

Mechanical and Shape Memory Properties of Poly(vinyl acetate)/Poly(lactic acid) Blends

Masoud Babaahmadi¹, Mohammad Sabzi^{1*}, and Ismaeil Ghasemi²

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Maragheh, P.O. Box: 55181-83111, Maragheh, Iran

2. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 4 July 2017, accepted: 4 February 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Shape memory polymers (SMPs) are intelligent materials that can be set into temporary shape and return to their permanent (original) shape when an external stimulus is applied. Poly(vinyl acetate) (PVAc) is a low cost biopolymer. However, its use in biomedical applications, especially as an SMP, is limited due to its low modulus and strength. On the other hand, poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polymer with robust structure. Hence, blending of these two polymers can improve mechanical properties as well as shape memory behavior of PVAc.

Methods: a series of shape memory materials were prepared through blending of PVAc and PLA through solution mixing method using chloroform as solvent.

Findings: Microstructure of the prepared samples studied by X-ray diffraction spectroscopy (XRD) and atomic force microscopy (AFM), indicated that the components of the blends were favorably compatible. Moreover, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and tensile test showed that the blending of these compatible biopolymers led to improvement in tensile strength and modulus of PVAc. Finally, the shape memory experiments revealed that the PVAc/PLA blends exhibited improved shape memory behavior as compared with their parent polymers. For instance, by incorporation of 30 wt% PLA into PVAc, the shape recovery increased from 75.4 to 91.5%. The improvement in the shape recovery was assigned to higher stored elastic energy in the blends as compared with that in neat polymers, which provided a larger driving force for corresponding quick and almost complete shape recovery. This procedure may open an avenue to fabricate SMPs through a simple blending method to be applied in different biomedical areas.

Keywords:

poly(vinyl acetate),
poly(lactic acid),
blending,
mechanical properties,
shape memory polymer

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.sabzi@maragheh.ac.ir

Please cite this article using:

Babaahmadi M., Sabzi M., and Ghasemi I., Mechanical and Shape Memory Properties of Poly(vinyl acetate)/Poly(lactic acid) Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 57-68, 2018.

خواص مکانیکی و حافظه شکلی آمیخته‌های پلی(وینیل استات)-پلی(لاکتیک اسید)

مسعود بابااحمدی^۱، محمد سبزی^{۱*}، اسماعیل قاسمی^۲

۱- مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۳۱۱۱-۵۵۱۸۱

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۶/۴/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی و یکم، شماره ۱،
صفحه ۶۸-۵۷، ۱۳۹۷
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2018.1550

چکیده

مواد حافظه شکلی، موادی هستند که قابلیت تغییرشکل از شکل موقت به اصلی را تحت محرک‌های مناسب دارند. هدف از این کار، تهیه مواد حافظه شکلی برپایه مواد پلیمری با استفاده از روش آسان، مقرون به صرفه و بدون نیاز به روش‌های سنتزی پیچیده است. بنابراین، مواد حافظه شکلی با آمیخته‌سازی دو زیست‌پلیمر پلی(وینیل استات) (PVAc) و پلی(لاکتیک اسید) (PLA) با روش اختلاط محلول تهیه شد و ریزساختار آن‌ها به کمک آزمون‌های پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. همچنین، خواص مکانیکی و گرمایی آمیخته‌های تهیه شده با آزمون‌های کشش، گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرمایی-مکانیکی دینامیکی (DMTA) ارزیابی شد. مشاهده میکروسکوپی نشان داد، دو جزء از آمیخته به‌طور یکنواخت در یکدیگر پراکنده شدند و آمیخته‌ای تک‌فاز تشکیل دادند. همچنین، امتزاج‌پذیری اجزای آمیخته با آزمون‌های گرمایی تأیید شد. افزون بر این، نتایج آزمون‌های کشش و DMTA نشان داد، آمیخته‌سازی PVAc با PLA، به افزایش مدول و استحکام PVAc منجر می‌شود. در نهایت، نتایج بررسی‌های رفتار حافظه شکلی نمونه‌ها نشان داد، آمیخته PVAc/PLA دارای ۳۰٪ وزنی PLA خاصیت حافظه شکلی بهتری نسبت به پلیمرهای خالص دارد. به‌عنوان مثال، با افزودن ۳۰٪ وزنی PLA به PVAc، مقدار بازگشت شکلی از ۷۵/۴٪ به ۹۱/۵٪ افزایش یافت. بهبود شایان توجه در مقدار و سرعت بازیابی شکلی، به بیشتر بودن انرژی کشسانی ذخیره شده در آمیخته‌ها نسبت داده شد که نیروی محرکه زیادی برای بازیابی شکلی سریع‌تر و کامل‌تر فراهم می‌کند. آمیخته حافظه شکلی تهیه شده در این کار، با داشتن مزایایی نظیر استفاده از زیست‌پلیمرهای تجاری به‌عنوان مواد پایه، سهولت تهیه و خواص حافظه شکلی خوب، می‌تواند در کاربردهای زیست‌پزشکی مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی

پلی(وینیل استات)،
پلی(لاکتیک اسید)،
آمیخته‌سازی،
خواص مکانیکی،
پلیمر حافظه شکلی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.sabzi@maragheh.ac.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر، پژوهش‌هایی در زمینه تهیه و به‌کارگیری مواد هوشمند یا پاسخگو به محرک به‌سرعت در حال گسترش است. مواد هوشمند، موادی هستند که به‌طور فعال به محرک‌های محیطی پاسخ می‌دهند. این مواد کاربردهای بالقوه زیادی در زمینه‌های مختلف دارند. از جمله این مواد هوشمند، مواد حافظه شکلی است. مواد حافظه شکلی، می‌توانند تحت تأثیر محرک خارجی مانند دما، نور، میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی یا تغییر pH، از حالت تغییرشکل یافته (حالت موقت) به شکل اصلی (حالت دائمی) خود تغییرشکل دهند. بدین ترتیب که ابتدا شکل اولیه و دائمی ماده با روش‌های معمول ایجاد می‌شود. سپس، ماده در اثر فرایندهایی مانند گرمادادن، تغییرشکل دادن و سرانجام سردکردن به حالت موقت تغییرشکل داده می‌شود. محصول نهایی، شکل موقت خود را تا زمانی حفظ می‌کند که تحت تأثیر محرک مشخص خارجی قرار نگرفته است [۱].

ابتدا، آلیاژهای حافظه شکلی (shape memory alloys, SMAs) معرفی شدند. SMAs به‌طور متداول برپایه مواد فلزی نظیر آلیاژ نیکل-تیتانیوم (نیتینول) هستند که بیش از دمای انتقال اثر حافظه شکلی نشان می‌دهند. از این مواد در محرک‌ها و وسایل پزشکی استفاده می‌شود. همچنین، این مواد در کاربردهایی از قبیل سیم‌های ارتودنسی خودتنظیم‌شونده و استنت (stent) برای بازکردن رگ‌های خونی استفاده می‌شوند. SMAها با وجود کاربردهای زیاد، گران‌قیمت و تجزیه‌ناپذیر و در بسیاری از موارد زیست‌ناسازگارند و تنها ۸٪ تغییرشکل برای آلیاژ Ni-Ti گزارش شده است [۲].

نسل جدید این مواد هوشمند، پلیمرهای حافظه شکلی (SMPs) هستند که از اواسط دهه ۱۹۸۰ مورد توجه قرار گرفتند. در دهه اخیر، SMPها به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر سبکی، هزینه تولید کم، فرایندپذیری آسان و خواص مکانیکی-گرمايي تنظیم‌پذیر، مورد توجه بسیاری از پژوهش‌ها، به‌ویژه در زمینه زیست‌پزشکی هستند [۳]. SMPهای جدید به دلیل قابلیت تغییرشکل تحت تأثیر محرک از پیش تعیین شده، اخیراً در ابزار زیست‌پزشکی هوشمند و کاربردهای صنعتی استفاده شده‌اند. از سوی دیگر، به دلیل کاربرد گسترده مواد حافظه شکلی در سامانه‌های دارورسانی و حوزه زیست‌پزشکی نظیر استنت‌ها، داربست‌های سلولی و ماهیچه‌های مصنوعی استفاده از زیست‌پلیمرها می‌تواند بسیار راه‌گشا باشد. زیرا برخلاف آلیاژهای فلزی، به جراحی مجدد برای خارج‌سازی مواد پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر از داخل بدن نیازی نیست. زمانی که مداوا و ترمیم بافت انجام شود، دیگر به وجود کاشتینه در بدن نیازی نیست و کاشتینه به موادی تجزیه می‌شود که بدن می‌تواند آن‌ها را از بین ببرد [۴].

به‌طور کلی، پلیمرهای حافظه شکلی برپایه دمای ذوب (T_m) و انتقال شیشه‌ای (T_g) هستند. پلیمرهای حافظه شکلی برپایه T_g برخلاف پلیمرهای حافظه شکلی برپایه T_m ، می‌توانند مدول کشسانی زیادی را در بیش از T_g حفظ کنند که این پدیده می‌تواند به نیرو و سرعت بازگشت شکلی بیشتر آن‌ها منجر شود [۵]. از SMPهای برپایه T_g می‌توان به انواع رزین‌های اپوکسی [۶]، پلی‌یورتان‌ها [۷]، PLA [۸،۹]، پلی‌وینیل الکل [۱۰] و پلی‌متیل متاکریلات [۱۱] اشاره کرد. به‌طور کلی، SMها تهیه شده تا حال حاضر به‌طور عمده برپایه پلی‌یورتان بوده است. با وجود این، خواص مکانیکی-گرمايي ضعیف و زیست‌ناسازگاری بسیاری از SMPهای ارائه شده، استفاده از آن‌ها را در کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی به‌شدت محدود کرده است.

برای بهبود خواص مختلف SMPها، به‌ویژه خواص گرمايي-مکانیکی آن‌ها، روش‌های متعددی نظیر تهیه کوپلیمرهای مختلف [۷،۱۲،۱۳]، واردکردن انواع نانوذرات به بستر پلیمری [۹،۱۴-۱۸] و آمیخته‌سازی انواع پلیمرها [۳،۱۹] پیشنهاد شده است. در این میان، فناوری‌های برپایه آمیخته‌سازی، مزایایی نظیر سادگی، مقرون به‌صرفه‌بودن و قابلیت تجاری‌شدن در مقیاس صنعتی را دارند. به‌طور کلی، تهیه آمیخته‌های پلیمری با دو هدف کلی است:

- بهبود یا تنظیم خواص پلیمرهای حافظه شکلی موجود از قبیل خواص مکانیکی و کیفیت خواص حافظه شکلی و

- ایجاد مواد حافظه شکلی جدید [۴].

بنابراین، اخیراً مجموعه‌ای از SMP با رفتار حافظه شکلی بهبودیافته از راه آمیخته‌سازی پلیمرهای مختلف گزارش شده است. Zhang و همکاران، با آمیخته‌سازی پلی(لاکتیک اسید) (PLA) با الاستومر پلی‌امید (PAE) زیست‌تخریب‌پذیر توانستند آمیخته دارای حافظه شکلی تهیه کنند [۱۹]. نتایج آزمون‌های گرمايي آن‌ها نشان داد، فاز PAE به‌طور یکنواخت در فاز PLA پخش شده است. همچنین آن‌ها مشاهده کردند، وجود PAE در این آمیخته، باعث کاهش مقدار شکنندگی PLA می‌شود و آمیخته حاصل، رفتار حافظه شکلی خوبی نشان می‌دهد. آمیخته‌های دیگری برپایه لاستیک طبیعی-PLA [۳]، استیرن بوتادیان استیرن-PLA [۲۰] و پلی‌یورتان گرمانرم-PLA [۲۱] با قابلیت حافظه شکلی در سال‌های اخیر گزارش شده‌اند. اما، به‌دلیل امتزاج‌ناپذیری اجزای این آمیخته‌ها، دمای فعال‌سازی SMPهای تهیه شده (که دمای انتقال شیشه‌ای PLA در نظر گرفته شده است)، بسیار بیشتر از دمای بدن است. بنابراین، دمای فعال‌سازی زیاد، می‌تواند استفاده از آن‌ها را در بسیاری از کاربردهای زیستی محدود کند.

از این‌رو، طراحی آمیخته‌هایی از دو پلیمر امتزاج‌پذیر ضروری به‌نظر می‌رسد. زیرا، می‌توان با تغییر نسبت اجزای آمیخته، دمای فعال‌سازی

دستگاه‌ها و روش‌ها

نمونه‌های PVAc، PLA و آمیخته‌های PVAc/PLA با نسبت‌های مختلف دو پلیمر به روش محلولی تهیه شدند. کد و فرمول‌بندی نمونه‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. ابتدا، ۱۵ g از پلیمرهای PLA و PVAc با نسبت‌های مشخص به ۱۰۰ mL کلروفرم اضافه و با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از گذشت ۱۰ h، زمانی که پلیمرها کاملاً در حلال حل و محلول شفاف شد، آن را در قالب سیلیکونی ریخته و اجازه داده شد تا در دمای محیط به مدت ۲۴ h خشک شود. سپس، برای خشک‌شدن کامل، در خشک‌خانه تحت خلأ قرار داده شد. در نهایت، برای تهیه فیلم‌هایی با ضخامت تقریبی ۱ mm، نمونه‌ها در دمای ۱۸۰°C پرس شدند. همان‌طور که شکل ۱ ساختار آمیخته PLA/PVAc را به صورت طرح‌واره نشان می‌دهد. هنگامی که PVAc دارای ساختار بی‌شکل و گره‌خوردگی فیزیکی زنجیرها، با PLA نیمه‌بلوری آمیخته‌سازی می‌شود، نواحی بی‌شکل PVAc در نواحی بی‌شکل PLA نفوذ می‌کنند و اتصالات عرضی فیزیکی بین زنجیرهای این دو پلیمر در اثر گره‌خوردگی زنجیرها ایجاد می‌شود. این اتصالات عرضی فیزیکی ایجاد شده، می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی-گرمایی و در نتیجه رفتار حافظه شکلی PVAc کمک کند. آزمون XRD، با دستگاه JEOL JDX-8030 ساخت ژاپن در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۴ mA انجام شد. برای بررسی شکل‌شناسی سطح نمونه‌ها، تصاویر AFM با شیوه تماسی در دو تباین ارتفاع و فاز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، Dualscope/Rasterscope C26، (DME ساخت دانمارک گرفته شد. آزمون گرمایی با گرماوزن‌سنج پوششی تفاضلی DSC200F3 مدل Netzsch Instruments Maia ساخت آمریکا، زیر جو گاز نیتروژن انجام شد. ابتدا، تمام نمونه‌ها از دمای ۰°C تا ۱۲۰°C با سرعت ۱۰°C/min گرما داده شدند. سپس، نمونه‌ها به مدت ۳ min در دمای ۱۲۰°C برای حذف تاریخچه گرمایی نگه‌داشته شدند. در نهایت، نمونه‌ها با سرعت ۱۰°C/min تا دمای ۰°C سرد شدند و به دنبال آن، تا دمای ۲۰۰°C با همان سرعت پوشش گرمادهی شدند.

جدول ۱- فرمول‌بندی و کد نمونه‌ها.

PLA (wt./)	PVAc (wt./)	کد نمونه
۰	۱۰۰	PVAc
۱۰	۹۰	PVAc/PLA10
۳۰	۷۰	PVAc/PLA30
۱۰۰	۰	PLA

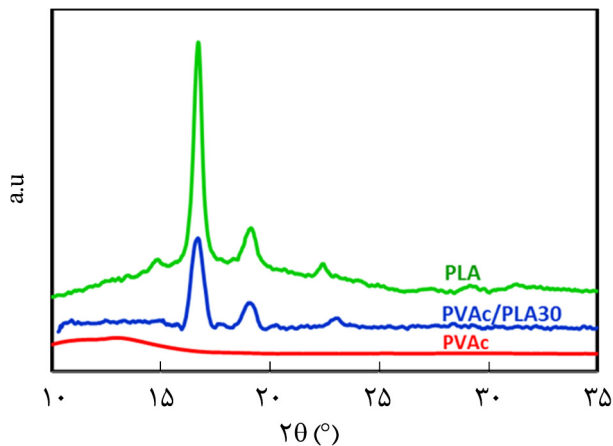
SMP حاصل را بین T_g دو جزء تنظیم کرد. براساس مرور منابع انجام شده، گزارش‌های مبنی بر تهیه آمیخته‌های SMP امتزاج‌پذیر در منابع، محدود است. Jeong و همکاران، آمیخته پلی‌یورتان گرمانرم دارای حافظه شکلی-رزین فنوکسی با دمای فعال‌سازی تنظیم‌شدنی بین T_g قطعه‌های نرم پلی‌یورتان و رزین فنوکسی تهیه کردند، به طوری که قطعه‌های نرم پلی‌یورتان و رزین فنوکسی در تمام ترکیب درصد‌های آمیخته امتزاج‌پذیر بودند [۷]. اخیراً کریم‌تهرانی و همکاران، آمیخته سازگاری از الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان-پلی‌وینیل کلرید را با نسبت ۴۰/۶۰ تهیه کردند [۱۷]. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد، آمیخته‌های دارای نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده خواص حافظه شکلی بهتری نسبت به آمیخته خالص و نمونه‌های دارای نانوصفحه‌های گرافن اصلاح‌نشده دارند.

پلی(وینیل استات)(PVAc) پلیمری بی‌شکل، زیست‌سازگار، ارزان‌قیمت و تجاری است. با وجود این، قابلیت این پلیمر به عنوان SMP به ندرت بررسی شده است، زیرا این پلیمر استحکام مکانیکی ضعیف دارد. اما مطالعات پیشین مان‌شان داده است، افزودن نانوصفحه‌های گرافن به PVAc به بهبود شایان توجه استحکام و مدول این پلیمر منجر می‌شود و نانوکامپوزیت گرافن-PVAc خاصیت حافظه شکلی زیادی دارد [۱۵، ۱۶]. از سوی دیگر، بررسی‌ها نشان داده است، PVAc در تمام ترکیب درصد‌ها با PLA امتزاج‌پذیر است [۲۲]. PLA پلیمر زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر با مدول و استحکام زیاد است. بنابراین، با آمیخته‌سازی PVAc با PLA، نه تنها خواص مکانیکی و رفتار حافظه شکلی PVAc می‌تواند بهبود یابد، بلکه به دلیل امتزاج‌پذیری فازهای بی‌شکل این دو پلیمر، می‌توان آمیخته SMP با دمای فعال‌سازی تغییرپذیر تهیه کرد. بنابراین در کار حاضر، آمیخته‌های مختلفی از PVAc/PLA با روش ساده اختلاط محلولی تهیه و اثر نسبت این دو پلیمر بر خواص مکانیکی، گرمایی و حافظه شکلی نمونه‌ها بررسی شد.

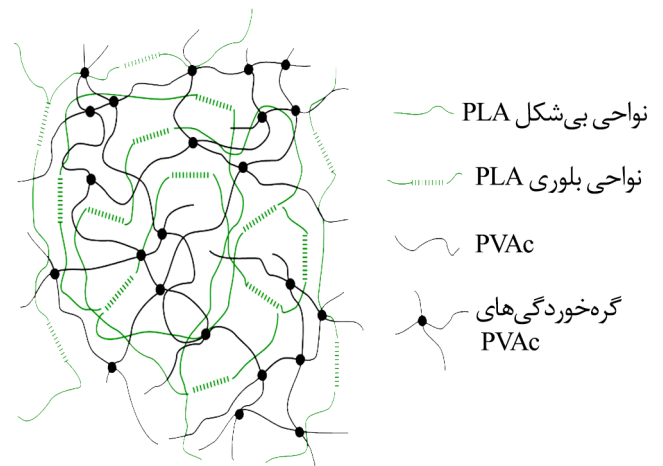
تجربی

مواد

در این کار، از PLA با کد تجاری PLA 3251D ($M_w = 52000$ g/mol) محصول شرکت NatureWorks آمریکا، PVAc ($M_w = 175000$ g/mol) محصول شرکت Wacker و $M_w = 125000$ درصد وینیل استات ($\leq 80\%$) تولید شرکت Wacker Chemie AG آلمان و حلال کلروفرم (خلوص ۹۹/۸٪) محصول شرکت Merck آلمان استفاده شد.



شکل ۲- الگوهای XRD مربوط به PLA, PVAc/PLA30 و PVAc.



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از ساختار آمیخته PVAc/PLA.

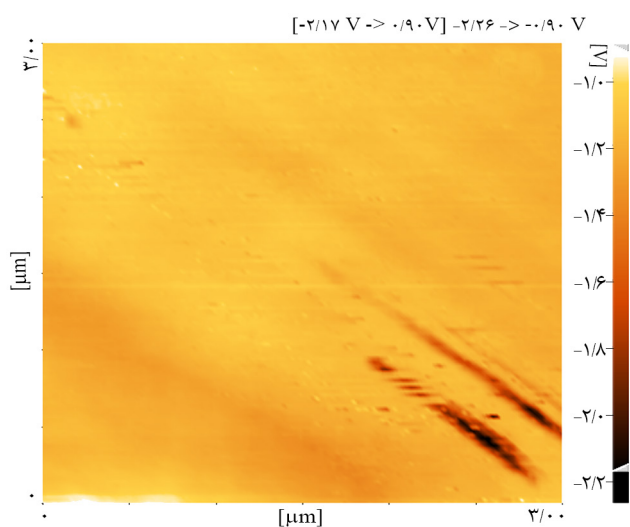
نتایج و بحث

آزمون‌های بررسی ریزساختار نمونه‌ها

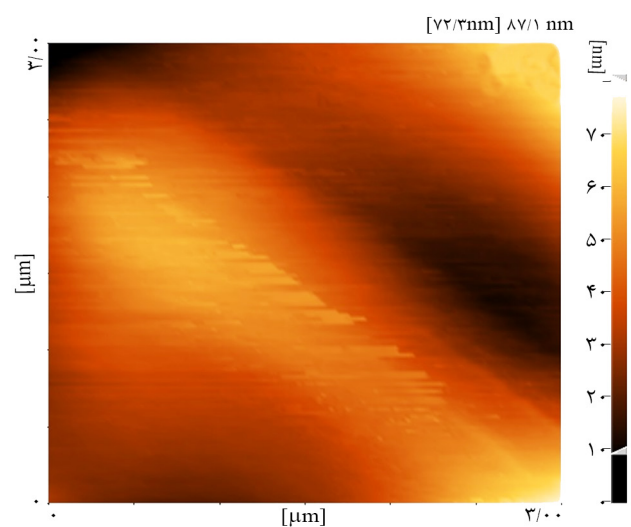
الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه‌های PLA, PVAc/PLA30 و PVAc در شکل ۲ نشان داده شده است. PVAc خالص پیکی خیلی پهن با 2θ برابر $13/1^\circ$ نشان می‌دهد که نشانگر ماهیت بی‌شکل آن است [۱۵]. PLA خالص نیز دو پیک در 2θ برابر $16/8^\circ$ و $19/2^\circ$ و نیز پیکی بسیار ضعیف در $22/5^\circ$ نشان می‌دهد که مربوط به ساختار بلوری آن است. آمیخته PVAc/PLA30 نیز تقریباً ترکیبی از الگوهای پراش دو جزء پلیمری تشکیل‌دهنده آن را نشان داده است [۲۳]. تصاویر AFM آمیخته PVAc/PLA30 در شکل ۳ نشان داده شده

آزمون دینامیکی-مکانیکی- گرمایی (DMTA) با استفاده از دستگاه آزمون Triton (Tritec 2000 DMTA) ساخت انگلستان در شیوه کششی با کرنش ۰/۱٪ انجام شد. نمونه‌های DMTA با ابعاد $25 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ از دمای 0°C تا 80°C با بسامد ۱ Hz و سرعت $3^\circ\text{C}/\text{min}$ گرمای شدند.

آزمون کشش نمونه‌های مستطیلی شکل با ابعاد $60 \times 10 \times 0.35 \text{ mm}^3$ با استفاده از دستگاه کشش تولید شرکت ایرانی ستنام، با سرعت $20 \text{ mm}/\text{min}$ در دمای محیط انجام شد. برای تکرارپذیری، آزمون کشش حداقل سه مرتبه برای هر نمونه انجام و میانگین آن‌ها گزارش شد.



(ب)



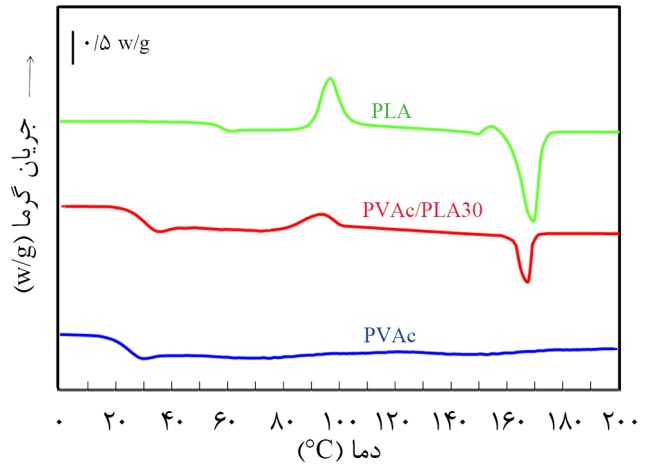
(الف)

شکل ۳- تصاویر AFM با تباین: (الف) ارتفاع و (ب) فاز آمیخته PVAc/PLA30.

آزمون‌های گرمایی

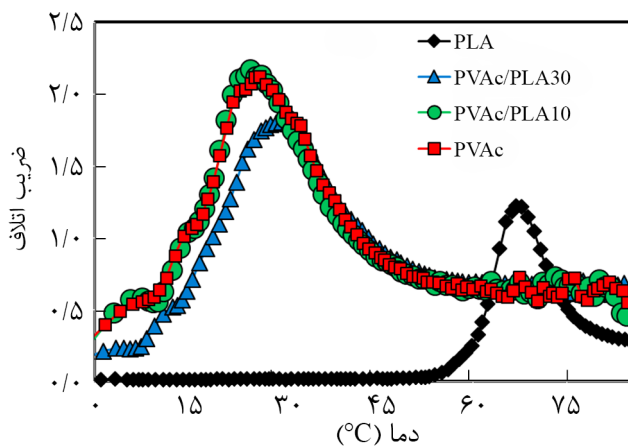
دمانگاشت DSC طی پوشش گرمایی دوم نمونه‌های PLA، PVAc و PVAc/PLA30 در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق نتایج DSC، دمای انتقال شیشه‌ای PLA و PVAc به ترتیب $60/3^{\circ}\text{C}$ و $25/1^{\circ}\text{C}$ است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن ۳۰٪ وزنی PLA به PVAc دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته آن‌ها به $29/0^{\circ}\text{C}$ افزایش یافته است. همچنین، پیک‌های گرمای مشاهده شده در الگوی گرمایی نمونه‌های PLA و PVAc/PLA30 به ترتیب در دماهای 97°C و 92°C می‌تواند به بلورینگی PLA مربوط باشد و پیک‌های گرماگیر مشاهده شده در الگوی گرمایی نمونه‌های PLA و PVAc/PLA30 به ترتیب در دماهای $169/7^{\circ}\text{C}$ و $166/2^{\circ}\text{C}$ را می‌توان به پدیده ذوب PLA در این دما نسبت داد.

همچنین، در شکل ۵ نتایج آزمون DMTA آورده شده است. در شکل‌های ۵-الف و ب به ترتیب مدول ذخیره (E') و ضریب اتلاف ($\text{Tan}\delta$) نمونه‌های PLA، PVAc، و آمیخته‌های آن‌ها، به شکل تابعی از دما نشان داده شده است. همچنین، مقادیر T_g و مدول ذخیره حاصل از نتایج آزمون DMTA نمونه‌ها در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در شکل ۵-الف و جدول ۲ مشاهده می‌شود، در تمام محدوده دمایی آزمون، PLA دارای مقادیر E' به‌طور شایان توجهی بیشتر از PVAc است. بنابراین، شکل ۵-الف و جدول ۲ نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی PLA در آمیخته، مدول هر دو ناحیه شیشه‌ای و لاستیکی افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال، با افزودن ۳۰٪ وزنی PLA به PVAc، مدول ذخیره لاستیکی نمونه‌ها در دمای 38°C از $1/6\text{ MPa}$ به $3/7\text{ MPa}$ و در دمای 0°C ، مدول ذخیره شیشه‌ای از

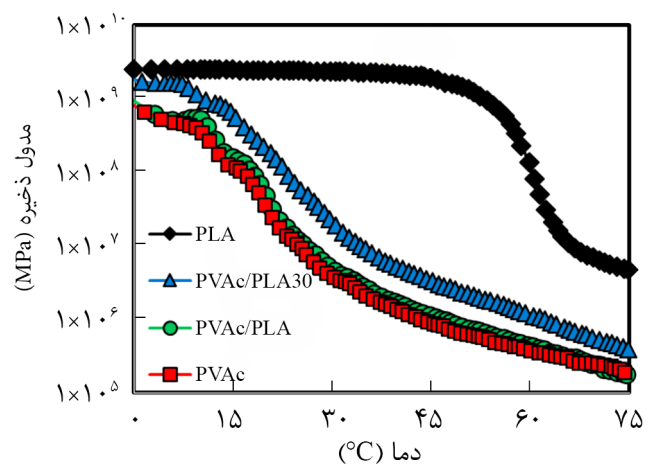


شکل ۴- دمانگاشت DSC نمونه‌های PLA، PVAc/PLA30 و PVAc

است. تصاویر ۳-الف و ب به ترتیب به تباین ارتفاع و فاز مربوط است. در تصویر ۳-الف که مربوط به تباین ارتفاع بوده، نواحی روشن‌تر به بخش‌هایی از سطح نمونه با ارتفاع زیاد مربوط است. در تصویر با تباین فاز (شکل ۳-ب)، نواحی با رنگ روشن‌تر به فاز با مدول بیشتر (PLA) و نواحی تیره‌تر به فاز با مدول کمتر (PVAc) مربوط است [۲۴، ۲۵]. همان‌طور که در شکل ۳-ب مشهود است، دو جزء تشکیل‌دهنده آمیخته PVAc/PLA تقریباً به‌طور یکنواخت درهم پخش شده و فاز همگنی تشکیل داده‌اند و تصویر تباین فاز تقریباً تک‌رنگ مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از امتزاج‌پذیری این دو پلیمر باشد.



(ب)



(الف)

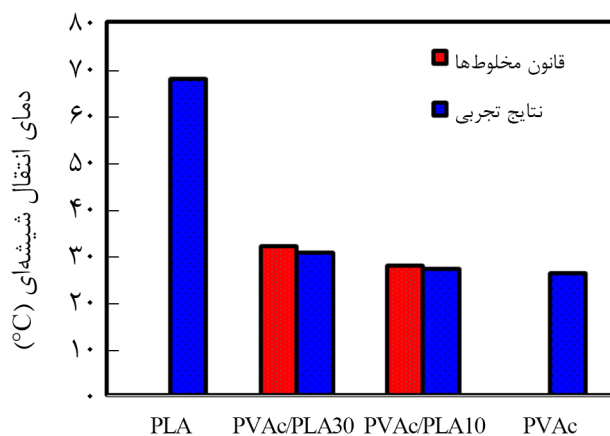
شکل ۵- تغییرات: (الف) مدول ذخیره و (ب) ضریب اتلاف نمونه‌ها برحسب دما.

ج و د مقایسه شده است. با توجه به اینکه PLA خالص دارای ماهیت نیمه بلوری، مستحکم و ترد است، مقادیر مدول و استحکام کششی بیشتری به ترتیب ۲۵۷۰ و ۵۱/۴ MPa برای این پلیمر مشاهده می‌شود. همچنین، این نمونه از دیاد طول بسیار کمی نشان داده است (کرنش حدود ۳٪). از سوی دیگر، PVAc خالص به دلیل ماهیت بی‌شکل و انعطاف‌پذیر، مدول و استحکام کم و نیز از دیاد طول زیاد (حدود ۴۰٪) دارد.

همچنین، شکل ۷ نشان می‌دهد، با افزودن ۳۰٪ وزنی PLA به PVAc، استحکام کششی آمیخته افزایش و به‌طور هم‌زمان درصد کرنش آن کاهش یافته است. به‌طوری که استحکام کششی، مدول یانگ و از دیاد طول آمیخته PVAc/PLA30 به ترتیب ۴/۳، ۲۰۸ MPa و ۱۲۱٪ است. نتایج به‌دست آمده از آزمون کشش، بیانگر این واقعیت است که افزودن PLA به تقویت ساختار PVAc منجر شده است.

بررسی رفتار حافظه شکلی نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌های مربوط به آزمون حافظه شکلی PLA، PVAc و آمیخته‌های آن‌ها، ابتدا فیلم مستطیل‌شکل صاف و مسطحی (شکل دائمی) از آن‌ها درون گرم‌خانه با دمای ۷۰°C قرار داده شد تا دمای تغییر شکل برای تمام نمونه‌ها یکسان و بیشتر از T_g همه آن‌ها باشد. سپس، بلافاصله نمونه‌ها به شکل Uمانند (شکل موقت) درآورده شدند. پس از آن، با حفظ نیروی اعمال شده خارجی، نمونه‌ها درون آب با دمای ۰°C (کمتر از T_g همه نمونه‌ها) گذاشته شدند تا دمای آن‌ها به‌طور آنی به ۰°C برسد. در این مرحله، زنجیرهای پلیمری در حالت کشیده و جهت‌یافته منجمد می‌شوند. به دلیل سردکردن آنی نمونه‌ها، زنجیرها فرصت کافی برای نوآرایی و افزایش آنتروپی پیدا نمی‌کنند. در نتیجه،



شکل ۶- مقایسه مقادیر T_g حاصل از قانون مخلوطها با مقادیر متناظر حاصل از آزمون DMTA.

۱۹۶۴ MPa به ۶۷۵/۸ MPa افزایش یافته است که این پدیده می‌تواند ناشی از وجود بلورچه‌های PLA باشد که به‌عنوان تقویت‌کننده در ساختار آمیخته عمل می‌کند و سبب افزایش مدول ذخیره و نیز T_g آمیخته شود.

افزون بر این، T_g نمونه‌های PLA، PVAc، PVAc/PLA10 و PVAc/PLA30 از بیشینه نمودارهای $\tan\delta$ محاسبه شد (شکل ۵-ب) و به ترتیب ۶۷/۸، ۲۶/۱، ۲۷/۱ و ۳۰/۶°C به دست آمد که اندکی بیشتر از مقادیر متناظر به‌دست آمده از آزمون DSC است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، T_g آمیخته‌ها با افزایش درصد PLA افزایش می‌یابد. همچنین، وجود یک پیک $\tan\delta$ در تمام آمیخته‌ها می‌تواند نشانگر امتزاج‌پذیری دو جزء PVAc و PLA آمیخته در این درصد‌های وزنی باشد که در تطابق با نتایج حاصل از آزمون‌های AFM و DSC است. با توجه به امتزاج‌پذیری اجزای آمیخته‌ها، از قانون مخلوطها طبق معادله (۱) برای پیش‌بینی T_g آن‌ها استفاده شد:

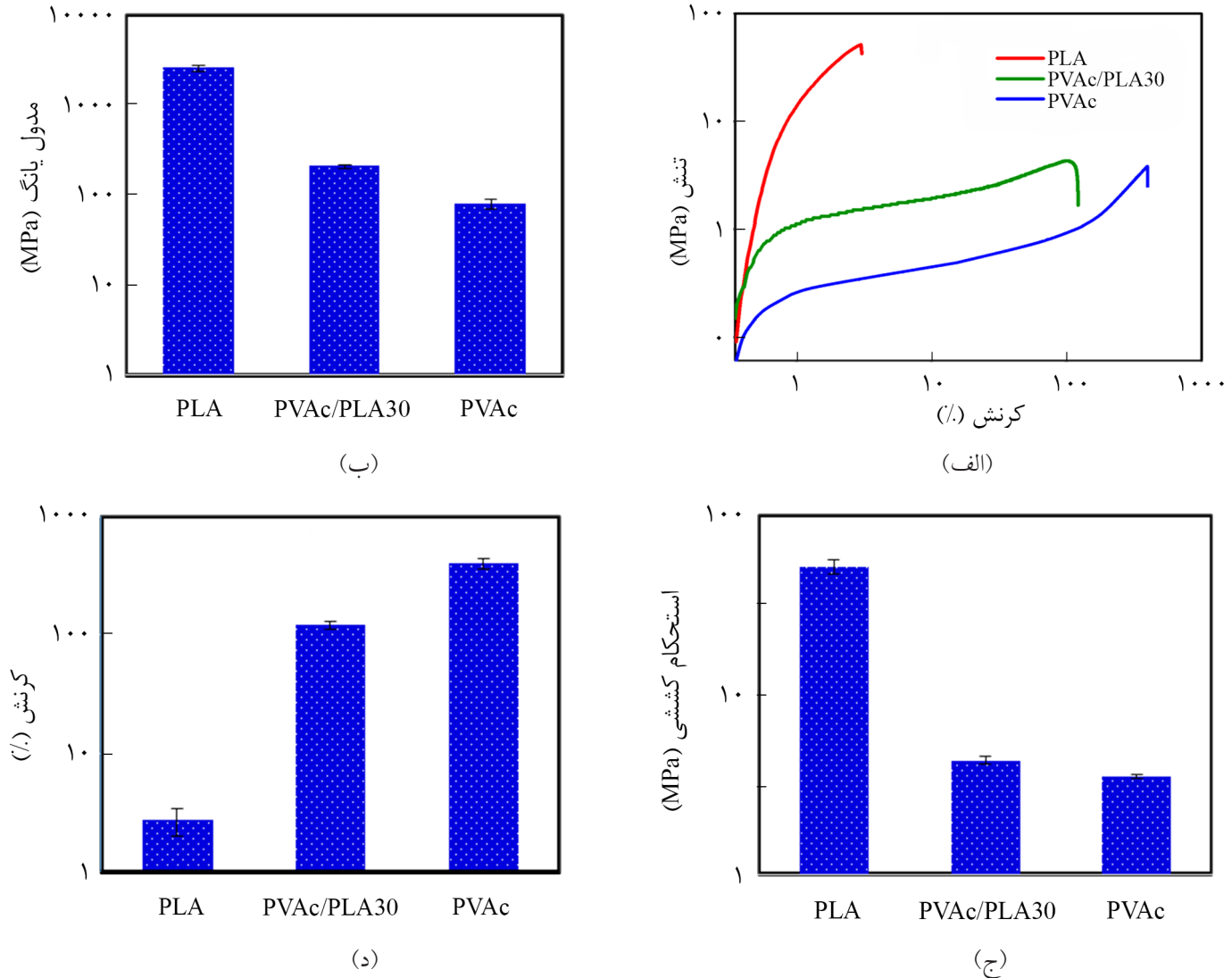
$$T_g = \frac{1}{\frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}} \quad (1)$$

در این معادله، T_g دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته، w_1 و w_2 به ترتیب کسر وزنی اجزای (۱) و (۲) و T_{g1} و T_{g2} به ترتیب دمای انتقال شیشه‌ای اجزای (۱) و (۲) در آمیخته است. در شکل ۶ مقادیر T_g حاصل از قانون مخلوطها با مقادیر متناظر حاصل از آزمون DMTA مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، T_g به‌دست آمده از نتایج تجربی تطابق خوبی با نتایج پیش‌بینی شده به‌وسیله قانون مخلوطها دارد.

نتایج آزمون کشش

نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌های PLA، PVAc، PVAc/PLA30 و PVAc/PLA10 در شکل ۷-الف نشان داده شده است. همچنین استحکام کششی، مدول یانگ و درصد کرنش نمونه‌ها به ترتیب در شکل‌های ۷-ب، جدول ۲- مقایسه مقادیر T_g ، مدول ذخیره، نسبت مدول ذخیره و ضریب اتلاف به‌دست آمده از DMTA.

T_g (°C)	$E'_{0°C}/E'_{38°C}$	E' (MPa)			نمونه
		۰°C	۳۸°C	۷۰°C	
۲۶/۱	۴۲۲/۴	۶۷۵/۸	۱/۶	۰/۲۵	PVAc
۲۷/۱	۵۰۸/۶	۹۶۶/۴	۱/۹	۰/۴۳	PVAc/PLA10
۳۰/۶	۵۳۰/۸	۱۹۶۴/۰	۳/۷	۰/۵۲	PVAc/PLA30
۶۷/۸	-	۲۵۳۵/۱	۲۲۳۴/۹	۶/۴۲	PLA

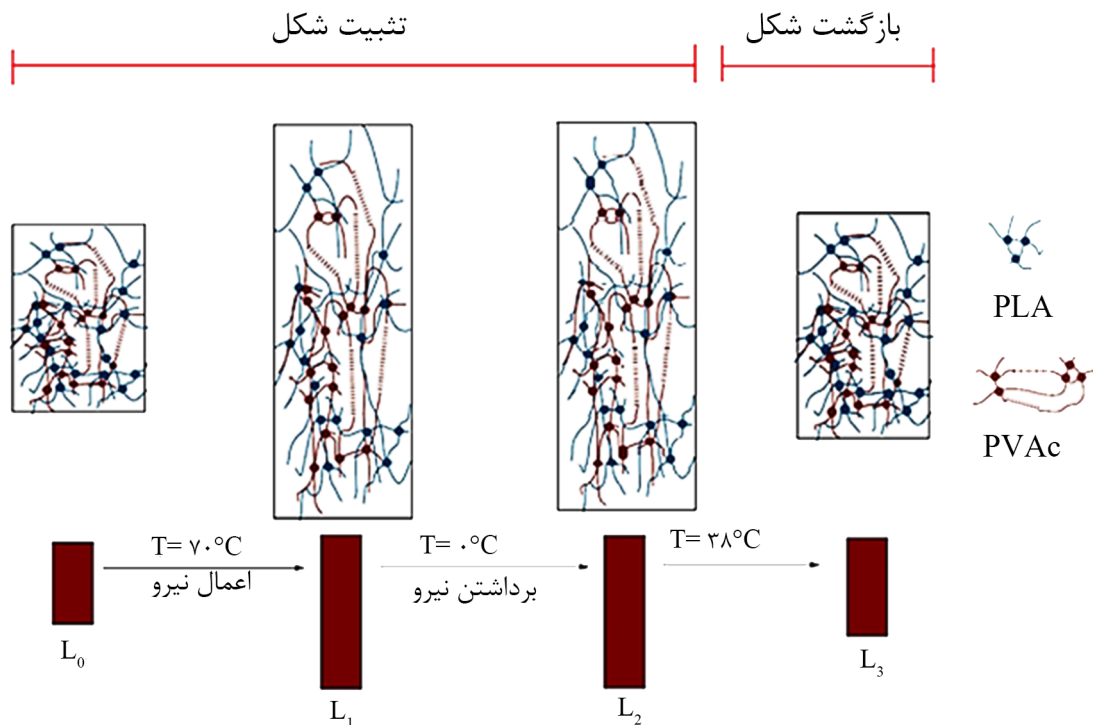


شکل ۷- (الف) نمودار تنش-کرنش نمونه‌ها و مقایسه (ب) مدول یانگ، (ج) استحکام کششی و (د) درصد کرنش آن‌ها.

در این معادله، θ_0 و $\theta(t)$ به ترتیب زاویه برگشتی هر نمونه در لحظه اولیه و زمان t هستند. PLA پلیمر نیمه‌بلوری بوده و به تنهایی دارای خواص حافظه شکلی است که فاز بی‌شکل آن نقش فاز برگشت‌پذیر و فاز بلوری آن نقش فاز ثابت را ایفا می‌کند [۳، ۹]. با وجود این، حافظه شکلی آن به دلیل ماهیت ترد و شکننده به کرنش‌های کوچک (کمتر از ۱۰٪) محدود می‌شود [۲۱]. از سوی دیگر، PVAc پلیمر کاملاً بی‌شکل است که به دلیل کم‌بودن مدول، نیروی بازگرداننده شکلی و درصد بازگشت شکلی آن کم است. بنابراین، در آمیخته‌های PVAc/PLA بلورچه‌های PLA می‌توانند نقش نقاط اتصالات عرضی و نگه‌دارنده شکل اصلی را ایفا کنند [۳] و نواحی بی‌شکل PLA و PVAc به عنوان قطعه‌های سوئیچ‌کننده (switching segments) عمل می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۸ به صورت طرح‌واره نشان داده شده

شکل موقت نمونه‌ها با حداقل مقدار آنتروپی ایجاد می‌شود. پس از مرحله تثبیت شکل موقت در دمای کم، با غوطه‌ورکردن نمونه‌ها درون آب با دمای 38°C (مشابه دمای بدن برای کاربردهای احتمالی زیست‌پزشکی)، بازیابی شکلی آن‌ها به شکل دائمی (شکل مستقیم) انجام می‌شود. به محض اینکه دمای نمونه‌ها به بیش از T_g می‌رسد، انرژی آنتروپی ذخیره شده در آن‌ها آزاد می‌شود و زنجیرهای پلیمری از حالت آنتروپی کم (با آرایش کشیده و منظم‌تر) به حالت آنتروپی زیاد (با آرایش نامنظم) می‌رسند [۲۶]. فرایند بازگشت شکلی نمونه‌ها با دوربین رقمی ضبط شد و با استفاده از نرم‌افزار Image J درصد بازیابی شکل آن‌ها (R٪) به کمک معادله (۲) محاسبه شد:

$$R(\%) = \frac{\theta(t) - \theta_0}{180 - \theta_0} \quad (2)$$



شکل ۸- طرح‌واره‌ای از ساختار آمیخته PLA/PVAc و مراحل تثبیت و بازگشت شکلی آن‌ها طی آزمون حافظه شکلی.

شایان توجه در نمونه PLA خالص، ناشی از کم‌تر بودن دمای تحریک از دمای انتقال شیشه‌ای آن ($67/8^\circ\text{C}$ طبق نتایج آزمون DMTA) بوده که نتوانسته است، زنجیرهای بی‌شکل PLA را از حالت شیشه‌ای خارج کند و تحرک کافی در آن‌ها برای بازگشت شکلی فراهم کند. همچنین، شکل ۹ نشان می‌دهد، با وجود و نیز افزایش مقدار PLA در آمیخته از ۱۰٪ به ۳۰٪، سرعت و مقدار بازیابی شکلی افزایش یافته است. به طوری که مقدار بازگشت شکلی نمونه‌های PVAc/PLA10، PVAc/PLA30 طی مدت زمان ۱ s به ترتیب ۱۳/۱، ۳۵/۲ و ۵۰/۴٪ طی مدت ۵ s به ترتیب ۷۵/۴، ۸۴/۱ و ۹۱/۵٪ است.

طبق گزارش منابع، بیشتر بودن نسبت $E'_{\text{glassy}}/E'_{\text{rubbery}}$ نقش اساسی را در رفتار حافظه شکلی مواد پلیمری ایفا می‌کند [۲۸، ۲۹] و برای دستیابی به خواص حافظه شکلی خوب، زیاد بودن این نسبت ضروری است [۳، ۹، ۱۴، ۲۷]. مقدار این نسبت مدول به طور عمده به وسیله درصد فاز سخت در نمونه تعیین می‌شود [۲۸، ۲۹]. در این پژوهش، با وجود و نیز افزایش مقدار PLA در آمیخته، هر دو مدول ناحیه شیشه‌ای ($E'_{0^\circ\text{C}}$) و ناحیه لاستیکی ($E'_{38^\circ\text{C}}$) نسبت به PVAc خالص افزایش یافته است (جدول ۲). اما این افزایش در $E'_{0^\circ\text{C}}$ بیشتر از $E'_{38^\circ\text{C}}$ است. در نتیجه، با افزودن ۳۰٪ وزنی PLA (که به عنوان فاز سخت در نظر گرفته شد) به آمیخته، مقدار $E'_{0^\circ\text{C}}/E'_{38^\circ\text{C}}$ از ۴۲۲/۴

است، وقتی که آمیخته‌ها در بیش از T_g تحت کرنش قرار می‌گیرند، زنجیرهای نواحی بی‌شکل تحت کشش قرار گرفته و موازی نیروی اعمال شده جهت‌گیری می‌کنند. پس از برداشته شدن نیروی خارجی در دمای کمتر از T_g ، به دلیل انجماد فاز بی‌شکل در حالت شیشه‌ای و وجود بلورهای PLA، انرژی کرنشی در سامانه ذخیره می‌شود [۹، ۲۱]. به محض اینکه دمای نمونه به بیش از T_g می‌رسد، انرژی لازم برای تحرک زنجیرهای کشیده شده نواحی بی‌شکل فراهم می‌شود و فاز سخت PLA دیگر نمی‌تواند در برابر نیروی بازگرداننده نواحی بی‌شکل مقاومت کند، در نتیجه انرژی آنتروپی ذخیره شده در آن آزاد می‌شود و زنجیرهای پلیمری از حالت آنتروپی کم (با آرایش کشیده و منظم‌تر) به حالت آنتروپی زیاد (با آرایش نامنظم) می‌رسند [۲۱، ۲۶-۲۸]. مقدار بازیابی شکلی PLA، PVAc و آمیخته آن‌ها برحسب زمان در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، آمیخته‌های PVAc/PLA بازگشت شکلی خوبی در دمای 38°C (که بیشتر از دمای سوئیچ تمام این نمونه‌هاست) نشان داده‌اند. اما PLA خالص بازگشت شکلی چندانی در این دما (کمتر از ۱۰٪ بازگشت شکلی در مدت زمان مشابه) نداشته است. این بازگشت شکلی بسیار کم PLA در دمای بدن، می‌تواند استفاده از آن را برای کاربردهای زیست‌پزشکی محدود کند. مشاهده نشدن بازگشت شکلی

نشان داد، نمونه‌های دارای مقادیر PLA کمتر، مقدار و سرعت بازگشت شکلی کمتری دارند. آن‌ها این پدیده را به کاهش مقدار تنش داخلی و انرژی کشسانی ذخیره شده در آمیخته‌ها با افزایش مقدار فاز نرم (پلی‌یورتان گرمانرم) نسبت دادند. افزون بر این، نتایج بررسی‌های Jeong و همکاران روی رفتار حافظه شکلی آمیخته‌های امتزاج‌پذیر پلی‌یورتان گرمانرم-رزین فنوکسی نشان داد، افزایش مقدار قطعه‌های سخت جزء پلی‌یورتانی اثر بسیار مطلوبی روی بازگشت شکلی آمیخته‌ها دارد [7].

نتیجه‌گیری

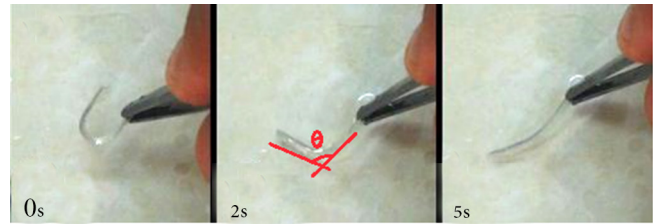
در این پژوهش، نمونه‌های PLA، PVAc و آمیخته‌های مربوط با روش ساده محلولی تهیه و ریزساختار آن‌ها با XRD و AFM بررسی شد. نتایج نشان داد، دو جزء از آمیخته دارای امتزاج‌پذیری خوبی هستند. نتایج آزمون‌های کشش و DMTA نشان داد، با افزایش مقدار PLA، استحکام کششی و مدول آمیخته افزایش و به‌طور هم‌زمان درصد کرنش کاهش می‌یابد. به‌طوری که استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول آمیخته PVAc/PLA30 به ترتیب ۴/۳ و ۲۰۸ MPa و ۱۲۱٪ بود، که نشانگر بهبود خواص مکانیکی PVAc در مجاورت PLA است.

همچنین، نتایج بررسی خواص حافظه شکلی نمونه‌ها نشان داد، آمیخته‌های PVAc/PLA خواص حافظه شکلی بهتری نسبت به PVAc خالص دارند. به‌عنوان مثال، با افزودن ۳۰٪ وزنی PLA به PVAc، مقدار بازگشت شکلی از ۷۵/۴٪ به ۹۱/۵٪ افزایش یافت. بهبود شایان توجه مقدار و سرعت بازیابی شکلی به بیشتر بودن انرژی کشسانی ذخیره شده در آمیخته‌ها نسبت داده شد که نیروی محرکه زیادی برای بازیابی شکلی سریع‌تر و کامل‌تر فراهم می‌کند.

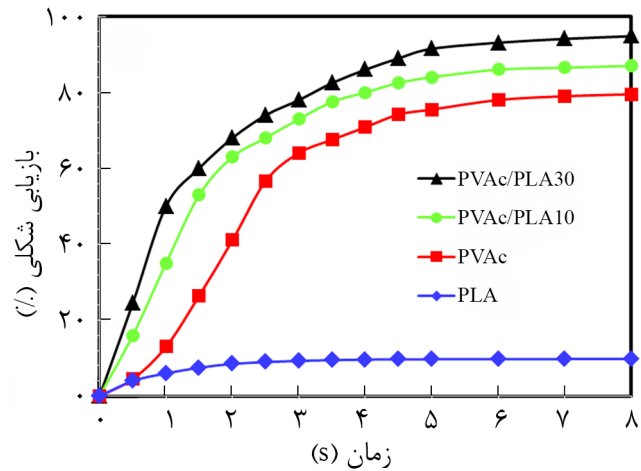
به‌طور کلی می‌توان گفت، آمیخته حافظه شکلی تهیه شده در این کار، با داشتن مزایایی نظیر استفاده از زیست‌پلیمرهای تجاری به‌عنوان مواد اولیه، سهولت تهیه و خواص مکانیکی و حافظه شکلی خوب، می‌تواند به‌عنوان گزینه مناسبی برای کاربردهای زیست‌پزشکی مطرح شود.

مراجع

1. Zhao Q., Qi H.J., and Xie T., Recent Progress in Shape Memory Polymer: New Behavior, Enabling Materials, and Mechanistic Understanding, *Prog. Polym. Sci.*, **49**, 79-120, 2015.
2. Hornbogen E., Review Thermo-mechanical Fatigue of Shape Memory Alloys, *J. Mater. Sci.*, **39**, 385-399, 2004.
3. Yuan D., Chen Z., Xu C., Chen K., and Chen Y., Fully Biobased



(الف)



(ب)

شکل ۹- (الف) تصاویری از مراحل بازیابی شکلی نمونه PVAc و (ب) نمودار درصد بازیابی شکلی نمونه‌ها برحسب زمان بازیابی در دمای ۳۸°C.

(برای PVAc خالص) به ۵۳۰/۸ افزایش یافته است. بنابراین پدیده مزبور نشان می‌دهد، طی مرحله تثبیت شکل موقت آمیخته‌ها، مقدار انرژی کشسانی بیشتری می‌تواند در آن‌ها (نسبت به PVAc خالص) ذخیره شود [۱۴، ۲۷، ۲۸]. در نتیجه، نیروی بازگرداننده زیادی در مرحله بازگشت شکلی فراهم شده و مقدار بازگشت شکلی آن‌ها افزایش می‌یابد [۲۹-۲۷، ۲۱، ۹].

Chen و همکاران [۳، ۲۷] نیز بهبود رفتار بازگشت شکلی مشابهی را با افزایش مقدار فاز PLA در آمیخته PLA/ENR (لاستیک طبیعی اپوکسیددار شده) مشاهده کردند. همچنین در پژوهش دیگری، نتایج آزمون‌های حافظه شکلی روی آمیخته‌های پلی‌یورتان گرمانرم-PLA [۲۱]،

- Shape Memory Material Based on Novel Cocontinuous Structure in Poly(lactic acid)/Natural Rubber TPVs Fabricated via Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization and In Situ Interfacial Compatibilization, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 2856-2865, 2015.
4. Meng Q. and Hu J., A Review of Shape Memory Polymer Composites and Blends, *Composites, Part A*, **40**, 1661-1672, 2009.
 5. Xie T., Xiao X., and Cheng Y.T., Revealing Triple-Shape Memory Effect by Polymer Bilayers, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1823-1827, 2009.
 6. Chen L., Li W., Liu Y., and Leng J., Nanocomposites of Epoxy-based Shape Memory Polymer and Thermally Reduced Graphite Oxide: Mechanical, Thermal and Shape Memory Characterizations, *Composites, Part B*, **91**, 75-82, 2016.
 7. 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.
 8. Lashgari S., Karrabi M., Ghasemi I., Azizi H., Messori M., and Paderni K., Shape Memory Nanocomposite of Poly(L-lactic acid)/Graphene Nanoplatelets Triggered by Infrared Light and Thermal Heating, *EXPRESS Polym. Lett.*, **10**, 349-359, 2016.
 9. Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., and Sabzi M., Incorporation of Surface Modified Graphene Nanoplatelets for Development of Shape Memory PLA Nanocomposite, *Fibers Polym.*, **17**, 1062-1068, 2016.
 10. Alfayyadh A.A., Lotfy S., Basfar A., and Khalil M.I., Influences of Poly(vinyl alcohol) Molecular Weight and Carbon Nanotubes on Radiation Crosslinking Shape Memory Polymers, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **27**, 316-325, 2017.
 11. Fei G., Li G., Wu L., and Xia H., A Spatially and Temporally Controlled Shape Memory Process for Electrically Conductive Polymer-Carbon Nanotube Composites, *Soft Matter*, **8**, 5123-5126, 2012.
 12. Pretsch T., Triple-Shape Properties of a Thermoresponsive Poly(ester urethane), *Smart Mater. Struct.*, **19**, 015006, 2009.
 13. Behl M., Ridder U., Feng Y., Kelch S., and Lendlein A., Shape-Memory Capability of Binary Multiblock Copolymer Blends with Hard and Switching Domains Provided by Different Components, *Soft Matter*, **5**, 676-684, 2009.
 14. Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., and Sabzi M., Dispersion of Graphene Nanoplatelets in Poly(lactic acid) with the Aid of a Zwitterionic Surfactant: Evaluation of the Shape Memory Behavior, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **55**, 1039-1047, 2016.
 15. Sabzi M., Babaahmadi M., Samadi N., Mahdavinia G.R., Keramati M., and Nikfarjam N., Graphene Network Enabled High Speed Electrical Actuation of Shape Memory Nanocomposite Based on Poly(vinyl acetate), *Polym. Int.*, **66**, 665-671, 2016.
 16. Babaahmadi M., Sabzi M., Mahdavinia G.R., and Keramati M., Preparation of Amorphous Nanocomposites with Quick Heat Triggered Shape Memory Behavior, *Polymer*, **112**, 26-34, 2017.
 17. Karimtehriani M., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Functionalization of Graphene Nanoplatelet and the Shape Memory Properties of Nanocomposite Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly(vinyl chloride)/Graphene Nanoplatelets, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 287-297, 2017.
 18. Haghayegh M., Mir Mohamad Sadeghi G., 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.
 19. Zhang W., Chen L., and Zhang Y., Surprising Shape-Memory Effect of Polylactide Resulted from Toughening by Polyamide Elastomer, *Polymer*, **50**, 1311-1315, 2009.
 20. Zhang H., Chen Z., Zheng Z., Zhu X., and Wang H., Shape Memory Polymer Hybrids of SBS/dl-PLA and Their Shape Memory Effects, *Mater. Chem. Phys.*, **137**, 750-755, 2013.
 21. Jing X., Mi H.Y., Peng X.F., and Turg L.S., The Morphology, Properties, and Shape Memory Behavior of Polylactic Acid/ Thermoplastic Polyurethane Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 70-80, 2015.
 22. Gajria A.M., Dave V., Gross R.A., and McCarthy S.P., Miscibility and Biodegradability of Blends of Poly(lactic acid) and Poly(vinyl acetate), *Polymer*, **37**, 437-444, 1996.
 23. Wang H. and Qiu Z., Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(l-lactic acid)/Graphene Oxide Nanocomposites: Influences of Graphene Oxide Loading and Crystallization Temperature, *Thermochim. Acta*, **527**, 40-46, 2012.
 24. Zhang H., Wang H., Zhong W., and Du Q., A Novel Type of Shape Memory Polymer Blend and the Shape Memory Mechanism, *Polymer*, **50**, 1596-1601, 2009.
 25. Wu X., Liu L., Fang W., Qiao C., and Li T., Effect of Hard

- Segment Architecture on Shape Memory Properties of Polycaprolactone-Based Polyurethane Containing Azobenzene, *J. Mater. Sci.*, **51**, 2727-2738, 2016.
26. Gu S.Y., Jin S.P., and Liu L.L., Polyurethane/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Shape Memory Nanocomposites with Low Trigger Temperature and Quick Response, *J. Polym. Res.*, **22**, 142-148, 2015.
27. Chen Y., Chen K., Wang Y., and Xu C., Biobased Heat-triggered Shape-memory Polymers Based on Polylactide/Epoxidized Natural Rubber Blend System Fabricated via Peroxide-Induced Dynamic Nulcanization: Co-continuous Phase Structure, Shape Memory Behavior, and Interfacial Compatibilization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8723-8731, 2015.
28. Gu S, Yan B, Liu L, and Ren J., Carbon Nanotube-Polyurethane Shape Memory Nanocomposites with Low Trigger Temperature, *Eur. Polym. J.*, **49**, 3867-3877, 2013.
29. Gunes, I.S. and Jana, S.C., Shape Memory Polymers and Their Nanocomposites: A Review of Science and Technology of New Multifunctional Materials, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 1616-1637, 2008.