

Smart Polymers: Shape Memory and Electroactive Polymers. II

Fahimeh Khakzad Esfahlan, Zeynab Alinejad, Abbas Rezaei
Shirin-Abadi, Ali Reza Mahdavian*

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received: 23 January 2013, Accepted: 10 March 2013

Abstract

Many industrial and academic institutes have recently studied on preparation and utilization of stimuli-responsive or smart materials. Among these materials, shape memory and electroactive materials have shown some efficient and exclusive properties. Since polymers are economically attractive and more flexible in processing, they have shown great potentiality to develop such materials. Shape memory polymers (SMPs) are able to memorize and maintain their original shape and recover from a secondary developed shape by application of stimuli such as temperature, light or chemical environment. Electroactive polymers are able to transform dimensional or mechanical changes into electrical signals or vice versa. The conductivity mechanisms in these polymers are either electronic or ionic. Both types of polymers have found their application in brand-new medical industry, electronics, robotics, textiles and aerospace facilities.

Key Words

smart polymer,
stimuli-responsive,
shape memory polymer,
transition temperature,
electroactive polymer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

پلیمرهای هوشمند: ۲- پلیمرهای حافظه شکلی و الکتروفعال

فهیمه خاکزاد اسفهلان، زینب علی نژاد، عباس رضایی شیرین آبادی، علیرضا مهدویان*
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۲۰

امروزه توجه مراکز صنعتی و دانشگاهی به تهیه و استفاده از مواد هوشمند یا پاسخگو به محرک بیشتر شده است. از جمله این مواد هوشمند که ویژگی‌های منحصر به فرد و کارآمدی دارند، مواد دارای حافظه شکلی و مواد الکتروفعال هستند. در میان این مواد هوشمند، پلیمرها به دلیل صرفه اقتصادی و انعطاف پذیری فرایندی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. پلیمرهای حافظه شکلی قابلیت ثبت و حفظ شکل اولیه را دارند و در اثر یک محرک نظیر دما، نور یا محیط شیمیایی از شکل ثانویه فراورش شده به شکل اولیه بازبازی می‌شوند. از سوی دیگر، پلیمرهای الکتروفعال می‌توانند تغییرات ابعادی یا مکانیکی اعمالی را به جریان الکتریکی یا برعکس تبدیل کنند. سازوکار رسانش الکتریکی در این پلیمرها، الکترونی یا یونی است. این دو دسته از پلیمرها کاربردهایی در زمینه‌های نوین پزشکی، الکترونیک، روباتیک، منسوجات هوشمند، هوافضا و غیره یافته‌اند. در این مقاله، عملکرد و برخی کاربردهای این مواد به‌طور خلاصه بررسی شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال دوم، شماره ۴،

صفحه ۴۸-۳۷، ۱۳۹۱

ISSN: 2252-0449

چکیده



فهیمه خاکزاد اسفهلان



زینب علی نژاد



عباس رضایی شیرین‌آبادی



علیرضا مهدویان

واژگان کلیدی

پلیمر هوشمند،
پاسخ‌گو به محرک،
پلیمر حافظه شکلی،
دمای انتقال،
پلیمر الکتروفعال

مقدمه

در بخش اول این مقاله گفته شد [۱]، مواد هوشمند به طور فعال به محرک‌های محیطی پاسخ می‌دهند. این مواد دارای کاربردهای بالقوه زیادی در زمینه‌های مختلف‌اند، از این رو، پژوهش در باره این مواد در بخش‌های صنعتی و علمی به طور فعال در حال رشد است. از جمله این مواد می‌توان به مواد خودترمیم‌شونده (self-healing)، نوررنگ‌پذیر، گرم‌رنگ‌پذیر، مواد حافظه شکلی (shape memory)، مواد الکتروفعال (electroactive) و مواد تغییر فاز (phase-change) اشاره کرد. در مجموع، این مواد هوشمند باید به گونه‌ای مهندسی شوند که پاسخ خاصی را به محرک ورودی ارائه کنند. این پاسخ باید قوی، برگشت‌پذیر و مطلوب و همراه با تغییر خواص فیزیکی، ابعادی، مکانیکی یا الکترومغناطیسی باشد. از آنجا که تغییر فیزیکی می‌تواند به آسانی مشاهده و تشخیص داده شود، معمولاً این تغییر شاخص‌تر است [۲،۳]. در این مقاله به سنتز، عملکرد و کاربرد پلیمرهای حافظه شکلی و الکتروفعال به عنوان دو دسته از مواد هوشمند پرداخته می‌شود.

پلیمرهای حافظه شکلی

به طور عمومی، مواد حافظه شکلی به طبقه‌ای از مواد هوشمند تعلق دارند که قابلیت به‌خاطر سپردن شکل اصلی و اولیه خود را دارند. این مواد به طور موقت تغییر شکل می‌دهند و به وسیله محرک‌های خارجی همچون مواد شیمیایی، دما، جریان الکتریکی یا نور به شکل اولیه بازمی‌گردند. مثلاً ماده حافظه شکلی حساس به دما، ماده‌ای است که در یک دمای مشخص که دمای انتقال (transition temperature) یا T_g نامیده می‌شود، به محض اعمال تنش کافی، تحت مجموعه‌ای از تغییرات ساختاری قرار می‌گیرد که بسیار شبیه تغییر شکل کشسان است. بدین معنی که ماده مزبور به راحتی و به طور دائمی می‌تواند تغییر شکل یابد و با گرمادهی به شکل اصلی اولیه بازگردد [۴-۸].

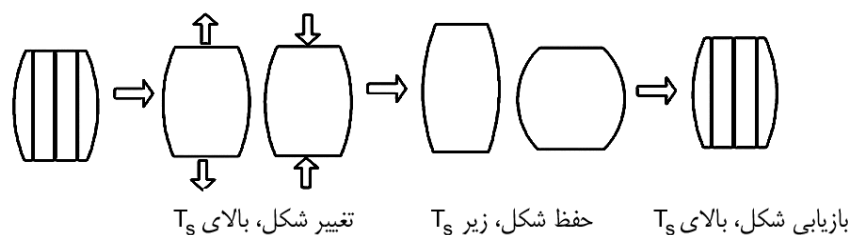
دسته‌ای از این مواد که قابلیت پاسخ‌گویی مکانیکی در برابر جریان الکتریکی و برعکس را دارند، به نام مواد الکتروفعال شناخته شده‌اند. اولین بار در سال ۱۹۵۱، اثر به‌خاطر سپردن شکل در آلیاژ طلا-کادمیم مشاهده شد. این اثر جدی تلقی نشد تا آن که در سال ۱۹۶۳، ویلیام جی بوهلر و همکاران در آزمایشگاه مهمات‌سازی نیروی دریایی آمریکا کشف کردند که آلیاژ تیتانیوم-نیکل نیز اثر حافظه شکلی را نشان می‌دهد [۹].

غیر از آلیاژهای حافظه شکلی (shape memory alloys, SMA)، پلیمرها، سرامیک‌ها و ژل‌هایی نیز وجود دارند که از خود خاصیت حافظه شکلی نشان می‌دهند. در این میان SMAها و پلیمرهای حافظه شکلی (shape memory polymers, SMP) بیشتر استفاده می‌شوند. گاهی این مواد به‌خاطر ویژگی آنها در ترکیب باهم استفاده می‌شوند [۹].

استفاده از SMA و SMPها برای صنایع اتومبیل‌سازی، حسگرهای شیمیایی، صنایع ساختمانی و الکترونیک به‌خوبی کاربردهای آنها در پزشکی (همچون اندام‌های مصنوعی و استنت‌های داخل وریدی) و صنایع هوافضا (ساختارهای قابل تورم در فضا) امیدبخش است. SMPها نسبت به SMAها سبک‌تراند و تنظیم دمای انتقال در آنها آسان‌تر است. SMPها از اواسط دهه ۱۹۸۰ مورد توجه قرار گرفتند. این پلیمرها به شکل پودر، فیلم، اسفنج، لیف، امولسیون یا محلول، پولکی، حبه (pellet) یا ریزدانه در دسترس هستند [۴،۵].

اساس عملکرد SMPها

پلیمرها دارای کشسانی‌های گوناگون از شیشه سخت تا لاستیک نرم هستند. SMPهای حساس به دما که پرکاربردترین این مواد هستند، دارای هر دو نوع خواص مواد نرم و سخت‌اند. مدول کشسانی این مواد در دمای انتقال، تغییر برگشت‌پذیری را نشان می‌دهد. در نتیجه اگر دوباره پلیمر به دمای بیش از T_g گرما داده شود، شکل اصلی اولیه به شکل خودکار بازیابی می‌شود (شکل ۱). خاصیت حافظه شکلی در پلیمرها براساس وجود فازهای

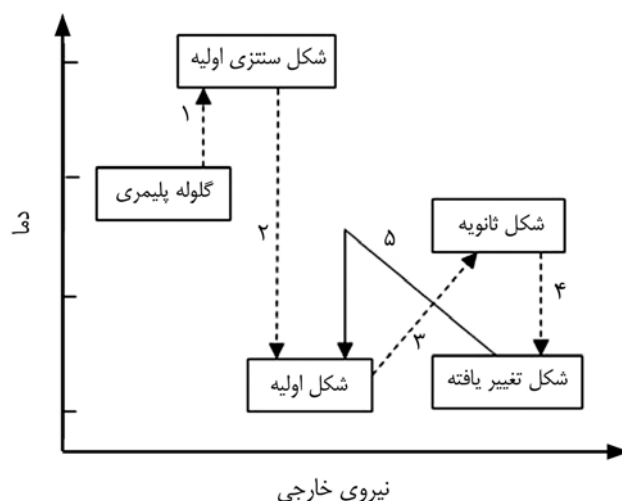


شکل ۱- نمایی از مدل تغییر شکل ماکروسکوپی در SMPها.

قطعه‌ای (segmented phase) مربوط به ساختار کلافی پلیمر، پیوندهای عرضی، پیوندهای هیدروژنی و غیره است. در حالت کلی، زنجیرها تمایل دارند تا به حالت کلاف تصادفی بازگردند، مگر اینکه به وسیله پیوندهای عرضی دائمی و موقت و پیوندهای جزئی، ثابت و محدود شوند. با کاربردی کردن این ویژگی، اثر حافظه شکلی می‌تواند به شکل مناسبی مهندسی شود.

SMPها معمولا از دو فاز یا دو جزء پلیمری تشکیل شده‌اند. یک جزء پلیمری با دمای انتقال بیشتر (T_g یا T_m بیشتر) و جزء پلیمری با دمای انتقال کمتر (T_g یا T_m کمتر). فاز متناظر با جزء پلیمر دارای دماهای انتقال بیشتر، جزء اول یا همان بخش‌ها و قطعات سخت (hard segment, HS)، به عنوان پیوندهای عرضی فیزیکی برای حفظ و به خاطر سپردن شکل دائمی عمل می‌کند. جزء دوم، بخش‌ها و قطعات نرم (soft segment, SS)، به عنوان یک کلید مولکولی (molecular switch) عمل می‌کند. به کمک این جزء، شکل‌های موقت زیر دمای انتقال ثابت می‌شوند. پیوندهای عرضی شیمیایی نیز در SMPهای الاستومری می‌توانند به جای پیوندهای عرضی فیزیکی استفاده شوند [۵]. با نگاه ساختاری به SMPها، می‌توان آنها را به عنوان کوپلیمرهای دسته‌ای خطی با فازهای جدا در نظر گرفت که دارای بخش‌ها و قطعات سخت و نرم هستند. بخش سخت به عنوان فاز ثابت و بخش نرم به عنوان فاز برگشت-پذیر عمل می‌کند. تغییر شکل فازی برگشت‌پذیر بخش نرم، مسئول ویژگی حافظه شکلی پلیمر است. در شکل ۲، فرایندهای تثبیت، تغییر و بازیابی شکل به طور کلی نشان داده شده است.

شکل ۲ چرخه گرمایی-مکانیکی را به شرح زیر توصیف می‌کند: فرایند ۱: حبه‌های پلیمری تا بیش از دمای ذوب بخش سخت



شکل ۲- نمای کلی تغییر و بازیابی شکل در پلیمرهای حافظه شکلی وابسته به دما [۵].

گرمای داده می‌شوند. سپس، پلیمر ذوب و پیوند عرضی نیز پس از آن برقرار می‌شود. این بخش به عنوان شکل سنتزی اولیه شناخته می‌شود.

فرایند ۲: پلیمر سرد می‌شود و فرایند تبلور اتفاق می‌افتد. در این حالت، پلیمر دارای شکل اولیه (شکل از پیش معین و مشخص) می‌شود. این شکل ثابتی است که پلیمر براساس تغییر گرمایی دوباره به آن بازخواهد گشت.

فرایند ۳: پلیمر تا دمای انتقال T_g گرمای داده می‌شود و با به کار بردن نیروی خارجی به شکل ثانویه خود درمی‌آید.

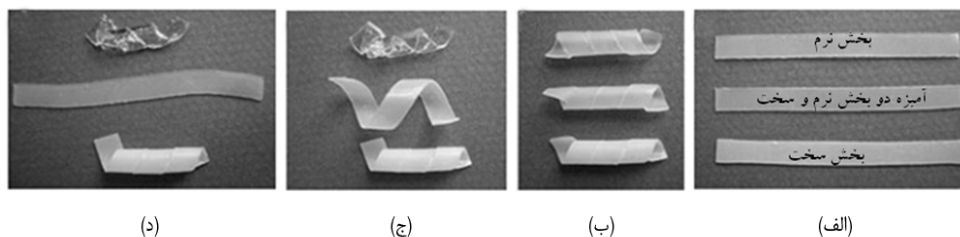
فرایند ۴: فشار یا نیروی خارجی پس از فرایند ۳ روی پلیمر اعمال می‌شود، اما دما کاهش داده می‌شود تا اینکه این شکل ثانویه در پلیمر تثبیت شود.

فرایند ۵: به محض اینکه کوپلیمر به بیش از دمای T_g گرمای داده می‌شود، پلیمر به شکل اولیه اصلی خود بازمی‌گردد. در اینجا چرخه گرمایی-مکانیکی و ویژگی حافظه شکلی کامل می‌شود.

عواملی چون ساختار و ترکیب شیمیایی SMP، جهت‌گیری زنجیر پلیمرها، بلورینگی، توزیع طول زنجیرهای بخش سخت و نرم در پلیمر مجزا شده، وزن مولکولی کلی و توزیع وزن مولکولی می‌توانند روی خاصیت حافظه شکلی اثر بگذارند.

شکل ۳، سه نمونه از این پلیمرها را در مراحل مختلف نشان می‌دهد. نوار بالایی ساخته شده از کوپلیمر قطعه‌ای است که به عنوان بخش نرم عمل می‌کند. نوار پایینی از کوپلیمر قطعه‌ای تشکیل شده است که به عنوان بخش سخت عمل می‌کند و نوار میانی آمیزه‌ای از این دو بخش است.

هر ۳ نمونه در شرایط فرایندی در دمای محیط شکل گرفته و به حالت ثابت مشاهده شده در شکل ۳-ب درآمده‌اند. با توجه به شکل ۳-ج مشاهده می‌شود، قطعه دارای کوپلیمر بخش نرم در دمای 40°C ساختار خود را از دست می‌دهد و بی‌شکل می‌شود، زیرا این دما به دمای ذوب قطعه نزدیک است. اما قطعه دارای بخش سخت دست‌خوش تغییرات فیزیکی ساختاری نمی‌شود و شکل آن در این دما ثابت می‌ماند. اما آمیزه تهیه شده از این دو، کم‌کم در حال بازیابی شکل ثابت اولیه است. در ادامه با بالا بردن دما تا 50°C (شکل ۳-د) نمونه حاوی بخش نرم کاملاً درهم فرو می‌ریزد، درحالی که نمونه حاوی بخش سخت ساختار موقت خود را همچنان حفظ کرده است. آمیزه این دو قابلیت آن را داشته است که با طی کردن مسیر قابل پیش‌بینی از شکل موقت ایجاد شده برای آن رها شود و شکل ثابت اولیه خود را بازیابد. برای این نمونه خاص، تغییر شکل ساختاری کوپلیمر بخش سخت در دمای



شکل ۳- سه نمونه حاوی کوپلیمر بخش نرم، کوپلیمر بخش سخت و آمیزه‌ای از کوپلیمرهای بخش سخت و نرم در دماهای مختلف: (الف) شکل ثابت اولیه، (ب) شکل موقت در دمای معمولی، (ج) بازیابی شکل در 40°C و (د) بازیابی شکل در 50°C [۴].

می‌شود و در کنار ریزبلورهای ساختار ترانس با T_m حدود 70°C می‌تواند شکل ایجاد شده را به‌خاطر بسپارد.

با افزایش دما تا حدود T_m شکل اولیه آن بازیابی می‌شود (شکل ۴-ب). البته به‌دلیل وجود گروه‌های دی‌انی در زنجیر اصلی، این پلیمر در محیط مقداری ناپایدار است. کوپلیمرها نیز همان‌طور که گفته شد، قابلیت به‌وجود آوردن بخش‌های سخت و نرم را در کنار هم دارد. برای مثال، کوپلیمر استیرن-بوتادی آن در بیش از 120°C ذوب شده و جاری می‌شود، اما در زیر این دما بخش پلی‌استیرنی در هم متمرکز می‌شود و شکل اولیه را به‌خاطر می‌سپارد. در حدود دمای 80°C شکل فرومی‌ریزد. در این دما، به دلیل انعطاف زنجیرهای پلی‌بوتادی آن می‌توان شکل ثانویه را همزمان با سرد کردن آن در حافظه کوپلیمر ایجاد کرد. با کاهش دما تا حدود 40°C ، پلی‌بوتادی آن نیز بلوری شده تا در دمای محیط سخت و ثابت شود (شکل ۴-ج) [۹].

از آن‌جا که از میان پلیمرهای دارای حافظه شکلی، پلی‌یورتان‌ها بیشترین و بهترین کاربری را دارند، در ادامه با تکیه بر ویژگی‌های این دسته از پلیمرها، خواص و ساختار آنها بررسی می‌شود.

پلی‌یورتان از ترکیب مونومرها یا ماکرومرهای دی‌ایزوسیانات و دی‌ال حاصل می‌شود. در حدود ۲۰ سال پیش، صنایع سنگین میتسوبیshi کوپلیمر پلی‌یورتانی دوفازی با قطعات مجزایی را توسعه داد که دارای بیشترین نزدیکی به ویژگی به‌خاطر سپردن شکل بودند. در این کوپلیمرها بخش نرم می‌تواند بی‌شکل یا بلوری باشد. بنابراین، T_g ممکن است T_g یا T_m باشد که به ترتیب

100°C اتفاق می‌افتد که در این دما می‌توان در صورت امکان شکل ثابت اولیه را نیز برای آن تغییر داد [۴].

برای بهترین کاربری و خواص نهایی توجه به این نکات ضروری است:

- جدایی قسمت سخت و نرم برای جدایی فاز باید کافی باشد. هرچه جدایی فاز بیشتر باشد، خاصیت حافظه شکلی بهتر و بیشتر می‌شود.

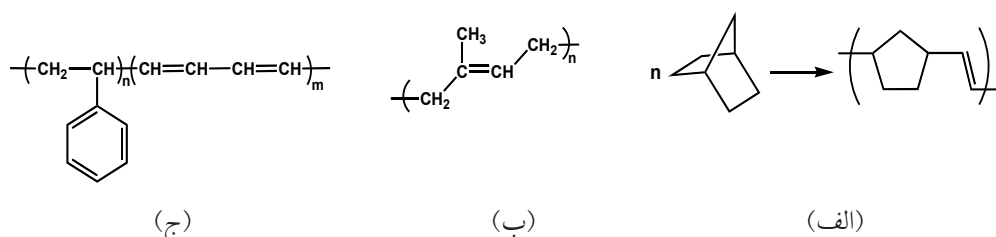
- مقدار قسمت سخت باید آن قدر کافی باشد که بتواند به عنوان نقاط شبکه‌ای در پلیمر عمل کند.

- برای پلیمر بلوری، قسمت نرم باید دارای مقدار کافی بلورچه باشد.

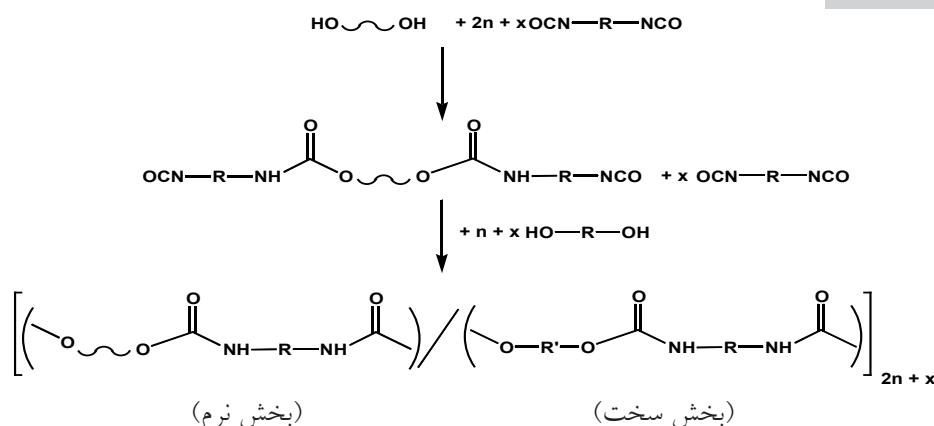
- وزن مولکولی نهایی پلیمر باید به یک مقدار کافی برسد. پلیمر تهیه شده براساس این اصول دارای جدایی فاز، مدول کافی، ویژگی‌های مکانیکی خوب و خواص حافظه شکلی خوبی است. البته روش تهیه مناسب نیز بسیار مهم است.

نمونه‌هایی از SMPها

از اولین پلیمرهای حافظه شکلی می‌توان به پلی‌نوربورن اشاره کرد (شکل ۴-الف). این پلیمر متشکل از یک شبکه سه‌بعدی از زنجیرهای درهم رفته بلند است که مسئول نگه‌داری شکل ثابت اصلی اولیه در کنار دنباله آزاد زنجیرها به عنوان بخش نرم و دارای T_g از ۳۵ تا 40°C است. اما این ماده به‌دلیل زیاد بودن وزن مولکولی، فرایندپذیری سختی دارد. یک مثال دیگر، ترانس پلی‌ایزوپرن است که به‌وسیله پراکسیدها تا حدودی شبکه‌ای



شکل ۴- (الف) پلی‌نوربورن، (ب) ترانس پلی‌ایزوپرن و (ج) کوپلیمر استیرن-بوتادی آن.



شکل ۵- نمونه روش سنتز پلیمرهای گرمانرم پلی یورتانی دارای حافظه شکلی از روش پلیمر اولیه [۱۰].

PTMG، یا پلی پروپیلن گلیکول، PPG) و هم پلی استر (پلی اتیلن آدیپات، PEA، یا پلی کاپرولاکتون، PCL) به خاطر قطبیت کم آنها تشکیل شود.

بخش سخت می تواند شامل دی ایزوسیانات ها (MDI)، ایزوفورن دی ایزوسیانات (IPDI)، تولوئن دی ایزوسیانات (TDI)، هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI)، زنجیرافزاها (۱ و ۴- بوتان دی ال، هگزان دی ال) برای قطبیت زیاد گروه های تشکیل شده اوره - یورتان باشد.

نکته قابل ذکر این است که تفاوت کلیدی بین قطعات سخت و نرم، قطبیت آنهاست. افزون بر قطبیت، عامل پیوند هیدروژنی که بین گروه های کربونیل و گروه های آمین در بخش سخت است، می تواند جدایی فاز را که باعث تشکیل نواحی سخت و نرم می شود القا کند [۱۰].

کاربرد SMP ها

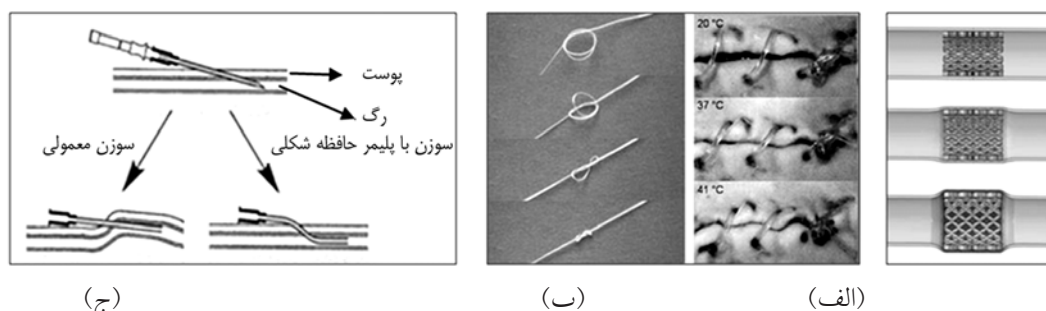
بعضی از SMP های زیست تخریب پذیر و زیست سازگار جایگزین

T_g -SMPU و T_m -SMPU نام گذاری می شوند. SMPU به معنی حافظه شکلی پلی یورتان و مخفف shape memory polyurethane است.

مطالعات زیادی تا به امروز روی T_g -SMPU ها شکل گرفته و ادامه دارد [۱۴-۱۰]. تا کنون بیش از صدها مقاله و اختراع درباره SMPU ها منتشر و به ثبت رسیده است.

معمولاً، سامانه های PU خطی براساس روش پیش پلیمر سنتز می شوند. در این روش، پلیمر اولیه با انتهای دی ایزوسیانات از واکنش مونومرهای دوعاملی اولیگواسترها یا اترهای با انتهای هیدروکسیل با مقدار اضافی از دی ایزوسیانات، به دست می آید. سپس از راه واکنش گسترش زنجیر، دی ال ها یا دی آمین های با جرم مولکولی کم، اضافه می شوند. طی این مرحله، پلیمرهای اولیه کوپلیمرهای دسته ای پلی یورتان یا پلی اوره-یورتان خطی با فاز مجزا شکل می گیرند [۱۰]. ساختار مولکولی نمادین این PU در شکل ۵ نمایش داده شده است. شکل شناسی جدایی فاز مورد نیاز برای ایجاد خاصیت حافظه شکلی با این روش به دست می آید.

معمولاً بخش نرم می تواند هم از پلی اتر (پلی تترامتیلن گلیکول،



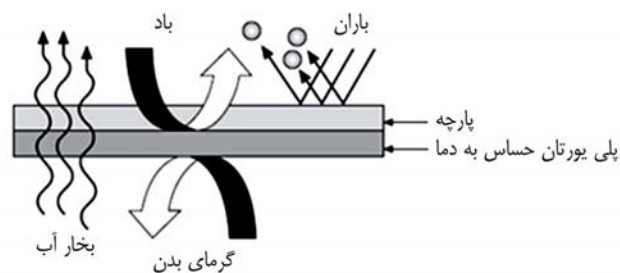
شکل ۶- (الف) استنت پلیمری زیست تخریب پذیر با سازوکار افزایش حجم در محل گرفتگی عروق، (ب) نخ بخیه خودگره خور و (ج) سوزن تزریق با استفاده از پلیمر حافظه شکلی.

پلیمرهای الکتروفعال

همان‌طور که در ابتدا تعریف شد، پلیمرهایی که در پاسخ به تحریک الکتریکی دچار تغییر شکل یا اندازه می‌شوند، پلیمرهای الکتروفعال نامیده می‌شوند. این اثر به‌طور معکوس نیز می‌تواند وجود داشته باشد، یعنی با تغییر بعضی از خواص آنها، اختلاف پتانسیل الکتریکی و در نتیجه جریان الکتریکی در آنها ایجاد می‌شود.

افزایش تعداد آزمایشگاه‌های تحقیقاتی، دولتی و صنعتی در سرتاسر جهان که درگیر پژوهش‌های پایه‌ای روی کاربردهای ممکن پلیمرهای رسانا هستند، نشان می‌دهد که این زمینه توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. پلیمرهای الکتروفعال در تهیه سلول‌های خورشیدی، باتری‌های سبک، قطعات الکتروکرومی، حسگرها، عملگرها و ابزار الکترونیکی مولکولی به‌کار رفته‌اند. بسیاری از پلیمرهای رسانا نظیر پلی‌استیلن، پلی‌وینیلیدین فلئوراید، پلی‌تیوفن، پلی‌ایندول، پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین و غیره به عنوان مواد الکترونی برای باتری‌های شارژی استفاده شده‌اند [۱۷].

اولین مشاهده درباره پلیمرهای الکتروفعال در سال ۱۸۸۸ توسط Röntgen به کمک آزمایشی ساده انجام گرفت. در ادامه در سال ۱۹۶۴ Kawai نشان داد، پلی‌وینیلیدین فلئوراید می‌تواند جریان الکتریکی تولید کند و خواص پیزوالکتریک نشان دهد. اهمیت این موضوع در علوم، با اعطای جایزه نوبل شیمی در سال ۲۰۰۰ به سه نفر از کاشفان پلیمرهای رسانا به نام‌های آلن هیگر (Alan Heeger)، آلن مک‌دیارمید (Alan MacDiarmid) و هیدکی شیراکاوا (Hideki Shirakawa) به خوبی معلوم شد و عمومیت یافت (شکل ۸). این سه دانشمند توانستند با کشف رسانش الکتریکی در پلی‌استیلن و تقویت آن تا حد رسانایی فلزات از راه دوپه کردن با اکسیدکننده‌هایی نظیر I_2 ، AsF_5 و $NOPF_6$ بنیان علمی پلیمرهای الکتروفعال را بنا نهند [۱۸].



شکل ۷- نمایشی از الیاف تنفس‌کننده ضدآب [۱۶].

SMAهای فلزی در کاربردهای زیست پزشکی همچون استنت‌های قلبی-عروقی (شکل ۶-الف) و سیم‌های ارتودنسی شده‌اند. این SMPها دارای خواص مطلوب‌تری نسبت به SMAها همچون شکل‌پذیری آسان و سرعت تخریب و دمای انتقال تنظیم‌پذیر هستند.

نوعی نخ بخیه زیست‌تخریب‌پذیر از یک SMP توسط شرکت نموساینس توسعه داده شده است که با یک چرخش کامل خودبه‌خود گره می‌خورد. عمل «خودگره‌زنی» بخیه وقتی اتفاق می‌افتد که دما چند درجه‌ای بیش از دمای بدن باشد. بنابراین، نخ بخیه یاد شده می‌تواند برای بستن زخم‌های پیچیده و حساسی به‌کار رود که معمولاً دارای دمایی بیش از دمای بدن‌اند و دست‌یابی به آنها محدود است (شکل ۶-ب). همچنین، SMP می‌تواند برای مهیا کردن اسباب تولید محصولات با کاربردهای زیست‌پزشکی همچون پیچ‌های استخوان، پلاک‌ها، اعضای مصنوعی، پمپ‌ها، لوله‌ها، فیلم‌ها، ابزار دارورسانی و شناساگرهای دمایی استفاده شود.

مورد دیگر، استفاده از سوزن‌های تزریق انعطاف‌پذیر است که با منعطف شدن به‌هنگام تزریق در دمای بدن، می‌توانند از آزرده شدن و تخریب بافت‌های زیر پوست در اثر تزریق تا حدودی جلوگیری کنند (شکل ۶-ج) [۱۵، ۱۰].

در ادامه کاربردها می‌توان تولید منسوجاتی را ذکر کرد که با گذراندن هوشمند هوا، بدن را در برابر باران، برف و باد محافظت می‌کنند، اما در عین حال اجازه خروج بخار آب حاصل از تعرق را می‌دهند. چنین ویژگی‌هایی درجه بالایی از آسایش و راحتی را به‌ویژه حین فعالیت‌های فیزیکی همچون ورزش و کار برای مصرف‌کننده تضمین می‌کنند (شکل ۷) [۱۶].

اگر مواد دارای حافظه شکلی به‌وسیله نور خورشید تحریک شوند، می‌توانند در پرده و پنجره‌ها استفاده شوند. از دیگر محصولات متنوع تولید کفی‌های کفش طبی با استفاده از اسفنج‌های به‌خاطر سپرنده شکل است.

اساس عملکرد

این پلیمرها با توجه به سازوکار عملکردی و نوع پاسخ به جریان الکتریکی به دو گروه عمده پلیمرهای الکترونی و پلیمرهای یونی تقسیم می‌شوند.

پلیمرهای الکترونی

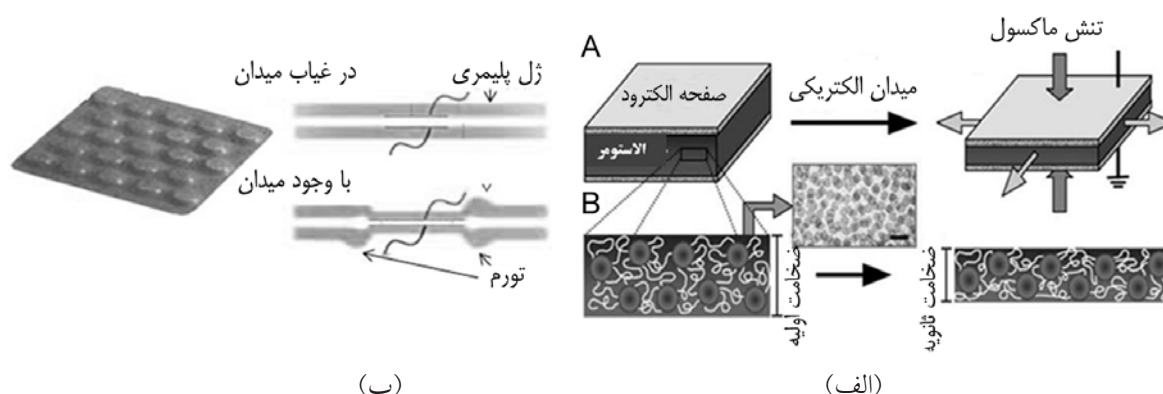
این دسته از پلیمرها بر اساس انتقال الکترون در سطوح انرژی لایه‌ای حین قرارگیری در میدان الکتریکی عمل می‌کنند. پلیمرهای الکتروفعال الکترونی به دو دسته الاستومرهای دی‌الکتریک و پلیمرهای فروالکتریک تقسیم می‌شوند [۱۷].

پلیمرهای الاستومری دی‌الکتریک قوی با مدول کشسان کم، هنگامی که در یک میدان الکتروستاتیک قرار می‌گیرند، تغییر طول زیادی نشان می‌دهند. این پلیمرها دارای زمان پاسخ کم و طول عمر زیاد نیز هستند. این پدیده به بهترین شکل به وسیله یک خازن با صفحات موازی، مواد دی‌الکتریک به عنوان واسطه و محیط بین آنها نشان داده می‌شود. هنگامی که الکترودهای خازن باردار می‌شوند، تنشی در میان دو الکترودها ایجاد می‌شود. دلیل ایجاد این تنش، که تنش ماکسول نام دارد، جذب بارهای مثبت به وسیله بارهای منفی روی الکترودها است. این مسئله موجب می‌شود تا نیروهای الکتروستاتیکی ناشی از بارهای آزاد، پلیمر را فشرده کند و در حالت کشیده قرار دهد (شکل ۹-الف). طبیعی است که با کاهش گرانشی یا مدول پلیمر، می‌توان از میدان‌های اعمالی با شدت کمتر استفاده کرد. از طرفی، مقدار تغییر طول الاستومر، متناسب با مربع میدان الکتریکی اعمال شده روی دو الکترودها است. استفاده از این ویژگی باعث کاربرد آنها در تهیه روبات‌ها شده است. البته در حال حاضر، لزوم استفاده از میدان‌های الکتریکی قوی یک محدودیت

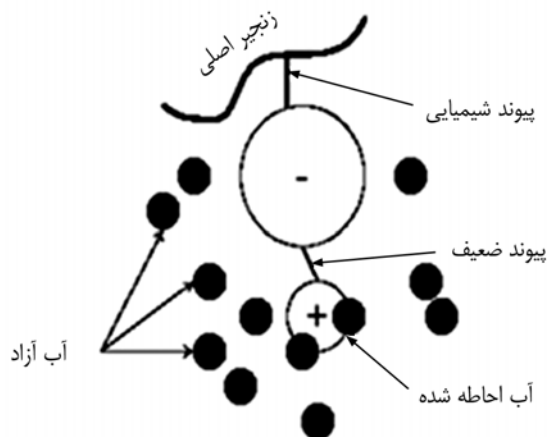
در کاربرد این عملگرهاست [۱۹].

برای مثال، همان‌طور که در شکل ۹-ب نشان داده شده است، الکترودهایی با آرایش مناسب در بالا و پایین لایه الاستومر دی‌الکتریک قرار داده شده‌اند. پس از اعمال میدان الکتریکی، الاستومر ضخامت خود را بین الکترودها تغییر می‌دهد که در نهایت باعث ایجاد یک برآمدگی روی سطح می‌شود. اثر برآمدگی در حالتی که سطح از ژل‌های پلیمری نرم ساخته شده باشد، بیشتر مشخص می‌شود. از این ویژگی می‌توان در طراحی مدارهای رقمی و کنترل آنها یا صفحه کلیدهای بسیار ظریف استفاده کرد [۲۰].

پلیمرهای فروالکتریک به عنوان پلیمرهای الکتروفعال الکترونی، دسته‌ای از مواد نارسانا هستند که با قرارگیری در میدان الکتریکی قطبش‌پذیری غیرخطی نشان می‌دهند. با حذف میدان الکتریکی، دوقطبی‌های تشکیل شده در آنها از بین نمی‌رود که در این حالت ماده خاصیت رسانایی موقت پیدا می‌کند. پلیمرهای پیزوالکتریک از جمله زیرگروه‌های پلیمرهای فروالکتریک هستند. پیزوالکتریک ماده‌ای است که قابلیت تولید کار مکانیکی در اثر عبور جریان الکتریکی دارد و برعکس، در اثر اعمال کار مکانیکی جریان الکتریکی تولید کند [۲۱]. پلی‌وینیلیدن فلوئورید پلیمری نیمه‌بلوری است که ضریب تغییر طول پیزوالکتریک 28 pm/V را نشان می‌دهد. زیست‌پلیمرهایی نظیر کلاژن، کیتین و DNA نیز آثار پیزوالکتریک نشان می‌دهند که مربوط به اتصال گروه‌های قطبی به اتم کربن نامتقارن در زنجیر آنهاست. پلیمرهای بی‌شکل مانند کوپلیمرهای پلی‌وینیل سیانید و پلی‌وینیل استات نیز هنگامی که تحت تأثیر میدان الکتریکی قرار می‌گیرند (البته در بالای T_g حدود 170°C) اثر پیزوالکتریک نشان می‌دهند [۲۲].



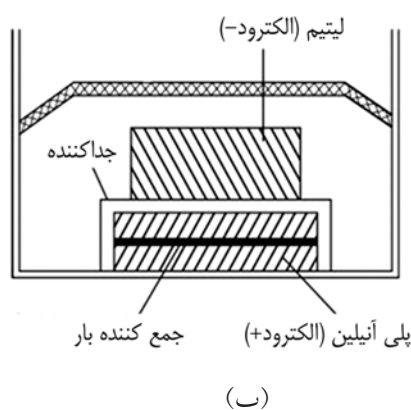
شکل ۹- (الف) اصول عملکرد الاستومر دی‌الکتریک معمولی پیش و پس از اعمال میدان و (ب) طراحی از کاربرد الاستومرهای دی‌الکتریک [۲۰] (A)، فشرده شدن الاستومر در اثر تنش ماکسول میان الکترودهای باردار شده و B، شکل‌شناسی شبکه پیش و پس از اعمال میدان [۱۹].



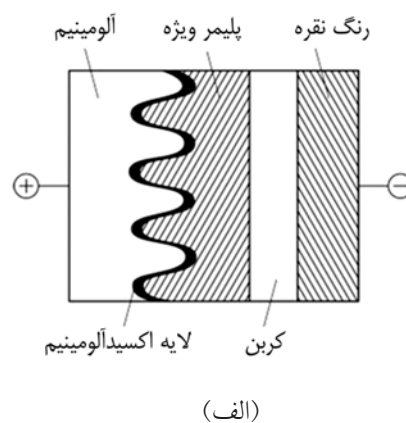
شکل ۱۰- اصول عملکرد پلیمرهای الکتروفعال یونی [۲۴].

شکل ۱۰ نشان می‌دهد، با اعمال یک میدان الکتریکی، پیوند ضعیف میان کاتیون و گروه‌های جانبی می‌شکند. این کار باعث آزاد شدن کاتیون و حرکت آن در پلیمر می‌شود. این در حالی است که گروه جانبی همچنان به طور ثابت و محکم با یک پیوند به پایه پلیمر متصل است و حرکت نمی‌کند. حرکت کاتیون‌ها، آب را به سمت سطح باردار شده منفی می‌کشد و حرکت آب باعث ایجاد گرادیان فشار در ماده می‌شود. در نتیجه گرادیان فشار، باعث خم شدن پلیمر می‌شود. هنگامی که پس از یک دوره زمانی ولتاژ حذف می‌شود، یون‌ها روی سطوح باردار شده قرار می‌گیرند. در این حالت، گرادیان فشار شروع به یکسان شدن می‌کند و خم‌شدگی کاهش می‌یابد. این موضوع به هنگام آسایش پلیمر روی می‌دهد [۲۴].

به‌طور خلاصه اساس عملکرد پلیمرهای الکترونی، حرکت الکترون‌هاست. اما این پلیمرها نیاز به ولتاژ اولیه فعال‌سازی زیادی دارند و مقدار کرنش کمی نیز نشان می‌دهند. ولی در مقابل، آنها



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- (الف) خازن بر پایه پلی پیرو و (ب) نمایی از یک باتری لیتیم-پلی آنیلین [۲۹].

پلیمرهای یونی

همان‌طور که در پلیمرهای الکترونی انتقال الکترون اساس رسانایی است، در پلیمرهای یونی، سازوکار رسانایی بر اساس انتقال یون در یک الکترولیت است [۱۷]. ژل‌ها، کامپوزیت‌های پلیمر-فلز، پلیمرهای رسانا و نانولوله‌های کربن از این دسته‌اند. برای مثال، یون مولکول‌ها و پلی الکترولیت‌های یونی، گروهی از پلیمرهای آلی هستند که با تشکیل نمک‌های یونی در میان گروه‌های عاملی خود، از نظر رسانایی اصلاح شده‌اند. مثلاً خنثی‌سازی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید روی زنجیر پلیمر به وسیله هیدروکسیدهای فلزی منجر به تشکیل یک پلی الکترولیت می‌شود. فلز، ترجیحاً M^{+1} (با عدد اکسایش یک) مانند لیتیم یا ترجیحاً پتاسیم انتخاب می‌شود که باعث بهبود رسانایی تا ده برابر می‌شود. در پلیمرهای یونی رسانا، حامل بار گونه‌ای یونی حاوی پروتون است. یون‌های به‌کار رفته نوعاً حجیم هستند و بنابراین حرکت آنها کمتر است. این تفاوت باعث می‌شود تا یون‌های رسانا، رسانش کمتری نسبت به پلیمرهای رسانای الکترونی داشته باشند. با این وجود، سامانه‌های یونی از نظر شیمیایی در برابر pH و اکسیژن بسیار پایدار و مقاوم‌اند و به ولتاژ اولیه کمتری نسبت به پلیمرهای الکترونی برای فعال‌سازی نیاز دارد [۲۳-۲۵].

مثالی در این باره، اکسایش پلی استیلن است که باعث تشکیل حامل‌های بار روی ساختار پلی‌ان مزدوج، به‌ویژه روی رسانای نوع p می‌شود. پلی استیلن به دو شکل ایزومری سیس و ترانس وجود دارد. شکل ترانس از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است و در دمای معمولی تشکیل می‌شود. رسانایی این پلیمر پس از دوپه کردن، معادل با رسانایی مس است. پلی آنیلین نیز دارای شرایط تهیه ساده، پایداری محیطی نسبتاً زیاد و رسانای الکتریکی خوب است. این پلیمر در حالت نیمه‌اکسید شده دارای بیشترین رسانایی است [۲۶].

واکنش سریع دارند و به طور خشک و در هوا نیز عمل می‌کنند. در پلیمرهای یونی اساس عملکرد، حرکت یا نفوذ یون‌هاست. این پلیمرها نیاز به ولتاژ اولیه فعال‌سازی کمی دارند و مقدار کرنش زیادی نشان می‌دهند. اما آنها واکنش نسبتاً کندتری به میدان الکتریکی دارند و عمل کردن این دسته در محیط محلولی، کاربرد آنها را محدود می‌کند.

کاربردهای پلیمرهای الکتروفعال

پلیمرهای الکتروفعال سبک وزن، بسیار کشسان و قابل ارتجاع، ارزان، قابل شست‌وشو و تا حد زیادی انعطاف‌پذیراند. این پلیمرها می‌توانند در دماهای کم روی مواد بنشینند و به راحتی کنترل و فراورش شوند. پلیمرهای الکتروفعال را می‌توان به راحتی به شکل‌های مختلف، شکل داد. علاوه بر این، پلیمرهای الکتروفعال را می‌توان به آسانی مهندسی کرد و به منظور تولید عملگرها و در ریزحسگرها یا ساخت پارچه‌های هوشمند استفاده کرد [۲۷].

عملگرها یکی از مهم‌ترین و مفیدترین کاربردهای پلیمرهای الکتروفعال به شمار می‌رود. آنها می‌توانند یک سیگنال الکتریکی را به پدیده‌های فیزیکی تبدیل کنند. از جمله این کاربردها ساخت ریزربات‌ها، اعضا (prosthetics) و ماهیچه‌های مصنوعی و بلندگوهای صفحه تخت است که اغلب الاستومرهای دی‌الکتریک، پلیمرهای رسانا و کامپوزیت‌های پلیمر-فلز برای این هدف استفاده می‌شوند [۲۶، ۲۸].

از کاربردهای ابتدایی پلیمرهای الکتروفعال، استفاده از آنها در تهیه خازن‌هاست. از این پلیمرها می‌توان به عنوان الکتروود یا ماده دی-الکتریک خازن استفاده کرد. امروزه از پلی‌پیرول به جای الکتروولیت انتقال بار استفاده می‌شود که در شکل ۱۱-الف مشاهده می‌شود [۲۹]. از این واقعیت، که پلیمرهای رسانا را می‌توان باردار یا بدون بار کرد، در ساخت باتری‌های قابل شارژ استفاده شده است. معمولاً در سلول از یک پلیمر رسانا مانند فیلم‌های پلی‌استیلن، پلی‌آنیلین یا پلی‌پیرول به عنوان یک الکتروود و لیتیم به عنوان الکتروود دیگر (به دلیل بار ویژه زیاد و سبکی) استفاده می‌شود (شکل ۱۱-ب).

پلیمرهای الکتروفعال به عنوان منبع تغذیه نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. در حقیقت، این‌گونه منابع تغذیه آلی با استفاده از منابع انرژی متفاوت نظیر پدیده‌های شیمیایی، فعالیت‌های مکانیکی، گرادیان‌های گرمایی یا تابش‌های الکترومغناطیسی انرژی الکتریکی را تولید و نگهداری می‌کنند. در قطعات الکترونیکی به‌ویژه نوع پوشیدنی، باتری جزء سنگین‌ترین اجزا بوده و تأمین انرژی آن پس از تخلیه، به‌ویژه در کاربردهای نظامی مشکلی اساسی است. بدن

شخص می‌تواند منبع اصلی تأمین انرژی این باشد. یک فرد معمولی با وزن ۶۸ kg و چربی حدود ۱۵ درصد، ۳۸۴ MJ انرژی در بدن دارد. با ذخیره و بازیابی تنها بخشی از انرژی گرمای بدن، انرژی‌های حاصل از نفس کشیدن، فشار خون و حتی انرژی حاصل از حرکت و راه رفتن می‌توان انرژی مورد نیاز برای قطعات الکترونیکی و تجهیزات همراه شخص را فراهم کرد. مبدل‌های پیزوالکتریک قابلیت تبدیل انرژی مکانیکی بدن انسان به انرژی الکتریکی را دارند [۲۸، ۳۰].

فیلم‌های پلی‌وینیلیدن فلوئورید (PVDF) که خواص پیزوالکتریک دارد در کفی کفش در ساختاری ۱۶ لایه عملاً استفاده شده است [۲۷]. مثال دیگری از کاربرد این مواد به عنوان مبدل یا مولد انرژی، ساعت‌های مچی خودکوک شونده است که انرژی را از حرکت دست در حین فعالیت‌های روزانه تأمین می‌کنند [۳۱].

طبق تعریف، حسگرها وسایلی برای تبدیل پدیده‌های فیزیکی به سیگنال‌های الکتریکی قابل پردازش هستند. یک مورد استفاده بسیار گسترده از پلیمرهای الکتروفعال، تهیه و توسعه حسگرهایی است که قابلیت تعیین و تشخیص انواع تحریکات اعم از تغییر طول، تغییر ابعاد، نیروی مکانیکی، نفوذ یک جسم، ورود یک محرک شیمیایی و غیره هستند [۳۱، ۳۲]. از این حسگرها هم برای شناسایی بخار و هم برای تعیین کمی آن می‌توان استفاده کرد (مانند آنچه در تابلوهای شاخص آلودگی هوا لازم است). هر چند بین‌های الکترونیکی بیشترین مورد استفاده را در صنعت غذایی پیدا کرده‌اند، ولی طبیعی است که برای شناسایی و اعلام خطر نسبت به تجاوز مقدار بخارهای سمی از حد مجاز در کارخانه‌ها، معادن، آزمایشگاه‌ها، واحدهای صنعتی و به‌ویژه در مقاصد نظامی (اعلام وجود مواد منفجره یا سلاح‌های شیمیایی-زیستی) نیز کاربرد دارند. طبیعی است که این حسگرها را از قبل باید کالیبره و تنظیم کرد [۱۷].

نتیجه‌گیری

در ادامه معرفی پلیمرهای هوشمند یا پاسخ‌گو به محرک، پلیمرهای دارای حافظه شکی و الکتروفعال از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. امروزه این پلیمرها مورد توجه صنایع و مراکز پژوهشی قرار گرفته‌اند. در این مقاله سعی بر آن شد تا ضمن معرفی و آشنایی با این دو دسته اصلی از پلیمرهای هوشمند، به مثالهایی از این پلیمرها با رویکردی کاربردی پرداخته شود.

مراجع

1. خاکزاد فهیمه، علی نژاد زینب، رضایی عباس و مهدویان علیرضا، پلیمرهای هوشمند: ۱- معرفی و کاربرد، بسپارش، سال دوم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۱.
2. Hu J., Meng H., Li G., and Ibekwe S., A Review of Stimuli-responsive Polymers for Smart Textile Applications, *Smart Mater. Struct.*, **21**, 053001, 2012.
3. Liu F. and Urban M., Recent Advances and Challenges in Designing Stimuli-responsive Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 3-23, 2010.
4. Lendlein A., *Shape Memory Polymers*, *Advances in Polymer Science*, Springer, New York, 2011.
5. Hu J., *Shape Memory Polymers and Textiles*, Cambridge, England, 2007.
6. *Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites*, Leng J.S. and Du S. (Eds.), CRC, New York, 2010.
7. Leng J., Synergic Effect of Carbon Black and Short Carbon Fiber on Shape Memory Polymer Actuation by Electricity, *J. Appl. Phys.*, **104**, 104917-4, 2008.
8. Lendlein A., Light-induced Shape-memory Polymers, *Nature*, **434**, 879-882, 2005.
9. Wayman C.M. and Otsuka K., *Shape Memory Materials*, Cambridge, England, 1998.
10. Chen S., Hu J., Liu Y., Liem H., Zhu Y., and Liu Y., Effect of SSL and HSC on Morphology and Properties of PHA Based SMPU Synthesized by Bulk Polymerization Method, *J. Polym. Sci. Part B*, **45**, 444-454, 2007.
11. Chen S., Hu J., and Zhuo H., Properties and Mechanism of Two-way Shape Memory Polyurethane Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1437-1443, 2010.
12. Zhu Y., Hu J., Yeung L., Liu Y., Ji F., and Yeung K., Development of Shape Memory Polyurethane Fiber with Complete Shape Recoverability, *Smart Mater. Struct.*, **15**, 1385-1394, 2006.
13. Ji F., Hu J., Yu W., and Chiu S.S., Structure and Shape Memory Properties of Polyurethane Copolymers Having Urethane Chains as Soft Segments, *J. Macromol. Sci. Part B*, **50**, 2290-2306, 2011.
14. Tobushi H., Hashimoto T., Ito N., Hayashi S., and Yamada E., Shape Fixity and Shape Recovery in a Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **9**, 127-136, 1998.
15. Maitland D.J., Medical Device Applications of Shape Memory Polymers, Medical Technology Program, Lawrence Livermore National Laboratory, <http://www2.smptechno.com/tech/pdf/MPMDMaitlandSMPtalk4.pdf>, 2007.
16. Leng J., Lan X., Liu Y., and Du Sh., Shape-memory Polymers and their Composites: Stimulus Methods and Applications, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 1077-1135, 2011.
17. Wallace G., Spinks G., Kane-Maguire L., and Teasdale P., *Conductive Electroactive Polymers (Intelligent Materials Systems)*, 2nd ed., CRC, Boca Raton, 2003.
18. Finkenstadt V., Natural Polysaccharides as Electroactive Polymers, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **67**, 735-745, 2005.
19. Shankar R., Ghosh T., and Spontak R., Electroactive Nanostructured Polymers as Tunable Actuators, *Adv. Mater.*, **19**, 2218-2223, 2007.
20. Ghosh T., Kotek R., and Muth J., *Development of Layered Functional Fiber Based Microtubes*, National Textile Center Annual Report, November 2005.
21. Kholkin A., Jadidian B., and Safari A., *Encyclopedia of Smart Materials, Ceramics, Piezoelectric and Electrostrictive*, John Wiley and Sons, New York, 139-147, 2002.
22. Mark H., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley, New York, Ch.3, 474-497, 2005.
23. Stenger-Smith J.D., Intrinsically Electroconducting Polymers. Synthesis, Characterization and Their Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 57-79, 1998.
24. Inzelt G., Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects, *Elect. Acta*, **45**, 2403-2421, 2000.
25. Bar-Cohen Y., Electroactive Polymers: Current Capabilities and Challenges, *Proceedings of SPIE Smart Structures and Materials Symposium*, San Diego, 4692-4702, 2002.
26. Allcock H. and Lampe F., *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, Ch. 23, 1990.
27. Boczkowska A. and Leonowicz M., Intelligent Materials for Intelligent Textiles, *Fibres Text. Eastern Eur.*, **14**, 13-17, 2006.
28. Watanabe M., Thermal Switching of the Actuation Ability of an Electroactive Polymer Actuator, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1566-1570, 2005.
29. Roth S. and Carroll D., *One-Dimensional Metals; Conjugated*

- Polymers Organic Crystals, Carbon Nanotubes*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Weinheim, 2004.
30. Starner T. and Paradiso J.A., *Human Generated Power for Mobile Electronics; Low Power Electronics Design*, Piguet, C. (Ed.), CRC, New York, Ch.45, 1-35, 2004.
 31. Gerard M., Chaubey A., and Malhotra B.D., Application of Conducting Polymers to Biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 345-359, 2002.
 32. Alici G., Spinks G., and Madden J., Response Characterization of Electroactive Polymers as Mechanical Sensors, *IEEE/ASME Transact. Mechatronics*, **13**, 187-196, 2008.