

Polymerization
Quarterly, 2017
Volume 7, Number 3
Pages 86-97
ISSN: 2252-0449

Fundamentals of Molecular Design and Preparation of Temperature-sensitive Shape Memory Polymers: A Review

Shahin Yousefi, Massoumeh Bagheri*

Chemistry Department, Science Faculty, Azarbaijan Shahid Madani University,
P.O. Box: 53714-161, Tabriz, Iran

Received: 23 November 2016, Accepted: 23 April 2017

Abstract

Shape memory polymers have been developed in the past years as a valid alternative to more traditional shape-memory materials. Shape memory polymers belong to a class of very smart materials that have the ability to remember their original shape. This advanced functionality makes shape memory polymer suitable and promising materials for diverse technological applications, including sensors and actuators particularly including the fabrication of smart biomedical devices. The polymers deform into a temporary shape and return to its original shape by external environmental stimuli such as chemicals, temperature or pH. Therefore, a temperature-sensitive shape memory polymer is one that undergoes a structural change at a certain temperature called the transition temperature. A change in shape caused by a change in temperature is called a thermally-induced shape memory effect. Shape-memory research was initially founded on the thermally-induced dual-shape effect. This concept has been extended to other stimuli by either indirect thermal actuation or direct actuation by addressing stimuli-sensitive groups on the molecular level. This paper is intended to serve as a brief review of key concepts associated with shape memory material. This review describes the fundamental aspects of molecular design of suitable polymer architectures, tailored programming and recovery processes, with the focus being on the structure of thermally sensitive shape memory polymers.

Key Words

shape memory polymer,
temperature sensitive polymer,
shape memory transition
temperature,
magnetic nanoparticle,
biodegradability

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: massoumehbagheri@yahoo.com

مروری بر اصول طراحی مولکولی و تهیه پلیمرهای حافظه شکلی پاسخگو به دما

شهین یوسفی، معصومه باقری*

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، صندوق پستی ۱۶۱-۵۳۷۱۴

دریافت: ۱۳۹۵/۹/۳، پذیرش: ۱۳۹۶/۲/۳

طی سال‌های اخیر، پلیمرهای حافظه شکلی به‌عنوان جایگزینی معتبر برای مواد سنتی حافظه شکلی توسعه یافته‌اند. این پلیمرها متعلق به طبقه‌ای از مواد بسیار هوشمند هستند که قابلیت به‌یاد داشتن شکل اصلی خود را دارند. وجود این قابلیت در پلیمرهای حافظه شکلی باعث می‌شود تا این مواد برای کاربردهای فناوری گوناگون شامل حسگرها و محرک‌ها، به‌ویژه ساخت دستگاه‌های پزشکی هوشمند، بسیار مناسب و امیدوارکننده باشند. تغییر شکل پلیمرها به‌شکل موقت بوده و بازگشت به شکل اولیه در پاسخ هوشمند به محرک‌های خارجی، نظیر مواد شیمیایی، دما یا pH انجام می‌گیرد. پلیمرهای حافظه شکلی حساس به دما در دمای ویژه‌ای به نام دمای انتقال، دچار تغییر ساختاری و در نتیجه تغییر شکل می‌شوند. به این تغییر شکل ناشی از تغییر دما، اثر حافظه شکلی گرمایی گفته می‌شود. پژوهش‌ها در زمینه حافظه شکلی ابتدا در باره اثر دوشکلی القا شده با گرما آغاز شد. سپس به سایر محرک‌ها با تحریک مستقیم یا غیرمستقیم گرمایی از راه گروه‌های حساس به محرک در سطح مولکولی توسعه پیدا کرد. در این مقاله، بر مفاهیم کلیدی مرتبط با پلیمرهای حافظه شکلی به‌طور مختصر مرور می‌شود. اصول حاکم بر طراحی مولکولی در معماری‌های مناسب پلیمر، برنامه‌ریزی طراحی شده و فرایندهای بازیابی، با تمرکز بر ساختار پلیمرهای حافظه‌دار حساس به گرما نیز ارائه می‌شوند.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۳

صفحه ۹۷-۸۶، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



شهین یوسفی



معصومه باقری

واژگان کلیدی

پلیمر حافظه شکلی،
پلیمر حساس به دما،
دمای انتقال حافظه شکلی،
نانوذرات مغناطیسی،
زیست‌تخریب‌پذیری

مقدمه

اثر حافظه شکلی (SME) در پلیمرهای حافظه شکلی (SMPs) خاصیت ذاتی نیست، بدین مفهوم که پلیمرها این اثر را نشان نمی‌دهند، بلکه SME حاصل تلفیقی از شکل‌شناسی پلیمر و فرآورش خاص است. این اثر برای اولین بار در نمونه‌های طلا-کادمیم در سال‌های ۱۹۳۲ و ۱۹۵۱ و نیز در برنج (مس-روی) در سال ۱۹۳۸ مشاهده شد، ولی جدی تلقی نشد. در سال ۱۹۶۳، Buehler و همکاران در آزمایشگاه مهمات نیروی دریایی ایالات متحده اثر حافظه شکلی نیکل-تیتانیم را کشف کردند [۱]. افزون بر آلیاژهای حافظه شکلی، دسته‌های مختلف از مواد حافظه شکلی مانند پلیمرها، سرامیک‌ها و ژل‌ها وجود دارند که خواص پاسخگویی به گرما را نشان می‌دهند [۲].

مواد حافظه شکلی پاسخگو به دما، می‌توانند به راحتی تغییر شکل داده و در اثر گرما به شکل اولیه بازگردند. زمانی که تنش کافی به ماده اعمال شود، ماده دچار تغییر شکل بزرگی می‌شود که به نظر می‌رسد، بسیار شبیه تغییر شکل کشسان است. با این حال، با حذف تنش اعمال شده ممکن است، ماده مد نظر بدون هیچ تغییر شکل دائمی به شکل اولیه آن بازگردد. اگر دمای اطراف نمونه به دمای انتقال حافظه شکلی نرسد، SME مشاهده نمی‌شود [۲].

پلیمرهای حافظه شکلی

پلیمرهای حافظه شکلی از اواسط دهه ۱۹۸۰ شناخته شدند. این ترکیبات با محرک‌های دما، pH، مواد شیمیایی و نور متأثر می‌شوند. می‌توان آن‌ها را به عنوان مواد پلیمری با قابلیت حسی و پاسخگویی به محرک‌های خارجی با روش از پیش معین شده تعریف کرد [۳]. SMPها برخلاف پلیمرها، ویژگی‌های هر دو ماده سخت شیشه‌ای و نرم لاستیکی را دارند و ضریب کشسانی آن‌ها تغییر برگشت پذیری را با دمای انتقال نشان می‌دهد. پس از استفاده از محرک خارجی، این مواد قابلیت بازگشت به شکل اولیه را دارند. شکل‌های پاسخگو به گرما به آسانی در بیش از دمای انتقال حافظه شکلی می‌تواند تغییر کند و تغییر شکل زیر دمای انتقال تثبیت گردد. در نتیجه، زمانی که پلیمرها تا بیش از دمای انتقال گرم می‌شوند، شکل اولیه آن‌ها به طور خودکار می‌تواند بازیابی شود [۴].

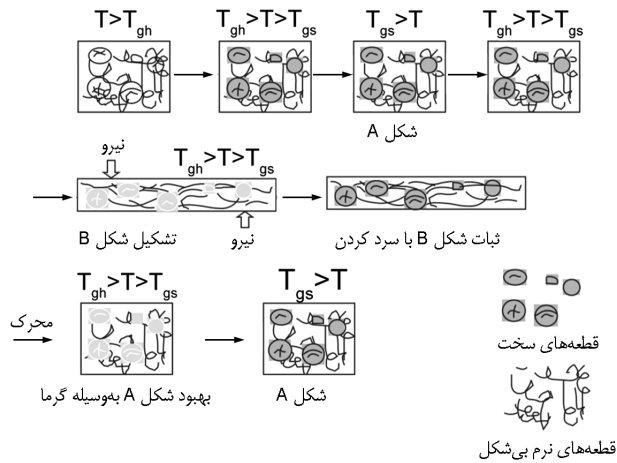
بیشترین آثار حافظه شکلی بر پایه وجود فازهای جدا شده مربوط به ساختار ماریچ پلیمری، اتصال‌دهنده‌های عرضی، پیوند هیدروژنی و غیره است. زنجیرها تمایل دارند تا به حالت ماریچ تصادفی اولیه خود بازگردند، مگر اینکه با اتصالات عرضی دائمی یا موقت و اتصال جزئی محدود شوند. انتقالات حافظه شکلی

بستگی به سازوکاری دارد که طی آن مولکول‌های پلیمر بین دو صورت‌بندی محدود شده و درهم‌رفته تصادفی جابه‌جا می‌شوند. با استفاده از این تغییر، اثر حافظه شکلی را می‌توان به طور مناسب مهندسی کرد [۲].

SMPها با روش‌های مرسوم فرآورش می‌شوند تا در فرایند قالب‌گیری (یا ریسندگی) شکل دائمی بیابند. این شکل دائمی در سامانه ذخیره می‌شود. اگر پلیمر دارای شکل‌های موقت مختلف باشد، با گرمادهی پلیمر تا بیش از دمای انتقال، می‌توان شکل دائمی آن را بازیابی کرد. فاز مربوط به بخش پلیمری با انتقال بالاتر که به عنوان اتصال‌دهنده عرضی فیزیکی عمل می‌کند، مسئول شکل دائمی است. جزء دوم به عنوان کلید مولکولی عمل می‌کند و برای تثبیت شکل‌های موقت زیر دمای انتقال، شامل دمای انتقال شیشه‌ای یا دمای ذوب به عنوان دمای انتقال-دمای کلیدزنی به کار می‌رود. در SMPهای الاستومری، اتصال‌دهنده‌های عرضی شیمیایی به جای اتصال عرضی فیزیکی می‌توانند استفاده شوند. در نتیجه شکل‌های موقت می‌توانند بیش از دمای کلیدزنی تشکیل شده و با ننگه‌داشتن مواد زیر این دما تثبیت شوند. در حالی که شکل دائمی را دوباره می‌توان با گرمادهی در بیش از دمای کلیدزنی به دست آورد [۵].

از نظر ساختار شیمیایی، SMPها را می‌توان به عنوان کوپلیمرهای دسته‌ای خطی با فازهای جدا شده در نظر گرفت که دارای قطعه‌های سخت و قطعه نرم هستند [۶]. قطعه سخت به عنوان فاز بی حرکت (frozen phase) و قطعه نرم به عنوان فاز برگشت پذیر عمل می‌کند. تبدیل برگشت پذیر مربوط به قطعه نرم مسئول اثر حافظه شکلی است. Lendlein و Kelc کشف کردند، اثر حافظه شکلی می‌تواند با چرخه گرمایی مکانیکی کنترل شود [۷]. زمانی که SMP بیش از دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای قطعه سخت گرم شود، ماده می‌تواند فرآورش شود. این شکل اصلی می‌تواند به وسیله SMP سرد شده تا زیر دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای قطعه سخت حفظ شود. زمانی که SMP شکل داده شده زیر دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای قطعه نرم (که در آن تغییر شکل رخ می‌دهد) سرد شود، شکل موقت تثبیت می‌شود.

روش دیگری برای تنظیم شکل موقت، تغییر شکل دادن ماده در دمای کمتر از دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای قطعه نرم است که باعث می‌شود، تنش و کرنش به وسیله قطعه نرم جذب شود. زمانی که مواد تا بیش از دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای قطعه نرم گرم شوند، تنش و کرنش رها شده و مواد به شکل اولیه خود بازمی‌گردند. نمونه‌هایی از پلیمرهای استفاده شده برای تهیه قطعه‌های سخت و نرم SMPها شامل پلی‌اترها، پلی‌اکریلات‌ها، پلی‌آمیدها،



شکل ۲- نمایی از سازوکار مولکولی اثر حافظه شکلی گرماالقایی برای SMP با $T_{trans} = T_{gs}$ [۲].

(A) نشان داده شده است [۲]. شکل از پیش معین A برای SMP، با گرمادهی پلیمر تا دمایی بیش از دمای انتقال شیشه‌ای قطعه سخت (T_{gh}) همراه با اعمال نیروی خارجی برای ایجاد شکل‌های متفاوت حاصل می‌شود. به دنبال فرایند سردکردن SMP تا دمای کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای قطعه نرم (T_{gs})، پلیمر پس از فرایند تبلور شکل A می‌یابد. تا زمانی که دما بیش از T_{trans} قطعه‌های کلیدزنی است، پلیمرها به همین شکل باقی می‌مانند. این قطعه‌ها انعطاف‌پذیرند (مارپیچ تصادفی در شکل ۲) و به طور یک‌پارچه با پلیمر می‌توانند به طور کشسان تغییر شکل یابند. شکل موقت تغییر شکل یافته در اثر سردکردن زیر T_{trans} تثبیت می‌شود (خطوط ضخیم). اگر پلیمر دوباره گرم شود، وقتی که $T > T_{gs}$ باشد، شکل دائمی A بازیابی می‌شود.

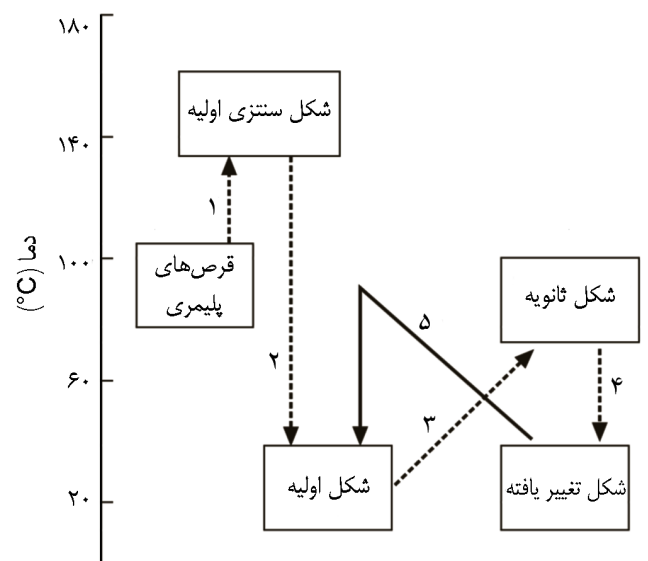
بازیابی شکل و تثبیت آن از پارامترهای استفاده شده برای توصیف قابلیت‌های حافظه شکلی یک ماده است. خواص فیزیکی متعدد در پاسخ به تغییرات خارجی نظیر دما و فشار، به ویژه در دمای انتقال شکل تغییر می‌یابند. این خواص شامل مدول کشسانی، سختی، انعطاف‌پذیری، نفوذپذیری بخار، میرایی، ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک است. زمانی که SMP بیش از دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای قطعه نرم گرم شود، مدول کشسانی می‌تواند با ضریب حدود ۲۰۰ تغییر یابد. همچنین، وقتی که قطعه نرم در دمای بیش از دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای باشد، سختی ماده به طور چشم‌گیری تغییر می‌کند. هنگامی که ماده تا دمای بیش از دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای قطعه نرم گرم شود، قابلیت میرایی آن می‌تواند حدود پنج برابر بیشتر از لاستیک‌های معمولی باشد. ماده می‌تواند شکل اصلی قالب‌گیری شده اولیه را طی چرخه‌های گرمای متعدد و

پلی سیلوکسان‌ها، پلی یورتان‌ها، پلی اترآمیدها، پلی وینیل‌اترها، پلی یورتان-اوره، استرهای پلی اتر و یورتان-کوپلیمرهای بوتادی‌ان هستند.

نمایی از فرایند تثبیت شکل، تغییر و بازیابی، که به آن توصیف چرخه گرمایی می‌گویند، در شکل ۱ نشان داده شده است [۲]. در این شکل، پنج فرایند زیر دیده می‌شود:

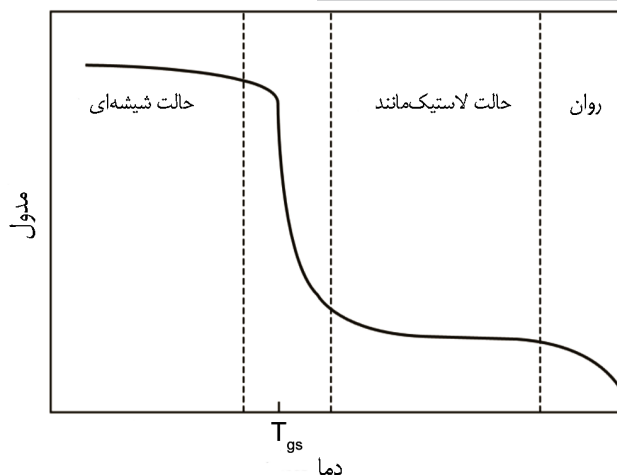
- ۱- قرص‌های پلیمر بیش از دمای ذوب قطعه سخت (T_m)، گرم می‌شوند. سپس، پلیمر ذوب و پیوند عرضی نیز پس از آن ایجاد می‌شود. این قطعه به عنوان شکل سنتزی اولیه شناخته می‌شود.
- ۲- پلیمر سرد شده و تبلور رخ می‌دهد. در این حالت، پلیمر دارای شکل اولیه (شکل از پیش معین) است. این شکل تثبیت شده در اثر تغییر دما به پلیمر بازمی‌گردد.
- ۳- پلیمر تا دمای انتقال (T_{trans}) همراه با به کارگیری نیروی خارجی گرم می‌شود و پلیمر شکل ثانویه می‌یابد.
- ۴- نیروی خارجی در فرایند ۳ باز هم به پلیمر اعمال می‌شود، اما دما تا زمانی کاهش می‌یابد که پلیمر به شکل موقت برسد.
- ۵- هنگامی که پلیمر بیش از T_{trans} گرم می‌شود، پلیمر به شکل اولیه بازمی‌گردد. در این جا چرخه گرمایی-مکانیکی اثر حافظه شکلی کامل می‌شود.

عواملی چون ساختار و ترکیب شیمیایی SMP، جهت‌گیری زنجیر، بلورینگی، توزیع طول زنجیرهای قطعه‌های نرم و سخت در پلیمر با ساختار جدایی فاز، وزن مولکولی کلی و توزیع آن می‌توانند روی خاصیت حافظه شکلی اثر بگذارند. به عنوان مثال، در شکل ۲، نمایی از اثر حافظه شکلی کوپلیمر چنددسته‌ای، سازوکار مولکولی برنامه‌ریزی شده شکل موقت (B) و بازیابی شکل دائمی



شکل ۱- فرایندهای تثبیت و بازیابی شکل در پلیمر حافظه شکلی [۲].

شده و شکل تغییر یافته پایدار باقی می ماند. برای رفتار حافظه شکلی مؤثر به انتقال تیزی از حالت شیشه‌ای به کشسانی، زمان استراحت طولانی و نسبت زیاد مدول شیشه‌ای به مدول لاستیکی نیاز است. میکرو شکل شناسی SMPها به شدت روی خواص مکانیکی آنها اثر گذار است. عوامل بسیاری وجود دارند که می توانند ویژگی های حافظه شکلی را تحت تأثیر قرار دهند. برای نمونه ساختار شیمیایی SMPها، ترکیب، توزیع طول قطعه‌های سخت و نرم در پلیمر با ساختار جدایی فاز، وزن مولکولی و توزیع آن را می توان ذکر کرد.



شکل ۳- کشسانی وابسته به دمای پلیمر گرمانرم [۸].

طراحی پلیمرهای حافظه شکلی

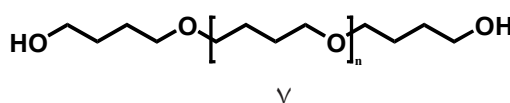
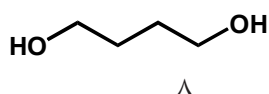
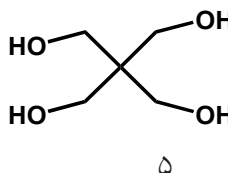
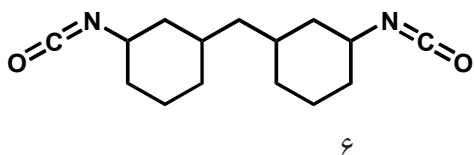
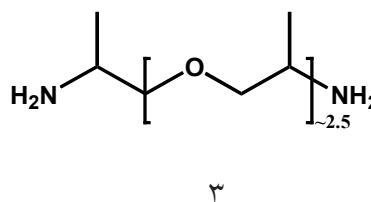
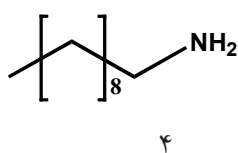
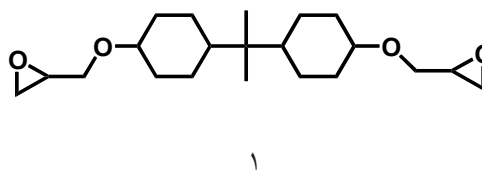
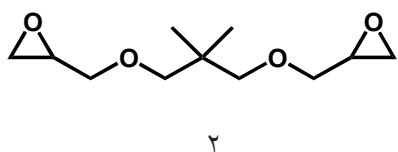
چهار دسته کلی از SMPها وجود دارند که بر اساس ماهیت اتصال

عرضی و T_{trans} طبقه بندی می شوند [۹]:

- ۱- گرماسخت های بی شکل،
 - ۲- گرماسخت های نیمه بلوری،
 - ۳- الاستومر های گرمانرم بی شکل و
 - ۴- الاستومر های گرمانرم نیمه بلوری.
- اولین دسته SMPها، شبکه‌های با اتصال عرضی شیمیایی بی شکل

متوالی به طور خیلی سریع بازیابی کند. همچنین، در اثر گرمادهی تا بیش از دمای ذوب، قطعه سخت دوباره شکل دهی شده و سرد می شود تا شکل جدید اولیه حاصل شود.

تغییر کشسانی SMP در دماهای مختلف امکان پذیر است. بدین ترتیب که در دماهای بیش از T_{gs} ، SMP وارد حالت کشسانی می شود (شکل ۳) [۸]. زمانی که ماده زیر T_{gs} آن سرد شود، تغییر شکل تثبیت



شکل ۴- ترکیبات به کار رفته در سامانه های SMP: (۱) بیس فنول A-دی اپوکسید، (۲) نئوپتیل گلیکول دی گلیسیدیل اتر، (۳) جفامین، (۴) دسیل آمین، (۵) ۱،۱،۱-تری متیلول پروپان، (۶) متیلن دی فنیل دی ایزوسیانات، (۷) پلی تترامیلن گلیکول و (۸) ۴،۱-بوتان دی ال [۱۰-۱۲].

فیزیکی هستند. نقطه اتصال عرضی فیزیکی با برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی حفظ می‌شود. در حالی که رفتار تغییر فاز به‌وسیله T_m قطعه نرم نیمه‌بلوری تعیین می‌شود. با توجه به ماهیت شیمیایی بسیار متنوع پلی‌یورتان‌ها، این سامانه‌ها از جمله این دسته از SMPها به حساب می‌آیند. در تشابه با مثال ارائه شده برای دسته سوم SMPها، یک الاستومر گرمانرم نیمه‌بلوری می‌تواند با جایگزینی یک دی‌ال نیمه‌بلوری نظیر پلی‌کاپرولاکتون (PCL) برای قطعه نرم و جفت‌شدگی با MDI (ساختار ۶) و BD (ساختار ۸) سنتز شود.

اصول پلیمرهای حافظه‌شکلی وابسته به دما

پلیمرهای حافظه‌شکلی وابسته به T_m

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، مواد پلیمری با خواص حافظه‌شکلی با توجه به شبکه‌های پلیمری می‌توانند طوری طراحی شوند که در آن‌ها زنجیرهای پلیمری دارای قابلیت تثبیت تغییرشکل در اثر سرمایش تا زیر دمای انتقال شوند. این دمای انتقال می‌تواند دمای انتقال شیشه‌ای یا دمای ذوب باشد. به‌طور کلی، دمای ذوب ترجیح داده می‌شود، زیرا این انتقال تیزتر از انتقالات شیشه‌ای است. به‌طوری که دمای بازیابی بهتر تعریف می‌شود. بنابراین، راه منطقی برای تولید پلیمرهای با خواص حافظه‌شکلی، تهیه شبکه‌های دارای زنجیرهای پلیمری قابل تبلور است. تبلور می‌تواند ناشی از تبلور زنجیرهای پلیمری بلوری یا تبلور زنجیرهای جانبی باشد. پلیمرهای حافظه‌شکلی با $T_{trans} = T_m$ پلی‌یورتان‌ها، پلی‌یورتان با اجزای یونی یا میان‌زا، کوپلیمرهای دسته‌ای متشکل از پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌اتیلن اکسید، کوپلیمرهای دسته‌ای متشکل از پلی‌استیرن و پلی(۴-بوتادی‌ان)، پلی‌وینیل اتر و بوتیل آکریلات و کوپلیمر سه‌دسته‌ای ABA ساخته شده از پلی(۲-متیل-۲-اکسازولین) و پلی‌تراهایدروفوران نمایش داده شده‌اند [۱۵-۱۳].

Kim و همکاران [۱۶] پلی‌یورتان‌های حافظه‌شکلی را با یک قطعه سخت حاصل واکنش MDI و BD با استفاده از روش پیش‌پلیمر سنتز کردند. Li و همکاران [۱۷] نوعی پلی‌یورتان‌های حافظه‌شکلی از BD، PCL و MDI با دمای ذوب قطعه نرم به‌عنوان دمای انتقال گزارش کردند. Osada و همکاران [۱۸] نشان دادند، شبکه‌های تهیه شده با کوپلیمر شدن استاریل آکریلات با آکرلیک اسید و بیس آکریل‌امید به‌عنوان عامل اتصال عرضی، هیدروژل‌هایی با خواص حافظه‌شکلی را تشکیل می‌دهند. در زیر دمای 50°C ، زنجیرهای استاریل ساختار بلوری متراکمی یافتند که ماده مکانیکی قوی ایجاد می‌کند. در بیش از 50°C قرارگیری زنجیرهای استاریل بی‌شکل بوده و ماده نرم و انعطاف‌پذیر است. آثار حافظه‌شکلی

هستند T_g به‌عنوان کلید حافظه‌شکلی به‌کار برده می‌شود. به‌عنوان نمونه، این گروه از SMPها سامانه‌های بر پایه اپوکسی بوده و خواص حافظه‌شکلی بسیار عالی نشان داده‌اند. Rousseau و همکاران سامانه اپوکسی از بیس‌فنول (A) BPA-دی‌اپوکسید (شکل ۴، ساختار ۱)، نئوپتیل گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر (NGDE) (ساختار ۲)، جفامین (ساختار ۳) و دسیل‌آمین (ساختار ۴)، با خواص حافظه‌شکلی عالی سنتز کردند [۱۰]. همچنین پلی‌یورتان‌ها (PUs) به‌دلیل طیف گسترده خواص، به‌عنوان SMPها استفاده می‌شوند. با انتخاب مناسب قطعه‌های سخت و نرم، PUs را می‌توان با محیط سازگار ساخت. Buckley و همکاران سامانه پلی‌یورتانی با خواص حافظه‌شکلی استثنایی با استفاده از عامل اتصال‌دهنده عرضی سه‌عاملی ۱،۱،۱-تری‌متیل‌پروپان (ساختار ۵)، متیلن‌دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI) (ساختار ۶) و پلی‌تراهایدروفوران (PTHF) درشت‌دی‌ال را گزارش کردند [۱۱].

دسته دوم از SMPها، پلیمرهای نیمه‌بلوری دارای اتصال عرضی با دمای انتقال وابسته به T_m هستند. به‌عنوان نتیجه‌ای از ریزساختار نیمه‌بلوری، این مواد به‌طور ذاتی دارای مدول ثابتی هستند که مقدار آن کمتر از مدول الاستومرهای گرمانرم است [۹]. این شبکه‌های پلیمری را می‌توان با استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی چندظرفیتی یا به‌وسیله اتصال عرضی پیش‌پلیمرهای خطی یا شاخه‌دار سنتز کرد. از نمونه‌های متداول SMPهای نوع دوم، پلی‌اتیلن‌های با اتصال عرضی، پلی‌اتیلن وینیل استات و پلی‌سیکلوآکتن را می‌توان نام برد. در دسته سوم، SMPها نقاط اتصال عرضی فیزیکی بوده و ناشی از برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی برگشت‌پذیر نظیر پیوندهای هیدروژنی، واندروالسی و دوقطبی-دوقطبی است [۱۲]. در اینجا T_{trans} در ارتباط با T_g قطعه نرم است که در واقع بسیار کمتر از بالاترین انتقال فاز گرمای برگشت‌پذیر مربوط به قطعه سخت برای جلوگیری از لغزش‌های زنجیر در دمای کار است. مثالی در این باره، شامل سنتز شبکه پلی‌یورتانی دارای ۴،۴-دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات (ساختار ۶) به‌عنوان قطعه سخت، پلی‌تترامیلن گلیکول (PTMG) (ساختار ۷) به‌عنوان قطعه نرم و ۴،۱-بوتان دی‌ال (BD) (ساختار ۸) به‌عنوان بسط‌دهنده زنجیر است. معلوم شده است، نسبت قطعه سخت به قطعه نرم و نیز وزن مولکولی از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده عملکرد حافظه‌شکلی هستند. دسته سوم از SMPها به‌طور ذاتی دارای خواص مکانیکی ضعیف‌تر در مقایسه با دسته‌های اول و دوم، به‌علت اختلال در قطعه سخت هنگام تغییرشکل مکانیکی هستند.

دسته آخر SMPها کوپلیمرهای نیمه‌بلوری با اتصال عرضی

است. به عنوان مثال یک روش شامل گرم کردن غیرمستقیم با استفاده از تابش است. روش دیگر، کاهش T_{trans} از راه انتشار مولکول‌های دارای جرم کم به داخل پلیمر است که به عنوان نرم‌کننده عمل می‌کنند. بدین ترتیب، امکان راه‌اندازی اثر حافظه شکلی تحقق می‌یابد، درحالی که دمای نمونه ثابت باقی مانده است [۲۳].

پلیمرهای حافظه شکلی گرماالقایی می‌توانند با نور زیرقرمز به جای افزایش دمای محیط گرما داده شوند. این مفهوم در دستگاه پزشکی پلی‌یورتان لیزری فعال نشان داده شده است [۲۴، ۲۵]. در چنین دستگاه‌هایی انتقال گرما می‌تواند با وارد کردن پراکنده‌های رسانا مانند سرامیک رسانا، دوده و نانولوله‌های کربن افزایش یابد (شکل ۵) [۲۶]. وارد کردن این ذرات خواص مکانیکی را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد، به طوری که ذرات میکرو به افزایش سختی و سطوح کرنش قابل بازیابی منجر می‌شوند که با وارد کردن ذرات در مقیاس نانو این خواص هر چه بیشتر افزایش می‌یابند [۲۷]. برای دستیابی به اثر گرمانوری افزایش‌یافته، ساختار مولکولی ذرات باید در نظر گرفته شود. پلی‌استر یورتان‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی یا دوده با اندازه یکسان، تنش و تثبیت شکل افزایش یافته‌ای را نشان می‌دهند [۲۸]. درحالی که مواد تقویت شده با دوده بازیابی شکلی محدودی را در حدود ۳۰-۲۵٪ نشان می‌دهند. در پلیمرهای تقویت شده با نانولوله کربنی، R_p (سرعت بازیابی کرنش) تقریباً ۱۰۰٪ می‌تواند مشاهده شود که به هم‌افزایی بین نانولوله‌های کربنی ناهمسانگرد و قطعه‌های کلیدزنی پلی‌یورتان متبلور نسبت داده شده است.

وارد کردن نانوذرات مغناطیسی متشکل از هسته آهن (III) اکسید در ماتریس سیلیکا به داخل پلیمرهای گرمانرم حافظه شکلی، امکان تحریک از راه دور اثر حافظه شکلی گرماالقایی را با استفاده از میدان‌های مغناطیسی فراهم می‌سازد (شکل ۶) [۲۹]. در اینجا دمای نمونه با گرماالقایی نانوذرات در میدان مغناطیسی القایی متناوب افزایش می‌یابد. دو ماده مختلف گرمانرم به عنوان ماتریس استفاده

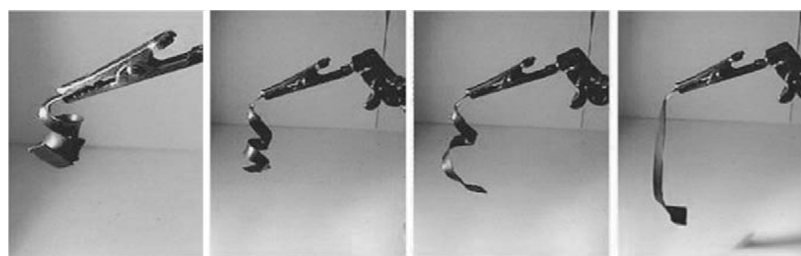
تنها در حالت متورم (آبی) مشاهده شد، زیرا در حالت خشک دمای انتقال شیشه‌ای مواد بیش از دمای ذوب در زنجیرهای استئاریل بود [۲۰-۱۸]. Reynytsjens و همکاران [۲] نیز نوعی پلیمر حافظه شکلی تهیه شده با کوپلیمر شدن آغاز شده با رادیکال آزاد پلی (اکتادسیل وینیل) (PODVE) با انتهای α ، x -بیس متاکریلات متبلور شونده با آکریلات بوتیل (BA) را گزارش کردند. خواص حافظه شکلی پلیمرهای دارای ۲۰٪ وزنی از PODVE نیز گزارش شده است.

پلیمرهای حافظه شکلی وابسته به T_g

SMPها ممکن است شامل پلیمرهای یورتانی، پلیمرهای استیرین بوتادی‌ان، پلی‌دی‌ان‌های بلوری و پلیمرهای نوربورنان باشند [۲۱، ۲۲]. مقادیر T_g را می‌توان آزادانه با انتخاب درست نوع مواد اولیه (مونومر، بسط‌دهنده‌های زنجیر و غیره) و نسبت اختلاط آن‌ها کنترل کرد. در حالت شیشه‌ای، تمام حرکات قطعات پلیمری متوقف می‌شود. افزایش گرما باعث می‌شود، انتقال به حالت کشسان لاستیکی رخ دهد. بدین معنی که، چرخش در اطراف پیوندهای قطعه‌ای به طور فزاینده آزاد می‌شود. در حالت کشسانی، پلیمری با وزن مولکولی کافی ($M_n \sim 20000$) در امتداد جهت نیروی خارجی اعمالی کشیده می‌شود. اگر تنش کششی تنها برای بازه زمانی کوتاهی اعمال شود، گره خوردگی زنجیرهای پلیمری با همسایه‌های خود از حرکت بزرگ زنجیری جلوگیری می‌کند. در نتیجه نمونه پس از رها شدن از تنش خارجی، طول اولیه خود را بازیابی می‌کند. این بازیابی گاهی اوقات اثر حافظه‌ای نامیده می‌شود و براساس گرایش نمونه به بازگشت به شکل اصلی (تصادفی‌ترین حالت مارپیچ) است که نشان‌دهنده محتمل‌ترین حالت است.

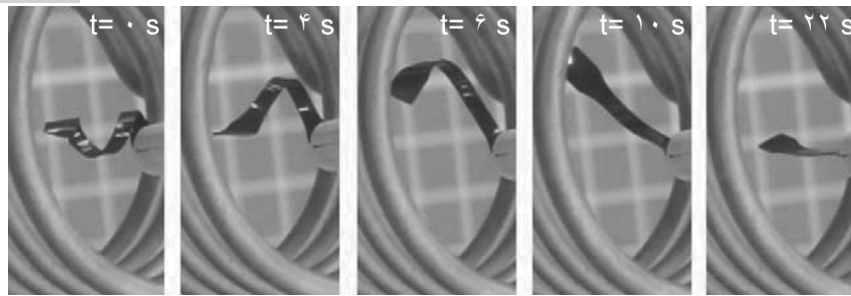
تحریک غیرمستقیم اثر حافظه شکلی گرماالقایی

تحریک غیرمستقیم اثر حافظه شکلی متوجه دو راهبرد متفاوت



شکل ۵- بازیابی تنش زیر تابش زیرقرمز: (الف) جذب زیرقرمز، (ب) زوال انرژی غیرتابشی و (پ) گرمایش موضعی محدود به ناحیه نزدیک به سطح نوار کشیده شده، (ت) بازیابی تنش در همان ناحیه و پخت نوار در برابر منبع زیرقرمز در مدت ۵ s [۲۹].

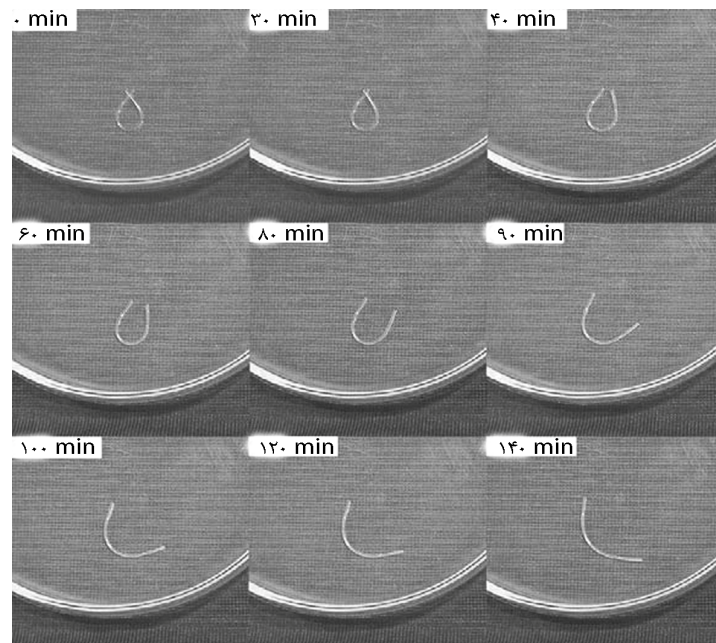
شکل ۵- بازیابی تنش زیر تابش زیرقرمز: (الف) جذب زیرقرمز، (ب) زوال انرژی غیرتابشی و (پ) گرمایش موضعی محدود به ناحیه نزدیک به سطح نوار کشیده شده، (ت) بازیابی تنش در همان ناحیه و پخت نوار در برابر منبع زیرقرمز در مدت ۵ s [۲۹].



شکل ۶- اثر حافظه شکلی القا شده مغناطیسی کامپوزیت گرمانرم شامل نانوذرات آهن (III) اکسید در ماتریس سیلیکا و پلی یورتان [۲۹].

در آب غوطه‌ور می‌شوند، رطوبت به آن‌ها نفوذ کرده و به‌عنوان نرم‌کننده عمل می‌کنند. در نتیجه شکل بازیابی می‌شود (شکل ۷). در پلیمرها و کامپوزیت‌ها برپایه پلی‌یورتان‌ها، T_g از 35°C به زیر دمای محیط کاهش می‌یابد. این مطلب بیانگر آن است که کاهش T_g ، بستگی به جذب رطوبت دارد که به نوبه خود وابسته به زمان غوطه‌وری است. در مطالعات غوطه‌وری وابسته به زمان، معلوم شده است، جذب آب بین ۰٪ تا ۴/۵٪ وزنی می‌تواند تنظیم شود، با کاهش T_g بین ۰ K تا ۳۵ K همراه است. به‌عنوان پیشینه جذب رطوبت پس از ۲۴۰ h حدود ۴/۵٪ وزنی به‌دست آمد. این پلیمر حافظه شکلی هنوز به‌عنوان پلیمر و نه هیدروژل باید در نظر گرفته شود. راهبردهای مختلفی برای تحریک اثر حافظه شکلی در پلیمرهای حافظه شکلی به‌وسیله آب در کوپلیمرهای دسته‌ای پلی‌اتریورتان-پلی‌سیلسزکیوکسان تحقق یافته است [۳۳]. در اینجا

شده‌اند. اولین ماده پلی‌اتریورتان آلیفاتیک (TFX) از بیس‌متیلن (پاراسیکلوهاگزیل ایزوسیانات)، بوتان دی‌ال و پلی‌تتراهیدروفران و دیگری کوپلیمر چنددسته‌ای زیست‌تخریب‌پذیر (PDC) با پلی‌(پارا دی‌اکسان) به‌عنوان قطعه سخت و پلی‌(ε-کاپرولاکتون) به‌عنوان قطعه کلیدزنی بود. TFX دارای قطعه کلیدزنی بی‌شکل است. حال آنکه PDC دارای قطعه کلیدزنی با قابلیت تبلور است. همچنین، تحریک مغناطیسی غیرمستقیم با وارد کردن ذرات نیکل-روی فریت به پلی‌یورتان گرماسخت براساس استر تجاری تحقق می‌یابد [۳۰]. تحریک غیرمستقیم اثر حافظه شکلی با کاهش T_{trans} برای پلی‌یورتان‌های [۳۱] تجاری در دسترس و کامپوزیت‌های آن‌ها با نانولوله‌های کربنی [۳۲] نشان داده شده است. در تمام این مواد شکل موقت با روش‌های معمول برای پلیمرهای حافظه شکلی گرماالقایی برنامه‌ریزی شده است. زمانی که نمونه‌های پلیمری



شکل ۷- تحریک اثر حافظه شکلی با آب، پلی‌یورتان حافظه شکلی با شکل موقت دایره‌ای در داخل آب فروبرده می‌شود و پس از ۳۰ min بازیابی شکل دائمی خطی آغاز می‌شود [۲۹].

از پلی اتیلن گلیکول (PEG) دارای وزن مولکولی کم به عنوان قطعه پلی اتری استفاده شده است. پس از غوطه‌وری نمونه در آب، بخش PEG حل شده و به از بین رفتن T_m و بازیابی شکل دائمی آن منجر می‌شود.

کاربردهای پلیمرهای حافظه شکلی

در بیست سال اخیر کاربردهای SMPs در زمینه‌های متعددی توسعه یافته است که از جمله آن‌ها می‌توان به فیلم‌های بسته‌بندی جمع‌شونده با گرما، منسوجات هوشمند، وسایل پزشکی هوشمند و کاربردهای گسترده آن‌ها در صنعت هوا-فضا اشاره کرد. گذشته از کاربردهای مزبور، پلیمرهای حافظه شکلی برای ذخیره اطلاعات، حسگرهای دمایی و عملگرها استفاده شده‌اند. در باره صنعت هوا-فضا می‌توان به کاربرد آن‌ها به شکل لولا و به عنوان عملگر یا در سامانه‌های گسترش‌پذیر نوری و همچنین به بازتابگرهای هوشمند و بال‌های تغییر شکل دهنده هواپیماها اشاره کرد [۳۴].

پژوهش‌های زیست‌پزشکی حوزه بسیار امیدبخش برای کاربردهای SMPs است. این پلیمرها کاربردهای گسترده‌ای در زیست‌شناسی و پزشکی دارند، به‌ویژه در تجهیزات پزشکی که با ایجاد بسترهای مناسب برای روش‌های درمانی نوین به کاهش مشکلات اعمال جراحی کمک می‌کنند. قطعات سنتزی و زیست‌تخریب‌پذیر به پیشرفت چشمگیری در درمان‌های مختلف پزشکی منجر شده‌اند. قطعات پزشکی کاشتینه حساس به محرک، از قابلیت بسیار زیادی در کاهش مشکلات جراحی برخوردارند. به طوری که این قطعات می‌توانند با برش کوچکی به طور فشرده (شکل موقت) داخل بدن بیمار وارد شده و سپس در اثر دمای بدن، به اندازه اولیه (شکل اصلی) خود بازیابی شوند. پس از یک دوره زمانی تعیین شده، قطعه کاشته شده تجزیه می‌شود. این موضوع به حذف عمل جراحی دوم برای خارج کردن کاشتینه کمک می‌کند. اخیراً، پژوهشگران بر کاربردهای پزشکی پلیمرهای حافظه شکلی از قبیل نخ‌های بخیه زیست‌تخریب‌پذیر، سوندهای محرک، استنت‌های پلیمری به عنوان عروق مصنوعی و تجهیزات پزشکی تمرکز کرده‌اند. از کاربردهای پزشکی دیگر این دسته از ترکیبات می‌توان به استفاده از آن‌ها در درمان آنوریسم آمبولی، سیم‌های پلیمری حافظه شکلی برای حذف لخته خون، تهیه سوزن‌های پلیمری حافظه شکلی در دیالیز، تهیه سیم‌های ارتودنسی و ساخت دستگاه‌های ارتوپدی در بازسازی بافت نرم اشاره کرد [۳۵].

از ویژگی‌های منحصر به فرد پلیمرهای حافظه شکلی قابلیت استفاده از آن‌ها برای کاربردهای مهندسی بافت است. زیرا

داربست‌های ساخته شده از پلیمر حافظه شکلی می‌توانند در حداقل اندازه (به شکل موقت) به ناحیه بافت آسیب دیده انتقال داده شوند. سپس در اثر دمای بدن به شکل اصلی خود (اندازه اصلی) بازمی‌گردند که دقیقاً مطابق با اندازه بافت مد نظر است استفاده از پلیمرهای حافظه شکلی در سامانه‌های دارورسانی یکی دیگر از اهداف اصلی در طراحی مواد هوشمند به منظور کاربردهای پزشکی است [۳۶].

در سال‌های اخیر، پیشرفت چشمگیری در تولید الیاف نساجی حافظه شکلی (SMFs) در میان روش‌های معمول ریسندگی به وجود آمده است. دوام، طول زیاد، خواص لمسی و فرایندپذیری الیاف، از جمله عوامل اساسی است که استفاده نهایی از آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تا به امروز مجموعه‌ای از الیاف میکرو و نانوی حافظه شکلی با خواص مکانیکی مختلف برای طراحی‌های متنوع نساجی توسعه پیدا کرده‌اند. از آنجا که الیاف حافظه شکلی باید دارای خواص ضد اکسند، ضد گرما، ضد کلر و ضد فرسودگی باشند، چالش‌هایی برای تولید SMFs با دوام تجاری ایجاد شده است. زمینه کاربردی مؤثر برای SMFs در منسوجات پزشکی برای پوشاک سنگین، مانند پوشاک درمان سوختگی، پوشاک ورزشی سنگین و پوشاک راحتی پیش‌بینی شده است [۳۷، ۳۸].

کامپوزیت‌های حافظه شکلی یکی دیگر از اعضای خانواده SMPs هستند که از اختلاط فیزیکی SMPs با سایر مواد حاصل می‌شوند. امروزه، پژوهش در باره نانوکامپوزیت‌های SMPs به منظور افزایش کارایی و عملکرد بهتر آن‌ها، به‌ویژه ایجاد سایر روش‌های پاسخگویی به محرک گرما در حال توسعه هستند [۳۹]. هدف از افزودن نانوذرات اغلب افزایش خواص مکانیکی، حساسیت به محرک‌های غیر گرمایی نظیر الکتریسیته، میدان مغناطیسی، رطوبت-آب، نور و غیره و اثر حافظه شکلی، تنظیم دمای کلیدزنی و گسترش محدوده آن و بالاخره عملکردهای جدید مثل اثر خودترمیمی در آن‌هاست. به دلیل خواص مطلوب مکانیکی، گرمایی و الکتریکی نانوساختارهای کربنی، این مواد به طور گسترده در تهیه نانوکامپوزیت‌های SMP حساس به میدان الکتریکی و نور استفاده می‌شوند. گرمامغناطیس یا الکترومغناطیس ناشی از SME در نانوکامپوزیت‌های SMP با ترکیب فلزات یا پرکننده‌های اکسید فلزی شامل آهن (III) اکسید، ذرات فرومغناطیس، ذرات NdFeB، تک‌بلورهای نیکل-منیزیم-گالیم و پودر نیکل به دست آمده است [۴۰]. با وجود این عملکرد نانوکامپوزیت‌ها به نسبت، پراکندگی و نوع نانومواد استفاده شده وابسته است. مطالعات بنیادی بیشتر نیازمند پژوهش‌های گسترده‌تر شامل مطالعه سامانه SMP، انواع نقاط

برای تمام پلیمرها بتوان مهندسی کرد. برای مثال، سپر خودرو می‌تواند به شکل اولیه خود در اثر مقدار مناسبی از گرما به حالت خمیده برگردد. چند شکل از وسایل جامد را می‌توان به گونه‌ای برای کاربران طراحی کرد که با فشار دادن دکمه‌ای به شکل‌های متفاوت تبدیل شوند [۲]. کاربردهای گسترده این مواد در صنایع مختلف است. بررسی قابلیت مواد و کاربردهای آن‌ها موضوع بیشتر مطالعات است.

نتیجه‌گیری

در میان زمینه‌های فعال و در حال پیشرفت پلیمرها، پلیمرهای حافظه شکلی نقش بسیار کلیدی دارند. SMPها دسته مهمی از پلیمرهای فعال با قابلیت داشتن دو شکل هستند. آن‌ها این قابلیت را دارند تا در برابر محرک مناسب شکل خود را با روش از پیش معینی از شکل A به B تغییر دهند. شکل B به وسیله مرحله فراورش اولیه و شکل A با اعمال فرایندی با نام برنامه‌ریزی تعیین می‌شود. در این مقاله، جنبه‌های اساسی طراحی مولکولی از معماری پلیمرهای مناسب، برنامه‌ریزی طراحی شده و فرایندهای بازیابی ارائه شد. پژوهش‌ها در باره SMPs ابتدا بر اثر دوشکلی گرماالقایی متمرکز شد. سپس، این مفهوم به سایر محرک‌ها با تحریک گرمایی غیرمستقیم و مستقیم گروه‌های حساس به محرک در سطح مولکولی توسعه پیدا کرد. امروزه، اساس پژوهش در باره این موضوع بر اجرای محرک‌های گرمایی مستقیم یا غیرمستقیم شامل استفاده از نور یا میدان مغناطیسی برای تحریک از راه دور متمرکز شده است. افزون بر قابلیت دوشکلی، چندمنظوره بودن این مواد نظیر زیست‌تخریب‌پذیری یا عملکردهای زیستی آن‌ها، قابلیت کاربردی این ترکیبات را در حوزه‌های پزشکی فعال کرده است. در این بررسی، دید کلی از کاربردهای جدید SMPs و نانوکامپوزیت‌های مربوط در صنعت هوا-فضا، مهندسی بافت، تجهیزات پزشکی، عملگرها، سامانه‌های هوشمند ره‌ایش دارو و لیاف هوشمند نیز ارائه شده است.

قدردانی

از سرکار خانم اکرم گلشن‌حسینی به خاطر کمک‌های ارزنده و بی‌دریغ ایشان در تنظیم و آماده‌سازی شکل‌های مقاله تقدیر و تشکر می‌شود.

کنترل، عملکرد، فرایندها و انواع پرکننده‌هاست. افزون بر این، اغلب پرکردن ساده فیزیکی SMPs با انواع پرکننده‌ها سبب خواص حافظه شکلی و مکانیکی رضایت‌بخشی در SMPs به‌طور هم‌زمان نمی‌شود. پرکننده‌هایی که پیوند شیمیایی با زنجیرهای SMP دارند ممکن است در عملکرد حافظه شکلی SMP بیشتر مفید واقع شوند.

چشم انداز پلیمرهای حافظه شکلی

SMPها از سال ۱۹۸۰ در دسترس هستند. توسعه این مواد، پیشرفت در سایر مواد هوشمند جدید و سامانه‌هایی مانند پلیمرهای یونی، سیالات مغناطیسی با خواص الکترورنولوژیکی و آلیاژهای کامپوزیتی حافظه شکلی را به ارمغان آورده است. تمام این مواد به شکل مفید از پیش معینی در پاسخ به محرک تغییر می‌یابند. این به نوبه خود، پارامتر پویایی را به مرحله طراحی می‌افزاید که می‌تواند عملکرد محصول و کیفیت را در محیط‌های تغییرپذیر افزایش دهد. برای به حداکثر رساندن پتانسیل طراحی SMPها، باید راه‌های خلاقانه اختراع شوند. به‌طور سنتی، مهندسان با طرح‌های غیرانفعالی دارای ساختارهای قابل پیش‌بینی کار می‌کنند. در حال حاضر، مهندسان محصولات را بر پایه تغییرات مؤثر بر آن‌ها و اطمینان از نداشتن آثار مخرب طراحی می‌کنند.

با وجود این توسعه بزرگ در SMPها، تا امروز تنها تعداد کمی از برنامه‌های کاربردی اجرا شده‌اند. همچنین، فقط تعداد اندکی از SMPها به‌طور کامل بررسی شده یا در بازار موجودند. نوآوری گسترده را می‌توان به دلیل چشم‌انداز جالب اقتصادی پیش‌بینی کرد. افزون بر سایر محرک‌ها نظیر نور و الکترومغناطیس، اثر حافظه شکلی دومسیری نیز نقش برجسته‌ای در تحولات آینده دارند. مثال‌هایی از فناوری حافظه شکلی در سامانه‌های پلیمری با قابلیت بسیار وجود دارد که به‌طور ویژه برای کاربردهای پزشکی با استفاده از روش‌های نوین شیمی پلیمر و دانش مواد زیستی توسعه یافته است. این تحولات به ساخت پلیمرهای هوشمند موجود با خواص سفارشی منجر شده است. SMPهای تخریب‌پذیر مزایای جالبی را حتی بیشتر از کاشتینه‌های فلزی ارائه می‌دهند. برای قراردادن و خارج کردن کاشتینه از عمل جراحی اجتناب می‌شود. به‌عبارتی، مشابه با سایر قطعات پزشکی با برش کوچکی در محل قرار می‌گیرد. بدین ترتیب، بیماران از درمان ملایم‌تری بهره‌مند می‌شوند و هزینه مراقبت‌های بهداشتی را می‌توان کاهش داد. بنابراین، مواد کاشتینه حافظه شکلی، قابلیت جایگزینی محصولات دارویی SMA را در آینده دارند.

پیش‌بینی می‌شود، تا اواخر دهه ۲۰۲۰ ویژگی‌های SMP را تقریباً

مراجع

1. Chluba C., Ge W., de Miranda R.L., Strobel J., Kienle L., Quandt E., and Wuttig M., Ultralow-Fatigue Shape Memory Alloy Films, *Science*, **348**, 1004-1007, 2015.
2. Hu J., *Shape Memory Polymers and Textiles*, Elsevier, New York, 5-23, 2007.
3. Heuchel M., Cui J., Kratz K., Kosmella H., and Lendlein A., Relaxation Based Modeling of Tunable Shape Recovery Kinetics Observed Under Isothermal Conditions for Amorphous Shape-Memory Polymers, *Polymer*, **51**, 6212-6218, 2010.
4. 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.
5. Anthamatten M.L., Li J., and Lewis C.L., Shape Memory Polymers, *U.S. Pat. 8,172,873*, 2012.
6. Hu J., Zhu Y., Huang H., and Lu J., Recent Advances in Shape Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1720-1763, 2012.
7. Lendlein A. and Kelch S., Shape-Memory Polymers as Stimuli-Sensitive Implant Materials, *Clin. Hemorheol. Microcirc.*, **32**, 105-116, 2005.
8. Love A.E.H., *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*, Cambridge University, New York, 401-409, 2013.
9. Rousseau I.A., Challenges of Shape Memory Polymers: A Review of the Progress Toward Overcoming SMP's Limitations, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 2075-2089, 2008.
10. Xie T. and Rousseau I.A., Facile Tailoring of Thermal Transition Temperatures of Epoxy Shape Memory Polymers, *Polymer*, **50**, 1852-1856, 2009.
11. Buckley C.P., Prisacariu C., and Caraculacu A., Novel Triol-Crosslinked Polyurethanes and their Thermorheological Characterization as Shape-Memory Materials, *Polymer*, **48**, 1388-1396, 2007.
12. Mather P.T., Luo X., and Rousseau I.A., Shape Memory Polymer Research, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **39**, 445-471, 2009.
13. Burgess S.K., Kriegel R.M., and Koros W.J., Carbon Dioxide Sorption and Transport in Amorphous Poly(ethylene furanate), *Macromolecules*, **48**, 2184-2193, 2015.
14. Ma J., Starck S.R., and Hecht S.M., DNA Polymerase β Inhibitors from Tetracera Boiviniana, *J. Nat. Prod.*, **62**, 1660-1663, 1999.
15. Cramér H., *Mathematical Methods of Statistics (PMS-9)*, Princeton University, New Jersey, 166-180, 2016.
16. Kim B.K., Lee S.Y., and Xu M., Polyurethanes Having Shape Memory Effects, *Polymer*, **37**, 5781-5793, 1996.
17. Li F., Zhang X., Hou J., Xu M., Luo X., Ma D., and Kim B.K., Studies on Thermally Stimulated Shape Memory Effect of Segmented Polyurethanes, *Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1511-1516, 1997.
18. Popadyuk N., Popadyuk A., Kohut A., and Voronov A., Thermoresponsive Latexes for Fragrance Encapsulation and Release, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **38**, 139-147, 2016.
19. Vavasori A. and Ronchin L., Phosgene-Free Synthesis of 1,3-Diphenylurea via Catalyzed Reductive Carbonylation of Nitrobenzene, *Pure Appl. Chem.*, **84**, 473-484, 2012.
20. Wei Z.G., Sandström R., and Miyazaki S., Shape-Memory Materials and Hybrid Composites for Smart Systems: Part I. Shape-Memory Materials, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3743-3762, 1998.
21. Mather P.T., Jeon H.G., and Haddad T.S., Strain Recovery in POSS Hybrid Thermoplastics, *Polym. Prepr. Am.*, **41**, 528-529, 2000.
22. Mather P.T., Jeon H.G., Romo-Urbe A., Haddad T.S., and Lichtenhan J.D., Mechanical Relaxation and Microstructure of Poly(norbornyl-POSS) Copolymers, *Macromolecules*, **32**, 1194-1203, 1999.
23. Zhao Q., Behl M., and Lendlein A., Shape-Memory Polymers with Multiple Transitions: Complex Actively Moving Polymers, *Soft Matter*, **9**, 1744-1755, 2013.
24. Maitland D.J., Metzger M.F., Schumann D., Lee A., and Wilson T.S., Photothermal Properties of Shape Memory Polymer Micro-actuators for Treating Stroke, *Lasers Surg. Med.*, **30**, 1-11, 2002.
25. Small Iv W., Wilson T.S., Benett W.J., Loge J.M., and Maitland D.J., Laser-activated Shape Memory Polymer Intravascular Thrombectomy Device, *Opt. Exp.*, **13**, 8204-8213, 2005.
26. Ebara M., Kotsuchibashi Y., Uto K., Aoyagi T., Kim Y.J., Narain R., Hoffman J.M., Uto K., and Aoyagi T., *Shape-Memory Materials, Smart Biomaterials*, Springer, New York, 285-373, 2014.
27. Bhattacharya S.K. and Tummala R.R., Epoxy Nanocompos-

- ite Capacitors for Application as MCM-L Compatible Integral Passives, *J. Electron. Package*, **124**, 1-6, 2002.
28. Koerner H., Price G., Pearce N.A., Alexander M., and Vaia R.A., Remotely Actuated Polymer Nanocomposites—Stress-Recovery of Carbon-nanotube-filled Thermoplastic Elastomers, *Nat. Mater.*, **3**, 115-120, 2004.
29. Behl M. and Lendlein A., Shape-Memory Polymers, *Mater. Today*, **10**, 20-28, 2007.
30. Buckley P.R., McKinley G.H., Wilson T.S., Small W., Benett W.J., Beringer J.P., and Maitland D.J., Inductively Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **53**, 2075-2083, 2006.
31. Tobushi H., Hayashi S., Hoshio K., and Ejiri Y., Shape Recovery and Irrecoverable Strain Control in Polyurethane Shape-Memory Polymer, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 2008, doi:10.1088/1468-6996/9/1/015009.
32. Yang B., Huang W.M., Li C., Li L., and Chor J.H., Qualitative Separation of the Effects of Carbon Nano-powder and Moisture on the Glass Transition Temperature of Polyurethane Shape Memory Polymer, *Scripta Materialia*, **53**, 105-107, 2005.
33. Chae Jung Y., Hwa So H., and Whan Cho J., Water-Responsive Shape Memory Polyurethane Block Copolymer Modified with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Macromol. Sci., Part B*, **45**, 453-461, 2006.
34. Lan X., Liu L., Liu Y., Leng J., and Du S., Post Microbuckling Mechanics of Fibre-Reinforced Shape Memory Polymers Undergoing Flexure Deformation, *Mech. Mater.*, **72**, 46-60, 2014.
35. Koebbe C.J., Veznedaroglu E., Jabbour P., and Rosenwasser R.H., Endovascular Management of Intracranial Aneurysms: Current Experience and Future Advances, *Neurosurgery*, **59**, 93-102, 2006.
36. Fillion T.M., Xu J., Prasad M.L., and Song J., In Vivo Tissue Responses to Thermal-responsive Shape Memory Polymer Nanocomposites, *Biomaterials*, **32**, 985-991, 2011.
37. Zhang J.N., Ma Y.M., Zhang J.J., Xu D., Yang Q.L., Guan J.G., and Jiang L., Microfiber SMPU Film Affords Quicker Shape Recovery than the Bulk One, *Mater. Lett.*, **65**, 3639-3642, 2011.
38. Meng Q., Liu J., Shen L., Hu Y., and Han J., A Smart Hollow Filament with Thermal Sensitive Internal Diameter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2440-2449, 2009.
39. Meng Q. and Hu J., A Review of Shape Memory Polymer Composites and Blends, *Composites, Part A*, **40**, 1661-1672, 2009.
40. Yu X., Zhou S., Zheng X., Guo T., Xiao Y., and Song B., A Biodegradable Shape Memory Nanocomposite with Excellent Magnetism Sensitivity, *Nanotechnology*, **20**, 235702, 2009.