضد اکسنده IrgannoX ۱۰۱۰ به دوده به مقدار اندک با مستریچ پلی اتیلن و حلال زایلن ساخت شرک آرمان سینا برای تعیین مقدار ژل استفاده شد.

دستگاهها

دستگاه تجزیه گرمایی DSC مدل PL به منظور تعیین دمای ذوب (T_m)، دمای انتقال بلورها (T_c) و درصد بلورینگی پلی اتیلن (X_c) مخلوط کن داخلی از نوع Brabender Weht ۵۰ برای آمیزه سازی، رئومتر Gotech Testing Machines مدل Toyoseiki به منظور شکل دهنی و شبکه ای کردن، قالب پرس گرم مدل Pars Paygeer مجهر به محافظه گرمایی برای کشش نمونه ها در دمای زیاد و آون گرمایی مدل Carbolite مجهر به نگهدارنده نمونه برای بررسی رفتار بازیابی شکلی بکار گرفته شد.

روشها

فرمولیندی آمیزه ها

برای تهیه آمیزه مناسب برای ساخت محرك، پلی اتیلن با دی کوميل پروکسید که عامل تولید کننده رادیکال است، مخلوط می شود. به منظور جلوگیری از تخریب اکسایشی محرك و نیز به دلیل اینکه نیاز به بیشترین تأخیر در فراورش آمیزه و کمترین تأخیر در عملیات قالبگیری فشاری است، از ضد اکسنده IrgannoX ۱۰۱۰ در آمیزه استفاده می شود. با افزایش مقداری دوده به آمیزه، محرك در مقابل نور فرابنفش مقاوم می شود. البته، معمولاً دوده به مقدار زیادی به آمیزه افزوده می شود، ولی چون هدف تعیین رفتار بازیابی شکلی نمونه پلی اتیلن شبکه ای است. بنابراین، دوده به مقدار بسیار اندک به آمیزه اضافه می شود تا اثر افزودنیها روی نتیجه کار اثری نداشته باشد. دوده به طور غیر مستقیم از راه مستریچ پلی اتیلن حاوی ۴۰ درصد دوده به آمیزه افزوده می شود. در جدول ۱ فرمولیندی انتخاب شده برای تهیه آمیزه ها آمده است.

حافظه شکلی برای ساخت محرك استفاده شده است. با شبکه ای کردن پلی اتیلن، پیوندهای کووالانسی ایجاد شده بین زنجیرهای آن در نواحی بی شکل سبب بهبود خواصی مانند تغییر شکل گرمایی، سایش، مقاومت شیمیایی، مقاومت در برابر ضربه و شکست در اثر تنشهای محیطی، مقاومت در برابر حلالها و مقاومت الکتریکی می شود [۱۰، ۱۱].

چارلز [۷] اولین کسی بود که اثر حافظه در پلی اتیلن شبکه ای را با پرتوهای یون کننده گزارش کرد. شبکه حاصل با اعمال دوز کمی از پرتو یون کننده، شبکه ای شده است. زنجیرهای پلی اتیلن با بکار بردن تنفس مکانیکی در دماهای بیش از دمای ذوب بلورهای پلی اتیلن که در محدوده ۶۰ تا ۱۳۴°C قرار دارد، جهت داده می شوند. با سرد کردن ماده به کمتر از دمای بلورینگی، بلورهای پلی اتیلن تشکیل می شوند و این بلورها می توانند به عنوان نقاط اتصال، شکل موقت پلیمر را حفظ کنند. گرم کردن ماده تا دماهای بیش از دمای ذوب مناطق بلوری، باعث می شود که ماده به شکل دائمی خود که حین فرایند پرتوافکنی ثبت شده بود، برگردد.

از سال ۱۹۶۰ تاکنون، پلی اتیلن به طور کووالانسی شبکه ای شده، به عنوان فیلم یا لوله با قابلیت جمع شدگی گرمایی، به ویژه برای عایقکاری سیمهها یا به عنوان محافظ در برابر خوردگی خطوط لوله ها کاربردهای زیادی داشته است [۱۲].

در سال ۱۹۹۶ بازیابی تنفس ذخیره شده در پلی اتیلن شبکه ای مطالعه شد [۱۲]. مواد مورد استفاده پلی اتیلنها شبکه ای شده اشعه گاما بود. در آن پژوهش، اثر شاخص جريان مذاب و چگالی پلی اتیلن روی مقدار ژل و نیز اثر دوز تابش روی ژل شدن و درصد بازیابی تنفس ذخیره شده، مطالعه شده است.

در سال ۱۹۹۸ اثر حافظه شکلی در پلی اتیلن جزئی شبکه ای بررسی شد [۱۳]. در آن مطالعه با استفاده از مجموعه ای از پلی اتیلنها شبکه ای با دی کوميل پروکسید که مقدار ژل در آنها در محدوده ۵ تا ۲۰ درصد وزنی بود، گرانروی برشی، رفتار بلورینگی و ذوب، خواص دینامیکی - مکانیکی و اثر حافظه شکلی این پلیمرها با توجه به مقدار عامل شبکه ای کننده، بررسی شد. نتایج نشان داد که در شرایط خاص آزمایش، ممکن است که پلی اتیلن جزئی شبکه ای، قابلیت تثبیت شکل مناسب و خواص حافظه شکلی نشان دهد که مشابه با پلی اتیلنها با حافظه شکلی تجاری در دسترس است.

در این پژوهش، ابتدا پلی اتیلن با استفاده از دی کوميل پروکسید به روش شیمیایی شبکه ای می شود. سپس، عواملی نظیر مقدار عامل شبکه ای کننده، دمای تغییر شکل، مقدار کشش، سرعت کشش، نحوه سرماشی و سرعت گرمایش روی بازیابی شکلی نهایی، سرعت بازیابی و

جدول ۱ فرمولیندی انتخابی برای تهیه پلی اتیلن شبکه‌ای.

مسترپچ حاوی ۴۰ درصد دوده	IrgannoX ۱۰۱۰	دی کومیل پروکسید	پلی اتیلن	مواد (درصد وزنی) آمیزه
۲/۵	۰/۲	۰/۵	۹۶/۸	۱
۲/۵	۰/۲	۱/۵	۹۵/۸	۲
۲/۵	۰/۲	۲/۵	۹۴/۸	۳

برابر است با:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} = \frac{60/11}{288} = 0.21$$

يعني در حدود ۲۱ درصد ماده بلووري و بقيه بي شكل است.

آمیزه‌سازی

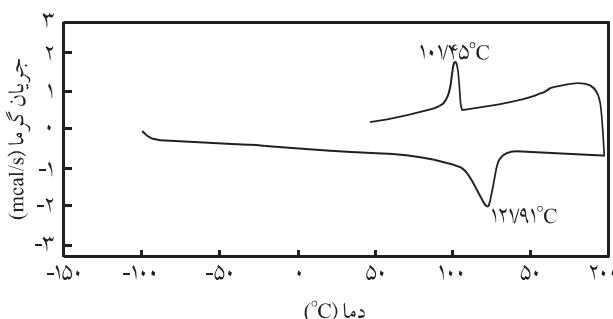
برای مخلوط کردن مواد و تهیه آمیزه‌ها از دستگاه مخلوط کن داخلی استفاده شد. با تنظیم دمای دستگاه برابر 130°C و دور دستگاه معادل 40 rpm کل فرایند اختلاط در 8 min انجام شد.

تعیین منحنی پخت آمیزه

برای شبکه‌ای کردن پلی اتیلن ابتدا دمای پخت به وسیله رئونتر معین شد و به کمک منحنی پخت، زمان لازم برای شبکه‌ای کردن آمیزه‌ها بدست آمد. در این پژوهش دمای 180°C برای پخت یا شبکه‌ای کردن پلی اتیلن در نظر گرفته شد. منحنی گشتاور بر حسب زمان برای هر سه آمیزه در شکل ۳ آمده است.

شكل دهی نمونه‌ها

برای شبکه‌ای کردن آمیزه‌ها از پرس گرم و روش قالبگیری فشاری استفاده شد. دمای دستگاه 180°C تنظیم شد، آمیزه‌ها به مدت 10 min



شکل ۲ نمودار DSC پلی اتیلن سبک مورد بررسی.

عوامل مؤثر بر رفتار بازیابی شکلی

در جدول ۲ مهمترین عوامل بررسی شده روی رفتار بازیابی شکلی نمونه‌ها همراه با سطوح در نظر گرفته شده با توجه به کار پژوهشگران قبلی در این زمینه آمده است [۸، ۹، ۱۴-۱۶].

تعیین شکل شناسی به کمک تجزیه گرماسنگی پویشی تقاضی

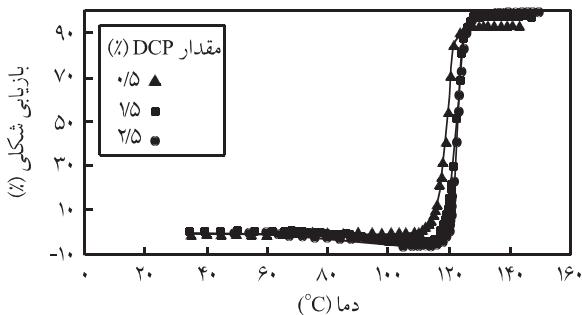
با استفاده از دستگاه DSC به طور رفت و برگشتی، دماهای ذوب (T_m) و انتحال بلورهای (T_i) پلی اتیلن اندازه گیری شد. نمونه با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای 100°C -تا دمای 200°C گرمادهی شد. سپس، با همان سرعت سرد شد. طبق شکل ۲، دمای ذوب پلی اتیلن مورد بررسی برابر 122°C و دمای انتحال بلورهای آن برابر 102°C است. همچنین، درجه بلوورینگی پلی اتیلن مورد استفاده به کمک معادله (۲) محاسبه شد [۱۷]:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \quad (2)$$

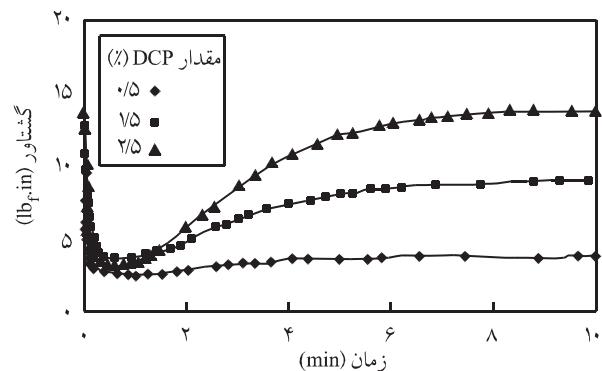
که در این معادله X_C و ΔH_m به ترتیب درجه بلوورینگی و آنتالپی ذوب آنتالپی ذوب پلی اتیلن 100 درصد بلووري است. با توجه به شکل ۲ مقدار ΔH_m نمونه برابر $60/11 \text{ kJ/kg}$ و مقدار ΔH_m° برابر 288 kJ/kg گزارش شده است [۱۷]. در نتیجه درجه بلوورینگی نمونه

جدول ۲ عوامل بررسی شده مؤثر بر رفتار بازیابی شکلی نمونه‌ها به همراه سطوح آنها.

عامل	سطح اول	سطح دوم	سطح سوم
مقدار دی کومیل پروکسید (%)	۰/۵	۱/۵	۲/۵
دمای تغییر شکل ($^{\circ}\text{C}$)	۱۱۰	۱۳۰	۱۵۰
نسبت کرنش (%)	۵۰	۱۰۰	۱۵۰
سرعت کشش (mm/s)	۰/۰۵	۰/۵	۱
نحوه سرمایش	سریع	تلدریجی	-
سرعت گرمایش ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)	۱	۵	۱۰



شکل ۴ اثر DCP روی رفتار بازیابی شکلی پلی اتیلن شبکه‌ای در دما، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C ، 50 mm/s درصد و $0/5\text{ mm/s}$ سرماش سریع و سرعت گرمایش در آون معادل 50°C/min .



شکل ۳ نمودار پخت آمیزه‌ها.

زیر پرس قرار گرفتند تا پخت کامل شود.

مرتبه روی نمونه انجام شد. به این ترتیب که محرك در دماهایی بیش از دمای ذوب بلورهای پلی اتیلن گرم شد و در آن دما، در اثر کشش طول آن از $1\text{ اب}^{\circ}\text{C}$ افزایش یافت. پس از آن محرك خنک شد تا شکل موقت آن حفظ شود. سپس، طول محرك در آون گرمایی با افزایش دما، تا 140°C کاهش یافت. در چرخه بعدی دوباره محرك تا دماهایی بیشتر از دمای ذوب بلورهای پلی اتیلن گرم شد. در آن دما با اعمال نیرو، دوباره طول آن به $1\text{ اب}^{\circ}\text{C}$ رسانده شد و در همان حال با حفظ نیرو خنک شد. پس از آن محرك در آون قرار داده شد که طول آن با افزایش دما تا 140°C کاهش یافت. چرخه‌های بعدی نیز به همین ترتیب انجام شد، مقدار بازیابی شکلی محرك در هر چرخه محاسبه و نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

نتایج و بحث

اثر عوامل مختلف بر حافظه شکلی

اثر هر شش عامل ذکر شده در جدول ۲ روی مقدار بازیابی شکلی نهایی نمونه‌ها بررسی شد. در ابتدا سه سطح از DCP در نظر گرفته شد، منحنی بازیابی شکلی بر حسب دما برای آن رسم شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار DCP در محدوده تعیین شده، مقدار بازیابی نهایی اندکی افزایش می‌یابد که با توجه به مقدار ژل در جدول ۳ امری قابل انتظار است. در فرایند گرمایش نمونه، مشاهده می‌شود که با افزایش دما، ابتدا طول نمونه افزایش و سپس کاهش می‌یابد. علت امر این است که در اینجا دو سازوکار متمایز حاکم است. اولین سازوکار این است که با افزایش دما طول نمونه افزایش می‌یابد، یعنی انبساط ناشی از گرمایش باعث افزایش طول نمونه می‌شود. سازوکار دوم این است که چون در نمونه‌ها تش

کشش نمونه‌های در دمای بالا نمونه‌های انتخاب شده برای آزمون کشش در دمای بالا به طول 40 mm عرض 13 mm و ضخامت $7/3\text{ mm}$ بودند.

آزمون بازیابی شکلی

برای بررسی رفتار بازیابی شکلی نمونه‌ها از آون گرمایی و نگهدارنده نمونه استفاده شد. آون دارای درجه بندی دمایی است که دمای در هر لحظه نشان می‌دهد. همچنین، سرعت گرمادهی در این آون قابل تنظیم است.

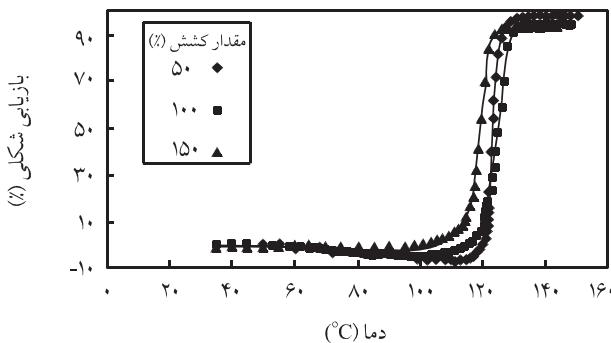
اندازه گیری مقدار ژل

برای تعیین درجه شبکه‌ای شدن پلی اتیلن شبکه‌ای، اندازه گیری مقدار ژل به طور وزنی طبق استاندارد ASTM D ۲۷۶۵ به روش گردش استخراجی با حلال زایلن به مدت 24 h در دمای 140°C انجام شد، نمونه پس از شستشو با استون در شرایط خلاً به مدت 16 h در دمای 170°C رسیدن به وزن ثابت خشک شد. درصد ژل از نسبت وزن نهایی پلیمر پس از استخراج به وزن اولیه آن معین شد. به عبارت دیگر بخش حل نشده بعد از خشک شدن در آون خلاً وزن و درصد ژل به کمک معادله (۳) محاسبه شد:

$$(3) \quad \frac{\text{وزن نمونه پس از استخراج}}{\text{وزن اولیه نمونه}} \times 100 = \text{درصد ژل}$$

آزمون بررسی اثر چرخه

برای تعیین اثر تکرار آزمایش بازیابی شکلی روی مقدار بازیابی شکلی محرك، اثر چرخه بررسی شد. در این روش، آزمون حافظه شکلی چند



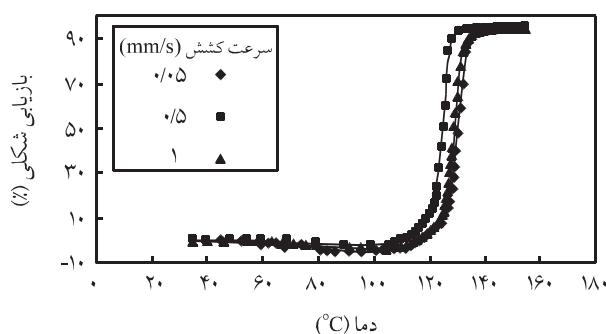
شکل ۶ اثر مقدار کشش روی رفتار بازیابی شبکی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۷۵ درصد DCP، دما و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C و $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در 0.5 mm/s ، سرمایش سریع و سرعت گرمایش در آون معادل $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

110°C ، دمای بازیابی کمتری دارد، کاهش طول ناشی از افزایش آنتروپی بر سازوکار افزایش طول ناشی از انبساط گرمایی غلبه می‌کند که نتیجه آن در آغاز خطی با شیب صفر روی محور دمایست. سپس، افزایش طول در اثر افزایش دما مشاهده می‌شود.

در شکل ۶ با افزایش مقدار کشش، مقدار بازیابی نهایی انداخت کاهش یافته است. علت آن است که با افزایش مقدار کشش، کرنش پلاستیک ذخیره شده در نمونه بیشتر شده، باعث کاهش انداخت بازیابی نهایی شده است.

یکی دیگر از عوامل مهم روی رفتار بازیابی شبکی، اثر سرعت کشش است. طبق شکل ۷ مشخص است که تغییر سرعت کشش اثر محسوسی روی مقدار بازیابی نهایی این محرك خاص ندارد.

از دو شیوه متفاوت سرد کردن سریع و کند برای خنک کردن نمونه ها پس از عملیات کشش در دمای زیاد استفاده شده است. اثر نحوه سرد



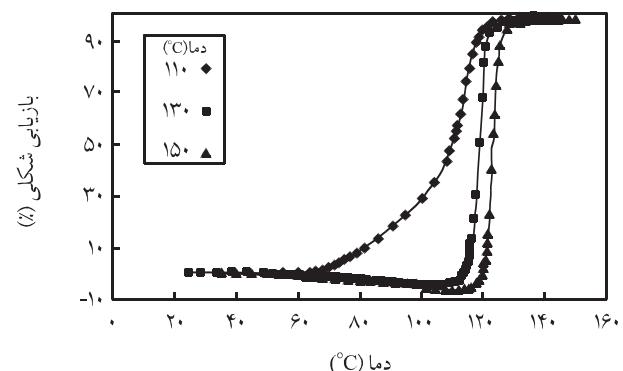
شکل ۷ اثر سرعت کشش روی رفتار بازیابی شبکی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۰/۵ درصد DCP، دما و مقدار کشش به ترتیب برابر 130°C و $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ درصد، سرمایش سریع و سرعت گرمایش در آون معادل $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

جدول ۳ نتایج حاصل از آزمایش اندازه گیری ژل.

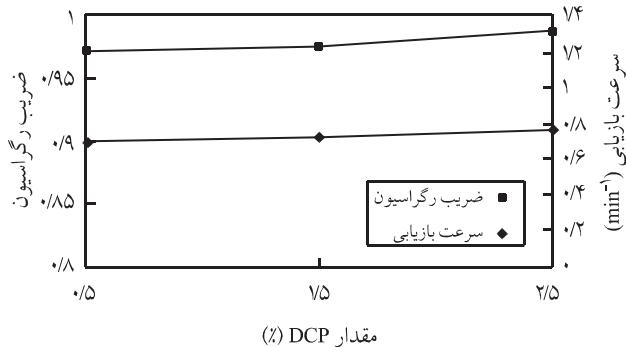
نمونه دارای DCP	وزن اولیه (g)	وزن نهایی (g)	مقدار ژل (%)
۰/۵ درصد	۰/۳۰۰	۰/۱۰۵	۳۵
۱/۵ درصد	۰/۳۰۰	۰/۱۸۳	۶۱
۲/۵ درصد	۰/۳۰۰	۰/۲۱۶	۷۲

کشسان ذخیره شده و آنتروپی سامانه با کشش کاهش یافته است، با افزایش دما زنجیرها تحرک لازم را برای آزادسازی تنش و افزایش آنتروپی می‌یابند. بنابراین، در این نمونه‌ها ابتدا سازوکار اول حاکم است، پس از این که دما کمی افزایش یافت، سازوکار دوم حاکم شده، باعث می‌شود که نمونه بازیابی شبکی انجام دهد. البته در نمونه‌های دارای ۲/۵ درصد دی کومیل پروکسید، اثر افزایش طول ناشی از انبساط گرمایی اندک است. علت آن است که نمونه‌های دارای ۲/۵ درصد دی کومیل پروکسید، تشکیل شبکه قویتری می‌دهند که انبساط گرمایی در آنها بسیار اندک است.

در ادامه سه سطح مختلف از دمای کشش انتخاب شد که اثر دمای کشش روی رفتار بازیابی شبکی پلی اتیلن شبکه‌ای در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کشش، بازیابی شبکی نیز در دماهای بیشتری اتفاق می‌افتد. تغییر دما اثری روی مقدار بازیابی نهایی ندارد و فقط کافی است دمای کشش بیشتر از دمای انتقال بلورهای (T_c) پلی اتیلن شبکه‌ای باشد، نکته قابل تأمل ضرورت رسیدن دمای بازیابی به نزدیکی (10°C تا 20°C) دمای کشش اولیه است. نمونه‌ای که در دمای انتقال بلوری کشیده شده (نمونه کشیده شده در



شکل ۸ اثر دما روی نمودار بازیابی شبکی پلی اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۰/۵ درصد DCP، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ درصد و 0.5 mm/s ، سرمایش سریع و سرعت گرمایش در آون معادل $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

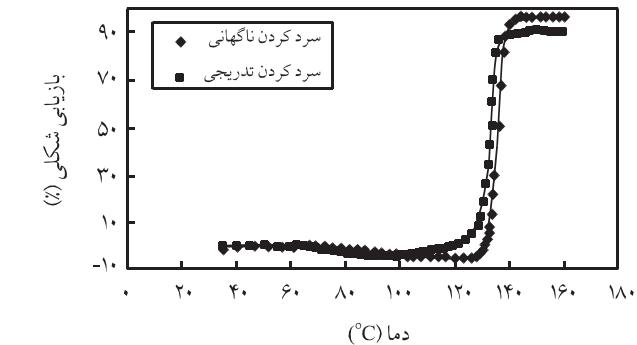


شکل ۱۰ اثر مقدار DCP روی ضریب رگرسیون و سرعت بازیابی محرك.

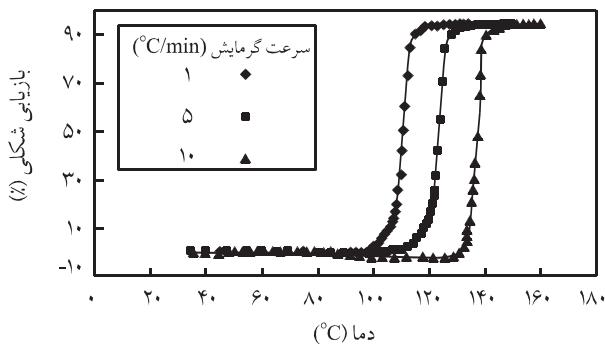
سه سرعت گرمایش متفاوت برای گرم کردن نمونه‌ها در نظر گرفته شده است. با توجه به شکل ۹، تغییر سرعت گرمایش اثری روی مقدار بازیابی نهایی ندارد. اما، با افزایش سرعت گرمایش در آون، بازیابی شکلی دیرتر اتفاق می‌افتد. یعنی بنظر می‌رسد که دمای بازیابی شکلی، افزایش یافته است، اما در حقیقت این طور نیست. علت آن است که در سرعتهای کم گرمایش، دمای نمونه و آون تقریباً یکسان است. اما، با افزایش سرعت گرمایش، دمای نمونه با کمی تأخیر به دمای آون می‌رسد، زیرا برای انتقال گرمایش بین نمونه و آون حداقل زمانی لازم است. یعنی در سرعتهای گرمایش زیاد، دمای نمونه همواره از دمای آون کمی کمتر است و این طور بنظر می‌رسد که دمای بازیابی افزایش یافته است. محرك مورد استفاده باید دارای سرعت عکس العمل (بازیابی) مناسب باشد. بنابراین، اثر هر شش عامل روی سرعت بازیابی بررسی شده است. سرعت بازیابی نمودارها در شکلهای ۴ تا ۹ با توجه به معادله (۱) محاسبه شده است و بر حسب عوامل مختلف مانند مقدار DCP، دمای کشش، مقدار کشش، سرعت کشش، نحوه سرمایش و سرعت گرمایش در شکلهای ۱۰ تا ۱۵ نشان داده شده است. در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که افزایش مقدار DCP، تغییر محسوسی روی سرعت بازیابی محرك ندارد، یعنی اگر چه شبکه‌ها از حیث قدرت، متفاوتند و مقادیر بازیابی متفاوتی نشان می‌دهند، ولی سرعت بازیابی آنها یکسان است.

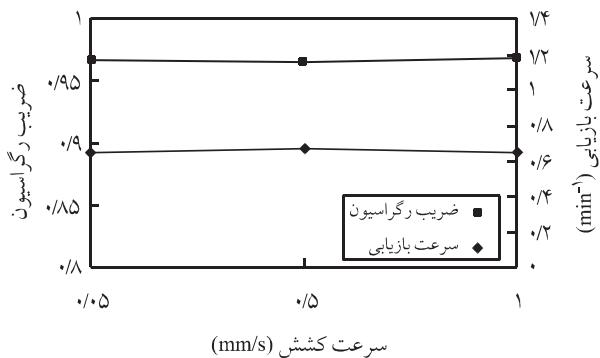
در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که با افزایش دمای کشش از 110°C به 130°C سرعت بازیابی به شدت افزایش می‌یابد، پس از آن با افزایش دما، تغییر چندانی نمی‌کند. از آنجا که T_g پلیمر برابر 102°C و T_m آن حدود 122°C است، یعنی وقتی کشش در دمای‌های بیشتر از دمای ذوب انجام شده است، نتایج سرعت بازیابی نمونه‌ها به یکدیگر نزدیکتر است.

در شکل ۱۲ اثر مقدار کشش روی سرعت بازیابی شکلی نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کشش، سرعت بازیابی اندکی افزایش می‌یابد، ولی تغییر سرعت کشش اثری روی سرعت

شکل ۱۱ اثر نحوه سرمایش روی رفتار بازیابی شکلی پلی‌اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۰/۵ درصد DCP، دما، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C در صد و ۰/۵ mm/s و سرعت گرمایش در آون معادل $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

کردن نمونه روی رفتار بازیابی شکلی در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود در نمونه‌هایی که به طور سریع پس از کشش سرد شده‌اند، مقدار بازیابی نهایی بیشتر است. علت این امر هم به این دلیل است که اگر بعد از کشش نمونه در دمای زیاد، نمونه فوراً سرد شود، حرکت مولکولها متوقف شده، بلورهای پلی‌اتیلن تشکیل می‌شوند. در واقع اثر قفل کردن این بلورهاست که امکان مشاهده بازیابی شکلی محرك را در هر زمان با اعمال گرمایش میسر می‌کند. اما، اگر بعد از کشش در دمای‌های زیاد نمونه به آرامی و آهستگی خنک شود، چون زنجیرهای دمای افزایشی جنبشی کافی دارند، بنابراین بخش محدودی از اتصالات عرضی نایایدار از بین رفته، همچنین برخی از زنجیرهای روی یکدیگر می‌لغزند و مقداری کرنش پلاستیک در ماده باقی می‌ماند. با افزایش دما در زمانهای بعدی این مقدار کرنش پلاستیک بر نخواهد گشت، در نتیجه مقدار بازیابی نهایی در این حالت کمتر خواهد بود.

شکل ۱۲ اثر سرعت گرمایش در آون روی رفتار بازیابی شکلی پلی‌اتیلن شبکه‌ای در مقدار ۰/۵ درصد DCP، دما، مقدار و سرعت کشش به ترتیب برابر 130°C ، 150°C در صد و ۰/۵ mm/s و سرعت گرمایش سریع.

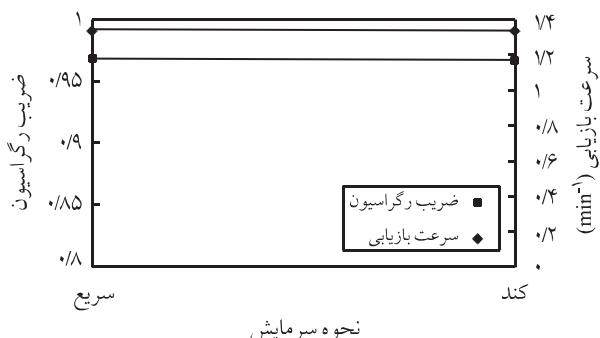


شکل ۱۳ اثر سرعت کشش روی ضریب رگراسیون و سرعت بازیابی محرک.

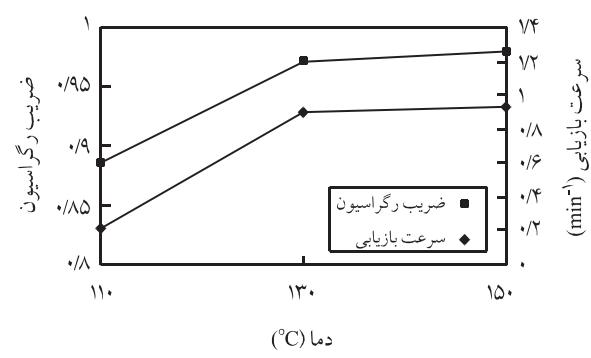
ضریب رگراسیون اندکی افزایش می‌یابد (شکل ۱۰). با افزایش دما از 110°C به 130°C ضریب رگراسیون به شدت افزایش می‌یابد، پس از آن با افزایش دما تغییر چندانی نمی‌کند (شکل ۱۱). با افزایش مقدار کشش، ضریب رگراسیون تغییر محسوسی نمی‌کند، (شکل ۱۲). همچنین، افزایش سرعت کشش اثری روی ضریب رگراسیون ندارد (شکل ۱۳). نحوه سرد کردن و تغییر سرعت گرمایش (شکلهای ۱۴ و ۱۵) اثری روی ضریب رگراسیون ندارد.

نتایج آزمون اندازه گیری ژل

برای تخمین درجه شبکه‌ای شدن در نمونه‌های شبکه‌ای، آزمایش اندازه گیری ژل انجام شد. پس از کامل شدن استخراج، درصد ژل برای نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. طبق جدول ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار DCP که با افزایش بازیابی نهایی همراه است، مقدار ژل نیز افزایش می‌یابد. یعنی ضرورت وجود حافظه شبکی، شبکه‌ای شدن نمونه (به طور فیزیکی یا شیمیایی) است، هر چه مقدار عامل شبکه‌ای کننده بیشتر باشد، مقدار ژل نیز بیشتر خواهد بود، بنابراین بازیابی نهایی افزایش می‌یابد.



شکل ۱۴ اثر نحوه سرمایش روی ضریب رگراسیون و سرعت بازیابی محرک.

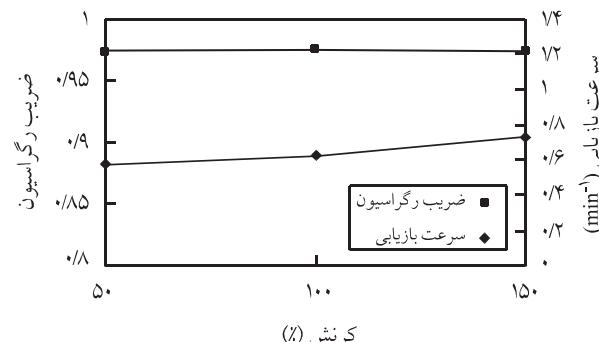


شکل ۱۱ اثر دمای کشش روی ضریب رگراسیون و سرعت بازیابی محرک.

بازیابی ندارد (شکل ۱۳). که این نتایج طبق معادله تجربی (۱) قابل انتظار است.

همچنین از روی مقادیر سرعت بازیابی که در شکل ۱۴ نشان داده شده است، مشاهده می‌شود که نحوه سرد کردن اثر محسوسی روی سرعت بازیابی محرک ندارد. در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود که با افزایش سرعت گرمایش، سرعت بازیابی به شدت افزایش می‌یابد.

در بعضی از کاربردها لازم است که نحوه رفتار محرک خطی باشد، اما همان طور که قبلاً گفته شد، منحنی بازیابی شبکی، انتگرالی یا S شکل است. بنابراین، دو دمای T_{10} و T_{90} که به ترتیب متناظر با دمای 10°C و 90°C درصد از بازیابی نهایی هستند، ملاک قرار گرفته، رفتار محرک در این محدوده خطی بررسی شده است. از ضریب رگراسیون خط در محدوده بین دو دمای T_{10} و T_{90} برای سنجش میزان تطبیق رفتار محرک با محدوده خطی منحنی بازیابی شبکی استفاده شده است. یعنی هر چه ضریب رگراسیون در این محدوده به عدد یک نزدیکتر باشد، رفتار محرک خطی تر است. از روی مقادیر ضریب رگراسیون که برای تک تک عوامل مؤثر جداگانه همراه با سرعت بازیابی به ترتیب در شکلهای ۱۰ تا ۱۵ رسم شده است مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار DCP،

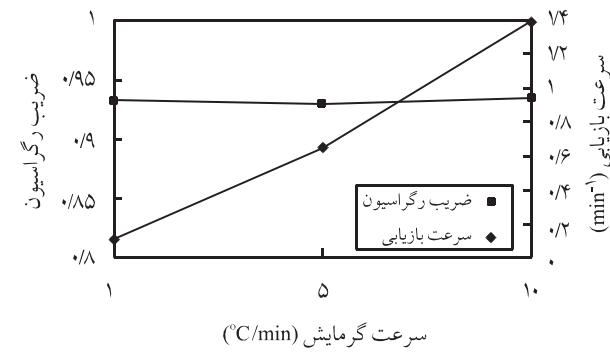


شکل ۱۲ اثر مقدار کشش روی ضریب رگراسیون و سرعت بازیابی محرک.

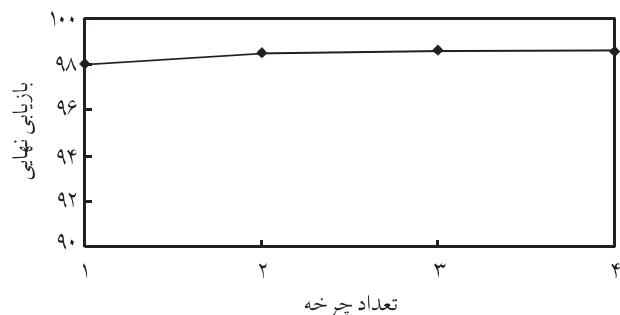
نتیجه گیری

پلی اتیلن سبک شبکه‌ای شده با دی کومیل پروکسید با برنامه ریزی خاص خاصیت حافظه شکلی نشان می‌دهد، بنابراین پلیمری هوشمند است. اثر اهم عوامل مختلف روی منحنی بازیابی شبکه‌ای پلی اتیلن شبکه‌ای را می‌توان به موارد زیر خلاصه کرد:

همراه با افزایش غلظت دی کومیل پروکسید، مقدار ژل و درجه شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد، در نتیجه مقدار بازیابی نهایی و ضریب رگرسیون اندکی افزایش می‌یابند، اما افزایش مقدار درصد DCP اثر محسوسی روی سرعت بازیابی ندارد. نمونه‌های کشیده شده در دماهای بیش از دمای ذوب، دمای بازیابی بیشتری نسبت به آنهایی که در دمای انتقال بلورها کشیده شده‌اند، دارند. با افزایش دمای کشش، بازیابی نهایی تغییر چندانی نمی‌کند، اما سرعت بازیابی و ضریب رگرسیون به شدت افزایش می‌یابند. با کاهش مقدار کشش، مقدار بازیابی نهایی اندکی افزایش می‌یابد، اما سرعت بازیابی کاهش می‌یابد. تغییر مقدار کشش اثری روی ضریب رگرسیون منحنی بازیابی ندارد. همچنین، تغییر سرعت کشش روی مقدار بازیابی نهایی، سرعت بازیابی و ضریب رگرسیون منحنی بازیابی اثری ندارد. مقدار بازیابی نهایی به شدت به نحوه سرد کردن نمونه پس از کشش گرم وابسته است. هر چه سرد کردن سریعتر باشد، مقدار بازیابی نهایی افزایش می‌یابد. همچنین، سرعت بازیابی و ضریب رگرسیون منحنی بازیابی به نحوه سرد کردن وابسته نیستند. با افزایش سرعت گرمایش، دمای بازیابی شبکی افزایش می‌یابد. تغییر سرعت گرمایش روی مقدار بازیابی نهایی و ضریب رگرسیون منحنی بازیابی اثری ندارد، اما با افزایش سرعت گرمایش، سرعت بازیابی به شدت افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که بازیابی نهایی محرك با افزایش چرخه های آزمایش، اندکی افزایش می‌یابد. بدین ترتیب می‌توان رفتار محرك را در محدوده بین ۱۰ و ۹۰ درصد از بازیابی کنترل کرد.



شکل ۱۵ اثر سرعت گرمایش روی ضریب رگرسیون و سرعت بازیابی محرك.



شکل ۱۶ اثر چرخه روی بازیابی شبکی نهایی محرك.

نتایج آزمون بررسی اثر چرخه

برای اطمینان از اینکه محرك ساخته شده را می‌توان بیش از یک مرتبه استفاده کرد، آزمایش بازیابی شبکی چند مرتبه روی آن تکرار شد. در هر تکرار، مقدار بازیابی نهایی محرك محاسبه شد. آزمون بازیابی شبکی طی چهار چرخه روی محرك انجام شد و نتایج در شکل ۱۶ ارائه شده است. با توجه به شکل ۱۶ مشاهده می‌شود که بازیابی نهایی محرك با افزایش چرخه های آزمایش، اندکی افزایش می‌یابد. این افزایش در چرخه های ابتدایی بیشتر است و پس از چند چرخه، افزایش قابل ملاحظه ای مشاهده نمی‌شود. علت آن است که در چرخه اول مقداری کرنش پلاستیک در نمونه باقی می‌ماند و مقدار بازیابی نهایی را کاهش می‌دهد. اما، در چرخه های بعدی اثر کرنش پلاستیک به تدریج کمتر می‌شود.

مراجع

- Zupan M., Ashby M.F. and Fleck N.A., Actuator Classification and Selection-The Development of a Database, *Adv. Eng. Mater.*, **4**, 933-940, 2002.
- Su J. and Harrison J.S., Polymer-Polymer Bilayer Actuator, *US Pat.*, 6,545,391 B1, 2003.
- Chinn D.A. and Irvin D.J., Actuator Device Utilizing a Conductive Polymer Gel, *US Pat.*, 6,685,442 B2, 2004.
- Gandhi M.V. and Thompson B.S., *Smart Materials and Structures*, Chapman and Hall, 212-215, 1992.
- Ohki T., Ni Q., Ohsako N. and Iwamoto M., Mechanical and

- Shape Memory Behaviour of Composites with Shape Memory Polymer, *Composites: Part A*, **35**, 1065-1073, 2004.
6. Shearwood C., Fu Y.Q., Yu L. and Khor K.A., Spark Plasma Sintering of TiNi Nano-Powder, *Scripta Materialia*, **52**, 455-460, 2005.
 7. Lendlein A. and Kelch S., Shape-Memory Polymer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2034-2057, 2002.
 8. Luo X., Zhang X., Wang M., Ma D., Xu M. and Li F., Thermally Stimulated Shape Memory Behaviour of Ethylene Oxide-Ethylene Terephthalate Segmented Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2433-2440, 1997.
 9. 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.
 10. Krul L.P., Matusevich Y.L., Brzhnikova L.Y., Matveeva N.G. and Musaelyan I.N., Properties of Chemically Crosslinked Polyethylene with a Reversible Network, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **18**, 69-71, 1991.
 11. Rafizadeh M. and Mohseni S., Effect of DCP Crosslinking on the Mechanical and Electrical Properties of LDPE, *Anteck*, 2002.
 12. Kumar S. and Pandya M.V., Thermally Recoverable Crosslinked Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 823-829, 1997.
 13. Fengkui L., Wei Z., Xian Z., Chuntian Z. and Mao X., Shape Memory Effect of Slightly Crosslinked Polyethylene, *Chin. J. Polym. Sci.*, **16**, 155-163, 1998.
 14. Ma D., Wang M., Zhang X. and Luo X., Compositional Heterogeneity Thermoset and Shape Memory Properties of Ethylene Oxide-Ethylene Terephthalate Segmented Copolymer with Long Soft Segment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 947-955, 1998.
 15. Pakula T. and Trznadel M., Thermally Stimulated Shrinkage Forces in Oriented Polymers: 1. Temperature Dependence, *Polymer*, **26**, 1011-1018, 1985.
 16. Trznadel M., Pakula T. and Kryszewski M., Thermally Stimulated Shrinkage Forces in Oriented Polymers: 2. Time Dependence, *Polymer*, **26**, 1019-1024, 1985.
 17. Khonakdar Sangdehi H.A., *Preparation of PE-based Heat Shrinkable Material and Study of Effective Parameters on its Shrinkability*, PhD Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, July 2003.