

Shape-memory Polymers Containing Nanoparticles: Recent Advances

Maryam Ehteramian, Ismaeil Ghasemi*, Mohammad Karrabi,
and Hamed Azizi
Iran Polymer and Petrochemical, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received: 29 June 2013, Accepted: 26 August 2013

Abstract

A new generation of shape-memory materials includes those that have found many applications in domestic life as well as in industry. The use of these materials lies in response to external stimuli such as temperature, light, electric or magnetic fields-aligned or changing the pH of a new technique in engineering. Physical properties of the materials, such as changes in shape, color and refractive index are dependent on the use of external stimuli. The materials with shape memory properties in their molecular structure can store their original structure. Materials that exhibit shape memory effect have the ability to change in shape and stay in shape retrieval of temporary and permanent forms towards external stimuli. The shape memory materials find specific applications as smart fibers, heat shrinkable pipes, packaging and medical applications such as self-adjust wires and stents to open the blood vessels. In this paper, an overview is given on the structure and properties of nanoparticle-containing shape memory polymeric materials towards external stimuli.

Key Words

shape memory,
external stimuli,
composite,
nanocomposite,
nanoparticles

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

پیشرفت‌های اخیر پلیمرهای حافظه شکلی بر پایه نانوذرات

مریم احترامیان، اسماعیل قاسمی*، محمد کرابی، حامد عزیزی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۲/۴/۸، پذیرش: ۱۳۹۲/۶/۲

مواد دارای حافظه شکلی نسل جدیدی از مواد هستند که کاربردهای زیادی در عرصه زندگی و صنعت پیدا کرده‌اند. استفاده از این مواد در پاسخ به محرک‌های خارجی همچون دما، نور، میدان الکتریکی یا مغناطیسی و تغییر pH، فناوری جدیدی در علم مهندسی است. تغییر ویژگی‌های ظاهری مواد از قبیل تغییر در شکل، رنگ و ضریب شکست با استفاده از محرک‌های خارجی از این دست است. در واقع، این مواد در ساختار مولکولی خود حافظه شکلی دارند و می‌توانند ساختار اولیه را در خود ذخیره کنند. موادی که اثر حافظه شکلی نشان می‌دهند، قابلیت تغییر شکل و ثابت ماندن در یک شکل موقت و بازیابی شکل دائمی خود را در اثر محرک خارجی دارند. از مواد دارای حافظه شکلی در کاربردهای ویژه‌ای مانند الیاف هوشمند، لوله‌های با قابلیت جمع شونده، صنایع بسته‌بندی و پزشکی از قبیل سیم‌های ارتودنسی خودتنظیم شونده و استنت‌های بازکننده رگ‌های خونی استفاده می‌شود. در این مقاله، ضمن مرور ساختار و خواص مواد پلیمری دارای حافظه شکلی به بررسی اثر محرک‌های خارجی و انواع نانوذرات روی پلیمرهای حافظه شکلی پرداخته شده است.

بسپارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال سوم، شماره ۲،
صفحه ۶۸-۵۹، ۱۳۹۲
ISSN: 2252-0449

چکیده



مریم احترامیان



اسماعیل قاسمی



محمد کرابی



حامد عزیزی

واژگان کلیدی

حافظه شکلی،
محرک خارجی،
کامپوزیت،
نانوکامپوزیت،
نانوذرات

مقدمه

زمانی که در برابر یک محرک مناسب قرار می‌گیرند، از راه یک مسیر از پیش معین، از شکل موقت A به شکل دائمی B تغییر شکل دهند. شکل A، شکلی موقت است که با تغییر شکل مکانیکی و متعاقب آن تثبیت این شکل حاصل می‌شود. پژوهش‌ها پیرامون حافظه شکلی، در ابتدا روی محرک‌های دمایی انجام شد و در ادامه به سایر محرک‌ها گسترش یافت. پلیمرهای دارای حافظه شکلی می‌توانند به سرعت شکل خود را در اثر محرک‌های متفاوتی از قبیل دما، نور، الکتروسیسته، مغناطیس، pH، آنزیم‌ها و یون‌های خاص تغییر دهند و به شکل دائمی خود دست یابند [۳،۴].

پدیده حافظه شکلی براساس معماری مولکولی است. در نتیجه این پدیده، نیازمند ساختار شیمیایی ویژه در واحدهای تکراری نیست. بنابراین، با تغییر عوامل مولکولی مثل نوع مونومر یا نسبت کومونومرها می‌توان به خواص مورد نیاز همچون خواص مکانیکی، برای یک کاربرد خاص دست یافت. طی فرایندی که برنامه‌ریزی نامیده می‌شود، نمونه پلیمری دچار تغییر شکل می‌شود و به شکل موقت A درمی‌آید. به محض به‌کارگیری محرک خارجی، پلیمر شکل دائمی B خود را بازیابی می‌کند. این دوره برنامه‌ریزی و بازیابی می‌تواند بارها و بارها با شکل‌های موقت A مختلف تکرار شود. در مقایسه با نمونه‌های آلیاژی و فلزی، این دوره برای پلیمرها می‌تواند در زمان کوتاه‌تر و با سرعت تغییر شکل بیشتری انجام شود [۴].

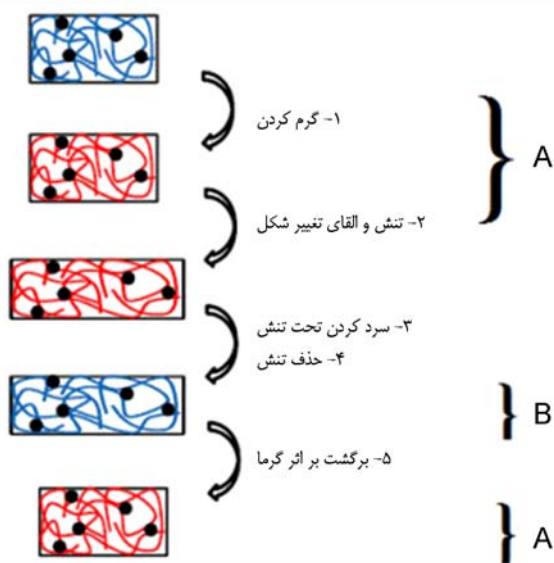
در جدول ۱، زمینه‌های کاری مورد استفاده به همراه نمونه‌های کاربردی، ارائه شده است. با وجود برخی از خواص ویژه در پلیمرهای دارای حافظه شکلی در مقایسه با نمونه‌های آلیاژ فلزی

کشف اثر حافظه شکلی توسط Read و Chang در سال ۱۹۳۲، یکی از نقاط عطف در زمینه مواد فعال به حساب می‌آید. پدیده برگشت به شکل اولیه و دارا بودن حافظه شکلی در مواد مختلف همچون فلزات، سرامیک‌ها و پلیمرها گزارش شده است. با این تفاوت که در پلیمرها این برگشت به مقدار ۱۰۰٪، در فلزات تا ۱۵٪ و در سرامیک‌ها تنها ۱٪ است. موادی اثر حافظه شکلی نشان می‌دهند که قابلیت تغییر شکل، ثابت ماندن در یک شکل موقت و بازیابی شکل دائمی خود را در اثر محرک خارجی همچون گرما، نور و غیره داشته باشند.

آلیاژهای حافظه شکلی (shape memory alloys, SMA) با داشتن خواص برجسته از جمله اندازه کوچک و استحکام زیاد، کاربردهای فنی گسترده‌ای یافته‌اند. با این حال، آنها معایب آشکاری مانند هزینه زیاد تولید، محدودیت بازیابی تغییر شکل و سمیت قابل ملاحظه دارند. توجه روزافزون به پلیمرهای دارای حافظه شکلی (shape memory polymers, SMPs) به دلیل مزایای کاربردی و فنی این مواد است. قابلیت تغییر شکل زیاد و همچنین دارا بودن بازه وسیع‌تری برای تغییر خواص مکانیکی در مقایسه با آلیاژهای حافظه شکلی فلزات و سرامیک‌ها، علاوه بر ارزان، وزن کم و فرایندپذیری آسان و قابلیت تنظیم دمای تغییر شکل از مزایای دیگر پلیمرهای دارای حافظه شکلی به شمار می‌رود. افزون بر این، زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن و زیست‌تخریب‌پذیری را نیز می‌توان بر مزایای SMPها افزود [۴-۱].

نخستین بار در سال ۱۹۸۴ میلادی، پلیمرهای دارای حافظه شکلی توسط شرکت CDF فرانسه با نام تجاری Polynorborene توسعه یافت. پس از آن، پژوهش‌های فراوانی روی SMPها انجام و انواع مختلف آنها بررسی شد. SMPها مواد هوشمند پلیمری هستند که می‌توانند در اثر یک محرک خارجی همچون دما، نور، تغییر pH و میدان الکتریکی یا مغناطیسی تغییر شکل دهند. بدین ترتیب که ابتدا به ماده با روش‌های فراورش متداول، همچون قالب‌گیری تزریقی یا اکستروژن شکل اولیه (دائمی) داده می‌شود. سپس، ماده در حالت گرمایش قرار می‌گیرد و تغییر شکلی در آن ایجاد می‌شود. سرانجام نیز با همان شکل (شکل موقت) و شرایط سرد می‌شود. محصول نهایی، شکل موقت خود را تا زمانی حفظ می‌کند که تحت تاثیر محرک مشخص خارجی قرار نگرفته است. مواد جدید قابلیت تغییر شکل بین حالت دائمی و موقت را تا بیش از ۴۰۰ مرتبه دارند [۲].

همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، این مواد می‌توانند



شکل ۱- نمودار نمایانگر اثر حافظه شکلی [۱۲].

جدول ۱- بررسی اثر پرکننده‌ها بر ساختار پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی به همراه موارد گزارش شده [۵].

مراجع	موارد گزارش شده	اثر پرکننده‌ها
۱۴	XLDPE + نانوخاک رس	تقویت خواص مکانیکی پلیمرهای حافظه‌شکلی
۱۳	SMPU + نانوخاک رس	
۱۶	PEMA + نانوخاک رس	
۱۵	SMPU + POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxanes)	
۱۷	SMPU + Nickel Zinc Ferrite	پلیمرهای حافظه‌شکلی مغناطیسی و رسانای الکتریسیته
۱۰	ذرات آهن اکسید + SMPU	
۱۹	نانولوله‌های کربن (CNTs) + SMPU	پلیمرهای حافظه‌شکلی رسانای الکتریسیته
۲۰	PVA + نانولوله‌های کربن	
۲۱	دوده (CB) + Styrene Resin	
۲۲	SMPU + دوده	
	پلی (DL - لاکتیک اسید) پلی (DL - لاکتیک اسید) + هیدروکسی آپاتیت نانوذرات Poly(DL-lactic) + β TCP	افزایش عوامل زیست‌سازگاری

می‌توانند ماهیت شیمیایی (پیوند کووالان) یا پیوندهای عرضی فیزیکی (برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی) داشته باشند. پیوندهای عرضی فیزیکی در پلیمرهایی همچون کوپلیمرهای قطعه‌ای ایجاد می‌شود که شکل‌شناسی آن شامل دو قسمت متفاوت است [۴]. در این پلیمرها، محرک تغییر شکل دماست. بدین ترتیب که با افزایش دما تا دماهای تغییر شکل پلیمر، یعنی در حدود T_g ، شکل ثانویه به پلیمر داده می‌شود. سپس، پلیمر به دماهای پایین برده می‌شود. با کاهش دما تا زیر T_g و عدم تحرک پلیمر، شکل ثانویه در پلیمر ذخیره می‌شود. هرگاه پلیمر به دماهای بیشتر برده شود، حافظه پلیمر فعال شده و پلیمر از شکل ثانویه به اولیه تغییر حالت می‌دهد [۵].

در حالت کلی، پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی در ساختار خود دو بخش دارند:

الف- بخش سخت: بخش‌هایی از پلیمر است که در دمای انتقال، ذوب یا نرم نمی‌شوند. این نواحی همان بخش‌های اتصال عرضی سخت‌زن‌جیر یا گره‌خوردگی‌هایی هستند که با افزایش دما باز نمی‌شوند.

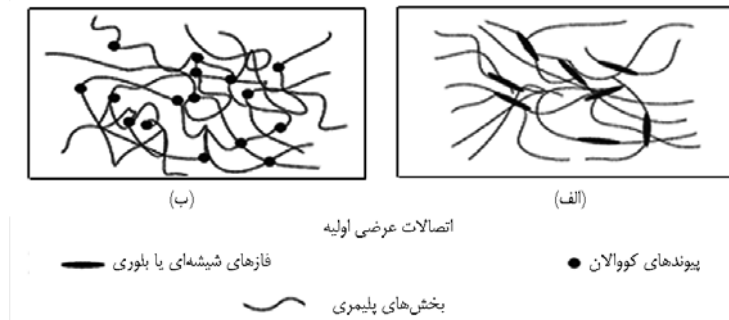
ب- بخش نرم: بخش‌هایی از پلیمر است که با افزایش دما،

SMA، وجود برخی از ضعف‌ها در این مواد از قبیل کم‌بودن مقاومت مکانیکی و تنش بازیابی شکل بسیار آشکار است. از آسان‌ترین روش‌ها برای بهبود خواص SMPها استفاده از پرکننده‌های آلی و غیرآلی است. معمولاً از پرکننده‌هایی مانند نانوپرکننده‌های کربنی و نانولوله‌های کربنی، دوده، نانوخاک رس و سایر پرکننده‌ها برای تولید کامپوزیت‌های SMP استفاده می‌شود [۳]. در این مقاله، اثر محرک‌های خارجی به همراه اثر نانوپرکننده‌ها در ساختار پلیمرهای دارای حافظه‌شکلی پرداخته شده است.

پلیمرها و کامپوزیت‌های دارای حافظه‌شکلی

پلیمرهای پاسخ‌گو به گرما

عموماً ساختار سامانه‌های دارای خاصیت حافظه‌شکلی برگشت‌پذیر، به شکل یک شبکه است. این شبکه‌ها شامل گره‌خوردگی‌های فیزیکی یا شیمیایی هستند. شبکه پلیمری نشان داده شده در شکل ۲، شامل کلیدهای مولکولی (molecular switches) و نقاط شبکه است. نقاط شبکه، شکل دائمی شبکه پلیمر را معین می‌کنند و

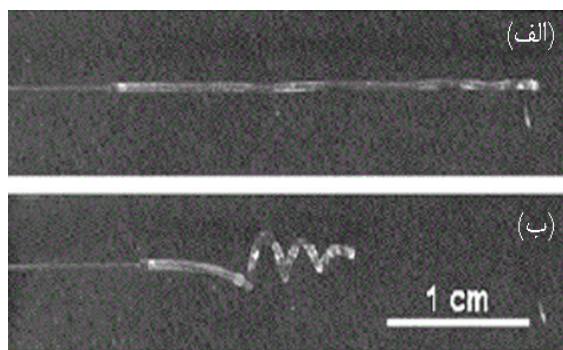


شکل ۲- شبکه پلیمری شامل: (الف) اتصالات عرضی فیزیکی و (ب) اتصالات عرضی شیمیایی [۷].

حافظه شکلی و یک پلیمر رسانا تولید می‌شود که معروف‌ترین مثال آن آمیزه پلی‌پورتان و پلی‌پیرول است [۷-۹]. در استفاده از الکتروسیسته به عنوان یک نیروی خارجی در SMPهای پر شده با پرکننده‌های رسانا، مقاومت در برابر تغییر شکل و ایجاد گرمای ناشی از این مقاومت کاهش می‌یابد. بدین وسیله، می‌توان از گرمایش خارجی، که برای بسیاری از کاربردها مناسب نیست، جلوگیری به عمل آورد. استفاده از محرک الکتریکی، منجر به توسعه کاربرد SMPها شده است [۷].

کامپوزیت‌های پلیمری فعال شونده با مغناطیس

در سال‌های اخیر، توجه زیادی به تولید مواد تحریک‌پذیر گرمایی- مکانیکی با روش‌های جای‌گزین گرمادهی مستقیم معطوف شده است. یکی از این روش‌ها، تابش زیرقرمز یا اعمال جریان الکتریکی با قرار دادن ذرات مگنتیت یا اکسید مغناطیسی آهن (Fe_3O_4) با ابعاد نانو یا میکرو در SMP است. بدین ترتیب، می‌توان گرمای القایی بازگشت‌پذیری شکلی را با قراردادن SMP در میدان مغناطیسی تامین کرد (شکل ۳). باید توجه داشت، افزودن ذرات مگنتیت روی خواص مکانیکی و گرمایی پلیمر موثر است که در ادامه این آثار



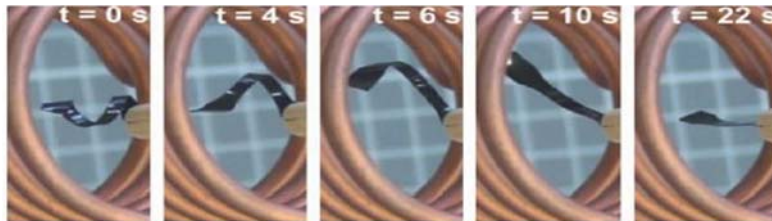
شکل ۳- پلیمرهای حافظه شکلی تقویت شده با ذرات الکترومغناطیس: (الف) شکل ثانویه میله مستقیم و (ب) شکل اولیه [۳].

نرم شده و ساختار اولیه ذخیره شده در حافظه خود را به خود می‌گیرند. در واقع این بخش‌ها، می‌توانند قسمت‌های اتصالات عرضی فیزیکی در پلیمرهای گرم‌نرم یا بخش‌های بی‌شکل با دمای انتقال شیشه‌ای باشند [۵].

در این حالت، هر یک از بخش‌ها دارای دمای انتقال گرماست. این دمای انتقال گرما برای بخش‌های سخت (نقاط شبکه) با T_{perm} و برای بخش‌های کلیدی با T_{trans} بیان می‌شود. اگر این اتصالات ماهیت فیزیکی داشته باشند، امتیاز ویژه‌ای در T_{trans} ایجاد می‌شود و این دما می‌تواند T_g یا T_m باشد. اگر دما بیش از دمای T_{trans} باشد، بخش‌های کلیدی انعطاف‌پذیر شده و دارای قابلیت تغییر شکل می‌شوند [۴]. در پلیمرهای دارای حافظه شکلی متداول، از گرمای خارجی به عنوان محرک استفاده می‌شود. اما، به کار بردن یک منبع گرمای خارجی مستلزم تجهیزات اضافی برای رسیدن به بازدهی انرژی زیاد است و به دلیل انتقال گرمای ضعیف پلیمرها، کنترل وسیله گرمایی که بتواند به‌طور کمی دما را اعمال کند، کار بسیار دشواری است [۶].

پلیمرهای فعال شونده با الکتروسیسته

به‌طور کلی، پلیمرها دارای رسانایی الکتریکی کمی هستند که این مسئله منجر به استفاده از آنها به عنوان عایق‌های الکتریکی می‌شود. اما در عین حال، تعداد محدودی از پلیمرها نیز وجود دارند که به عنوان رسانای الکتریکی شناخته می‌شوند. معروف‌ترین این پلیمرها پلی‌پیرول است. ترکیب پلیمرهای متداول با پلیمرهای رسانا یا پرکننده‌های رسانا منجر به تولید مواد پلیمری جدید با خواص الکتریکی منحصر به فرد می‌شود. بنابراین، هنگام استفاده از الکتروسیسته به عنوان عامل محرک پلیمرهای دارای حافظه شکلی، از دو روش برای بهبود رسانایی این پلیمرها می‌توان استفاده کرد. در روش اول، پرکننده‌ای همچون نانولوله‌های کربن یا دوده به ماتریس پلیمری افزوده می‌شود. ولی در روش دوم، آمیزه‌ای از پلیمر دارای



شکل ۴- مجموعه‌ای از تصاویر ماکروسکوپی اثر حافظه‌شکلی در کامپوزیت پلی‌یورتان دارای ۱۰ درصد وزنی ذرات [۳].

بررسی می‌شوند [۱۰].

الکتروریسی شده در یک ماتریس اپوکسی با خاصیت حافظه‌شکلی، نانوکامپوزیتی با قابلیت تحریک الکتریکی با سرعت زیاد تولید کردند [۲۴].

کار مشابه دیگری توسط Lu انجام شد که اثر هم‌افزایی CNFs و نانوصفحات کربنی را روی شکل برگشتی نانوکامپوزیت‌های SMP گزارش کرد. این اثر با تحریک نانوکامپوزیت و گرمای ناشی از مقاومت الکتریکی نانوصفحات کربنی حاصل می‌شود. شکل‌شناسی و اندازه نانومتری ذرات، شبکه رسانای نفوذپذیری را با مساحت سطحی بزرگ ایجاد کرد که نتیجه آن، نه تنها رسانایی الکتریکی زیاد بود، بلکه بهبود انتقال گرما و تنش بازگشتی به‌طور هم‌زمان نیز به دنبال داشت.

مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها با این عوامل، در مقایسه با رزین SMP خالص روکش یافته با نانوصفحات شامل $1/8$ g CNF، ۱۰۱۶ مرتبه کمتر شد. این بهبود رسانایی گرمایی، به کامپوزیت SMP اجازه می‌دهد تا به سرعت به گرمای ناشی از مقاومت الکتریکی پاسخ دهد. با این حال، نسبت شکل بازگشتی به دلیل اصطکاک سطحی بین بخش‌های درشت مولکول SMP است [۲۵]. CNWها به علت سختی و استحکام زیاد و داشتن سطح شیمیایی منحصر به فرد، مشهورترین تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها هستند. اثر مفید دیگر استفاده از CNW در پلیمرها، حساس به آب بودن آنهاست. این موضوع منجر به نوعی نانوکامپوزیت SMP جدید می‌شود.

Hu و همکاران در پژوهشی در باره نانوکامپوزیت‌های SMP/CNW و CNW-الاستومرها بدین نتیجه رسیدند که حساسیت به آب این مواد، به علت پیوندهای هیدروژنی برگشت‌پذیر میان گروه‌های OH- در CNWهاست. همچنین، آنها نانوکامپوزیت CNW/SMPU با دو دمای کلیدزنی ناهمگن سنتز کردند. این نانوکامپوزیت به ترتیب با قرار گرفتن در معرض گرما و آب اثر حافظه‌شکلی نشان داد. در ترکیب CNW با SMPU بلوری، نه تنها کامپوزیت قابلیت حفظ اثر حافظه‌شکلی خود را در اثر گرما دارد، بلکه در اثر آب، شبکه درهم نفوذ کرده CNW به علت

اثر انواع نانوذرات بر خواص حافظه‌شکلی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری

در این بخش، انواع نانوپرکننده‌ها به شکل نانوالیاف الکتروریسی شده، نانوتاریلورهای سلولوزی (cellulose nanowhiskers, CNWs) نانوساختارهای بر پایه کربن و نانوذرات اکسید فلزی به طور کلی معرفی می‌شوند. در جدول ۲ دسته‌بندی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌شکلی بر اساس نوع نانوپرکننده استفاده شده و خواص حاصل از آنها آمده است.

نانوالیاف الکتروریسی شده می‌توانند برای ساختن نانوکامپوزیت‌های حافظه‌شکلی کارآمد مانند انواع دارای اثر حافظه‌شکلی سه‌گانه و رسانای الکتریسیته با سرعت زیاد تولید شوند. این کار عمدتاً توسط Mather و Luo انجام شده است که نتایج حاصل کار ترکیب فیزیکی انواع نانوالیاف نفاخته (با قطر میانگین 760 nm) با ماتریس پلیمری کشسانی سیلیکونی بود. این کار اجازه تولید نانوکامپوزیت‌هایی با رفتارهای مشابه با کولپلیمرهای دوفازی در چرخه‌های حافظه‌شکلی را داشت [۲۳]. آنها شبکه الیاف نفاخته پلی‌کاپرولاکتون را درون ماتریس پلیمری تهیه کردند. انواع کامپوزیت‌های حساس به گرمای تولید شده، اثر حافظه‌شکلی مشابه با PCL بر پایه SMPUs نشان دادند. در نتیجه، نانوکامپوزیت‌ها به خوبی دو دمای انتقال گرمای جدا از هم را نشان دادند، یکی دمای انتقال شیشه‌ای ماتریس و دیگری دمای ذوب نانوالیاف PCL بود که برای تثبیت یا بازگشت شکل موقت استفاده می‌شود. با سه مرحله برنامه‌ریزی گرمای مکانیکی با پروتکل‌های ثابت شکل‌های مختلف کشف و ارائه شدند. انطباق‌پذیری ذاتی روش مزبور، این قابلیت را به کامپوزیت می‌دهد تا انعطاف‌پذیری زیادی برای عملکرد پلیمرها و سامانه‌های شکلی سه‌گانه داشته باشد.

Luo و Mather با ترکیب نانوالیاف کربن نفاخته پیوسته

جدول ۲- اثر انواع نانوذرات بر انواع ماتریس‌های پلیمری بر خواص کامپوزیت‌های پلیمری حافظه شکلی.

انواع نانو ذرات	خواص	ماتریس	پرکننده‌ها	مراجع
نانوکامپوزیت‌های نانوالیاف الکترووریسی شده	حساسیت زیاد به گرما	پلیمرهای کشسانی سیلیکونی	نانو الیاف نفاخته با میانگین قطری ۷۶۰ nm	۲۳-۲۵
	رسانایی الکتروریسته با سرعت زیاد	پلیمرهای اپوکسی حافظه شکلی	نانوالیاف کربن نفاخته پیوسته الکترووریسی شده	
نانوتار بلورهای سلولوزی (CNWs)	سختی و استحکام زیاد، سطح شیمیایی منحصر به فرد، حساس به آب	الاستومر	CNW	۲۶-۳۲
		SMPU		
نانوساختارهای پایه کربنی	تقویت خواص مکانیکی، گرمایی و الکتریکی، حساس به الکتروریسته، نور، افزایش کلی اثر حافظه شکلی	انواع ماتریس‌ها	CNF	۱۱-۴۲
		انواع ماتریس‌ها	CNT	
		SMPU	گرافن	
			PVA	
نانوذرات اکسید فلزی	القای گرمامغناطیسی یا الکترومغناطیسی	انواع ماتریس‌ها	آهن (III) اکسید، ذرات فرومغناطیس، ذرات Ni-Mn-Ga، NiFeB، Ni	۴۳،۴۴
		سیلیکا	ذرات آهن (III) اکسید	
		سیلیکا+عامل جفت کننده سیلانی	پودر نیکل	
		شبکه نانو کامپوزیتی MACL	نانو ذرات آهن (III) اکسید پوشش یافته با سیلیکا	

بدون استفاده از هرگونه پلیمر حافظه شکلی در کامپوزیت است که حساسیت به آب مستقل از هر گونه وابستگی به محرک گرماست. این مطلب در شکل ۴ آمده است [۳۲].

کربن به عنوان ۱۵ عنصر فراوان در پوسته زمین است که تنوع منحصر به فردی از آلوتروپ‌ها مانند الماس، کربن بی‌شکل، فولرین، گرافیت و نانولوله‌های کربنی-الیاف (CNTs/CNFs) دارد. با توجه به خواص مکانیکی، گرمایی و الکتریکی نانوساختارهای مبتنی بر کربن، این عنصر به‌طور گسترده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه شکلی حساس به الکتروریسته و نور استفاده می‌شوند. در حالی که عموماً در شکل اصلی ماتریس پلیمری این خواص وجود ندارند و به‌طور ویژه، اثر حافظه شکلی مانند نسبت بازگشت و تنش بازگشتی SMPها بهبود می‌یابد [۱۱]. اختلاط CNTs/CNFs درون مواد مختلف SMP جایگزین ساده‌ای را برای ساختن مواد حساس

پیوندهای هیدروژنی برگشت‌پذیر می‌تواند اثر حافظه شکلی قابل تنظیمی داشته باشد. این پرکننده قابلیت این را دارد که به عنوان دمای کلیدزنی حساس به آب عمل کند. بنابراین استفاده از آن، راهبرد جدیدی برای به دست آوردن انواع مختلفی از دماهای کلیدزنی درون یک ماده است. افزون بر این، بسته به درصد CNWها بازگشت‌پذیری شکلی تنظیم‌پذیر است. از طرفی، قابلیت بازگشت به حالت اولیه ناشی از گرمای کامپوزیت‌ها متناسب با درصد CNW هاست [۲۶-۳۱]. در این زمینه Zhu و همکاران مطالعات عمیقی روی نانوکامپوزیت‌های الاستومر-CNW انجام دادند که منجر به حساسیت زیاد آنها به آب و گرما شده است.

نتایج حاصل از این مطالعات حاکی از پاسخ‌گویی سریع به محرک آب بود که در روش‌های دیگر، نیازمند چند روز فرصت برای بازگشت بود. این مطالعه اولین مثال از عملکرد حافظه شکلی

به الکتریسیته فراهم می‌کند. پراکنش خوب CNTs/CNFs تمایل به تشکیل شبکه را ایجاد می‌کند که در افزایش رسانایی الکتریکی کامپوزیت دارای آستانه ویژه‌ای است. هنگامی که نانوکامپوزیت‌ها در معرض میدان الکتریکی مناسب قرار می‌گیرند، جریان الکتریکی از میان شبکه کربنی عبور می‌کند. در اثر گرمای تولید شده، بخش‌هایی از پلیمر در دمای انتقال شیشه‌ای یا انتقال ذوب جریان می‌یابند. در نتیجه، نانوکامپوزیت‌ها به الکتریسیته حساسیت نشان می‌دهند [۳۴-۳۶].

از جمله پژوهشگرانی که در این زمینه تحقیق کرده‌اند، Zhang و همکاران بودند. آنها حساسیت SMPها را به الکتریسیته به طور کمی با کسر وزنی مختلف از CNTs اندازه‌گیری کردند [۳۳]. Lee و Yu رسانایی الکتریکی عالی را به وسیله آلیاژ Pu با نانوکربن لوله‌های تک‌دیواره (SWCNTs) به دست آوردند. همچنین، Meng و همکاران نانوکامپوزیت‌هایی به وسیله برگه‌های ساندویچ شده CNT بین فیلم‌های Pu ساختند که حساسیت جالبی به الکتریسیته نشان می‌داد. Jung و همکاران مطالعات مقایسه‌ای بین نانوکامپوزیت‌های Pu پر شده با پرکننده نانولوله‌ها به وسیله استفاده از ترکیب متعارف و روش‌های پلیمرشدن ایجاد اتصالات عرضی انجام دادند. به عنوان نتیجه حاصل از این پژوهش‌ها، می‌توان به دست‌یابی به سطح بالایی از رسانایی الکتریکی اشاره کرد. به گونه‌ای که رسانش نانوکامپوزیت هیبریدی Pu-SWCNT به‌طور چشمگیری از $4/68 \times 10^{-7}$ s/cm برای ۱٪ وزنی SWCNT به $0/7762$ s/cm برای ۵٪ وزنی از SWCNT افزایش یافت.

نانوکامپوزیت‌ها این قابلیت را دارند که در چند ثانیه بعد از اعمال ولتاژ از حالت کدر به حالت شفاف تبدیل شوند و به محض حذف ولتاژ اعمالی به حالت اولیه و کدر تبدیل می‌شوند. اتصالات کووالانسی بین نانولوله‌ها و Pu به‌طور موثر مانع از تجمع مجدد لوله‌ها را درون ماتریس پلیمری شده و باعث بهبود عملکرد کامپوزیت می‌شود [۳۷-۳۹]. تحریک نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌شکلی از راه دور به علت پتانسیل زیاد کاربرد از نظر بسیاری از پژوهشگران بسیار جذاب است. افزودن CNTها و گرافن درون ماتریس پلیمری می‌تواند به عنوان یک رویکرد عملی برای جذب فوتون‌های زیرقرمز در کامپوزیت‌ها، تبدیل انرژی نور به گرما و تحریک کردن پلیمرها از راه انتقال گرما باشد.

Koerner و همکاران روی پراکنندگی یکنواخت ۵٪-۱ حجمی CNTها در ماتریس گرماترم الاستومرها تحقیق کردند. آنها دریافتند، دمای داخلی این کامپوزیت با قرار گرفتن در معرض نور زیرقرمز افزایش می‌یابد. در نتیجه، بلور پلیمرها ذوب می‌شود و با تحریک

از راه دور، انرژی کرنشی ذخیره شده را آزاد می‌سازد.

مطالعات Leng و همکاران روی الاستومرهای گرماترم پر شده با ذرات نانوکربن نشان می‌دهد، این کامپوزیت قابلیت بسیار زیادی در برگشت‌پذیری شکل و برگشتن سریع شکل تحریک شده با نور زیرقرمز در خلا در مقایسه با SMP خالص دارد. Liang و همکاران از گرافن به عنوان جاذب نوری و واحد انتقال انرژی در مقیاس نانو استفاده کردند که بخشی از نور زیرقرمز اضافی باعث تحریک رفتاری ماتریس TPU می‌شود. پژوهش آنها روی جذب و تحریک تکرارپذیر زیرقرمز در نانوکامپوزیت‌های گرافن-Pu با ۱٪ وزنی گرافن سولفون‌دار شده نشان داد، $6/21$ g از ماده می‌تواند با قرار گرفتن در معرض نور زیرقرمز در اثر $0/21$ N نیرو به اندازه $1/3$ cm بلندتر شده و منقبض شود [۴۰-۴۲].

Leng و همکاران در نانوکامپوزیت‌های پر شده با نانوذرات اکسید فلزی روی نانوکامپوزیت‌هایی تحقیق کردند که با پودر نیکل که به وسیله عامل جفت‌کننده سیلانی اصلاح شده بودند. این نانوکامپوزیت‌ها قابلیت برگشت در میدان مغناطیسی را داشتند. در حالی که آنها با پودر نیکل به‌تنهایی این قابلیت تغییر را نداشتند. رفتار این کامپوزیت‌ها نشان داد، پراکنش ذرات فلزی در ماتریس پلیمری در تولید اثر حافظه‌شکلی القای مغناطیسی اثر بسیاری دارد. Kumar و همکاران اخیراً تحریک غیرتماسی و ایجاد اثر حافظه‌شکلی در شبکه نانوکامپوزیتی شامل زنجیرهای پلی(سیکلوهگزایل متاکریلات) اتصال عرضی یافته با پلی‌کاپرولاکتون (MACL) با نانوذرات آهن (III) اکسید پوشش یافته با سیلیکا را نشان دادند. در نتیجه کار آنها، فرایند برگشت دومرحله‌ای زمانی که مواد به وسیله افزایش گام به گام میدان مغناطیسی از $29/4$ kA/m- $14/6$ H تحریک شدند به علت اختلاف در دو دمای کلیدزنی در شبکه MACL بهبود یافت [۴۳،۴۴].

نتیجه‌گیری

آلیاژها و کامپوزیت‌های حافظه‌شکلی به منظور پنج هدف عمده تهیه می‌شوند:

- بهبود تنش بازگشتی شکل و خواص مکانیکی،
- کاهش زمان القای برگشت شکلی با افزایش رسانندگی گرمایی،
- ایجاد آلیاژهای پلیمر- پلیمر جدید دارای اثر حافظه‌شکلی،
- تنظیم دمای کلید خوردن، خواص مکانیکی و خواص پزشکی پلیمرهای حافظه‌شکلی موجود و

که آنها را می‌توان برای بسیاری از کاربردها مناسب دانست. به دلیل انطباق‌پذیری زیاد آلیاژها و کامپوزیت‌های حافظه شکلی پیش‌بینی می‌شود، پژوهش در زمینه آلیاژها و کامپوزیت‌های حافظه شکلی به عنوان نتیجه‌ای از کاربرد بالقوه آنها رشد مناسبی داشته باشد.

مراجع

- Leng J. and Du S., *Shape-memory Polymers and Multifunctional Composites*, CRC, London, 2010.
- Ratna D. and Karger-Kocsis J., Recent Advances in Shape Memory Polymers and Composites: A Review, *J. Mater. Sci.*, **43**, 1, 254-269, 2008.
- Meng Q. and Hu J., A Review of Shape Memory Polymer Composites and Blends, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufac.*, **40**, 11, 1661-1672, 2009.
- Behl M. and Lendlein A., Shape-memory Polymers, *Mater. Today*, **10**, 4, 20-28, 2007.
- Leng J. and Du S., *Shape-Memory Polymers and Multifunctional Composites*, Springer, Berlin, 2010.
- Paik H., Goo N.S., Jurg Y.C., and Cho Y.W., Development and Application of Conducting Shape Memory Polyurethane Actuators, *Smart Mater. Struct.*, **15**, 1476, 2006.
- Leng J., Xin I., Yanyiu L., and Shangui D., Shape-memory Polymers and Their Composites: Stimulus Methods and Applications, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 7, 1077-1135, 2011.
- Sahoo N.G., Jung Y.C., and Cho J.W., Electroactive Shape Memory Effect of Polyurethane Composites Filled with Carbon Nanotubes and Conducting Polymer, *Mater. Manuf. Proc.*, **22**, 4, 419-423, 2007.
- Sahoo N.G., Yong C.J., Hye J., and Cho W.J., Influence of Carbon Nanotubes and Polypyrrole on the Thermal, Mechanical and Electroactive Shape-memory Properties of Polyurethane Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 9, 1920-1929, 2007.
- Razzaq M.Y. et al., Mechanical Spectroscopy of Magnetite Filled Polyurethane Shape Memory Polymers, *Mater. Sci. Eng. A*, **471**, 1, 57-62, 2007.
- Hu J., Razzaq M.Y., Anhalt M., Fromann L., and Weidenfeller B., Recent Advances in Shape-Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1720-1765, 2012.
- Lendlein A. and Kelch S., Shape-Memory Effect, *Angewandte Chem.*, **41**, 2034-2057, 2002.
- Cao F. and Jana S.C., Nanoclay-tethered Shape Memory Polyurethane Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 3790-3800, 2007.
- Rezanejad S. and Kokabi M., Shape Memory and Mechanical Properties of Cross-Linked Polyethylene/clay Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2856-2865, 2007.
- Mather P.T., Jeon H.G., Romo-Urib A., Haddad T.S., and Lichtenhan J.D., Mechanical Relaxation Microstructure of Poly(norbornyl-POSS) Copolymers, *Macromolecules*, **32**, 1194-1203, 1999.
- Kim M.S., Jun K.J., and Jeong M.H., Shape Memory and Physical Properties of Poly(ethyl methacrylate)/Na-MMT Nanocomposites Prepared by Macroazoinitiator Intercalated in Na-MMT, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1919-1926, 2008.
- Buckley P.R., McKinlet G.H., Wilson I.V., Small W., Benett W.J., Bearinger J.P., McElfresh M.W., and Maitland D.J., Inductively Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices, *IEEE Transaction on Biomedical Engineering*, 2006.
- Xie T., Recent Advances in Polymer Shape Memory, *Polymer*, **52**, 4985-5000, 2011.
- Jung C.Y., Yoo J.H., Kim A.Y., Cho W.J., and Endo M., Electroactive Shape Memory Performance of Polyurethane Composite having Homogeneously Dispersed and Covalently Cross-linked Carbonnanotubes, *Carbon*, **48**, 1598-1603, 2010.
- Miaudet P., Derre A., Maugey M., Zakri C., Piccione P.M., Inoubli R., and Poulin P., Shape and Temperature Memory of Nanocomposite with Broadened Glass Transition, *Science*, **318**, 1294-1296, 2007.
- Leng J., Lv H., Liu Y., and Du S., Electroactive Shape-memory Polymer Filled with Nanocarbon Particles and Short Car-

- bon Fibers, *Appl. Phys.*, **104**, 1049-1057, 2008.
22. Li F., Qi L., Yang J., Xu M., Luo X., and Ma D., Polyurethane/ conducting Carbon Black Composites: Structure, Electric Conductivity, Strain Recovery Behavior, and Their Relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 68-77, 2000.
 23. Luo X. and Mather P.T., Preparation and Characterization of Shape Memory Elastomeric Composites, *Macromolecules*, **42**, 7251-7253, 2009.
 24. Luo X. and Mather P.T., Conductive Shape Memory Nanocomposites for High Speed Electrical Actuation, *Soft Matter*, **96**, 084102/1-84102, 2010.
 25. Lu H.B., Liu Y.J., Gou J.H., Leng J.S., and Du S.Y., Synergistic Effect of Carbon Nanofiber and Carbon Nanopaper on Shape Memory Polymer Composite, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 084102/84102, 2010.
 26. Auad M.L., Richardson T., Orts W.J., Medeiros E.S., Mattoso L.H.C., Mosiewicki M.A., Marcovich N.E., and Aranguren M.I., Polyaniline Modified Cellulose Nanofibrils as Reinforcement of a Smart Polyurethane, *Polym. Int.*, **60**, 743-750, 2011.
 27. Auad M.I., Mosiewicki M.A., Richardson T., Aranguren M.I., and Marcovich N.E., Nanocomposites Made from Cellulose Nanocrystals and Tailored Segmented Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 1215-1225, 2010.
 28. Auad M.L., Contos V.S., Nutt S., Aranguren M.I., Marcovich N.E., Characterization of Nano cellulose-reinforced Shape Memory Polyurethanes, *Polym. Internat.*, **57**, 651-659, 2008.
 29. Luo S.H., Hu J.L., and Zhu Y., Polymeric Shape Memory Nano-composites with Heterogeneous-twin-switches, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 1981-1986, 2011.
 30. Shanmuganathan K., Capadona J.R., Rowan S.J., and Weder C., Biomimetic Mechanically Adaptive Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 212-222, 2010.
 31. Capadona J.R., Shanmuganathan K., Tyler D.J., Rowan S.J., and Weder C., Stimuli- responsive Polymer Nanocomposites Inspired by the Sea Cucumber Dermis, *Science*, **319**, 1370-1374, 2008.
 32. Zhu Y., Hu J.L., Luo H.S., Young R.J., Deng L.B., Zhang S., Fan Y., and Ye G.D., Rapidly Switchable Water-sensitive Shape-memory Cellulose/elastomer Nano-composites, *Soft Matter*, **8**, 2509-2517, 2012.
 33. Zhang C.S., Ni Q.Q., Fu S.Y., and Kurashiki K., Electromagnetic Interference Shielding Effect of Nanocomposites with Carbon Nanotube and Shape Memory Polymer, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2973-2980, 2007.
 34. Cho J.W., Jung Y.C., and Goo N.S., Electroactive Shape-memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 412-416, 2005.
 35. Fernandez M., Landa M., Munoz M.E., and Santamaria A., Thermal and Viscoelastic Features of New Nanocomposites Based on a Hot-melt Adhesive Polyurethane and Multi-walled Carbon Nanotubes, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 1031-1041, 2010.
 36. Rana S., Karak N., Cho J.W., and Kim Y.H., Enhanced Dispersion of Carbon Nanotubes in Hyperbranched Polyurethane and Properties of Nanocomposites, *Nanotechnology*, **19**, 495707/1-495707, 2008.
 37. Lee H.F. and Yu H.H., Study of Electroactive Shape Memory Polyurethane-Carbon Nanotube Hybrids, *Soft Matter*, **7**, 3801-3807, 2011.
 38. Meng F.C., Zhang X.H., Xu G., Yong Z.Z., Chen H.Y., Chen M.H., Li Q.W., and Zhu Y.T., Carbon Nanotube Composite Films with Switchable Transparency, *ACS Appl. Mater. Interface*, **3**, 658-661, 2011.
 39. Jung Y.C., Yoo H.J., Kim Y.A., Cho J.W., and Endo M., Electroactive Shape Memory Performance of Polyurethane Composite having Homogeneously Dispersed and Covalently Crosslinked Carbon Nanotubes, *Carbon*, **48**, 1598-1603, 2010.
 40. 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, *Nature Mater.*, **3**, 115-120, 2004.
 41. Leng J.S., Wu X.L., and Liu Y.J., Infrared Light-active Shape Memory Polymer Filled with Nanocarbon Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2455-2460, 2009.
 42. Liang J.J., Xu Y.F., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y.F., Li F.F., Guo T.Y., and Chen Y.S., Infrared-triggered Actuators from Grapheme-based Nanocomposites, *J. Phys. Chem.*, **113**, 9921-9927, 2009.
 43. Zhang D.W., Liu Y.J., and Leng J.S., Magnetic Field Activation of Thermo Responsive Shape-memory Polymer with Embedded Micron Sized Ni Powder, *Adv. Mater. Res.*, **123-125**, 995-998, 2010.
 44. Kumar U.N., Kratz K., Wagermaier W., Behl M., and Lendlein A., Noncontact Actuation of Triple-shape Effect in Multiphase Polymer Network Nanocomposites in Alternating Magnetic Field, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3404-3415, 2010.