

بررسی تأثیر وجود نانوذرات گرافن بر عملکرد نانوکامپوزیت پایه پلیمر حافظه‌دار

مصطفی باخانی * (استادیار)

مجید بنی‌اسدی (استادیار)

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران

مهمشی مکانیک شرتف، (تهران ۱۴۰۶)، دوری ۳ - ۳، شماره ۱، ص. ۱۲۷-۱۳۷، (ایدادیت و فی)

پلیمرهای حافظه‌دار دسته‌بیی از مواد هوشمندند که نسبت به تحریک حرارتی عکس العمل نشان می‌دهند. این مواد پس از تغییر شکل، طی یک سری چرخه‌های ترمودینامیکی، شکل اولیه خود را بازیابی می‌کنند. استحکام کم این مواد کاربردهای آن را محدود می‌کند. یکی از راه‌های رفع این محدودیت، طراحی نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه پلیمر حافظه‌دار است. در این مطالعه اثرات ناشی از افزودن نانوصفحات گرافن بر عملکرد این مواد بررسی می‌شود. در این راستا، از یک مدل ویسکوالاستیک برای توصیف رفتار ماده استفاده می‌شود. برای مدل سازی نانوکامپوزیت و بررسی اثرات درصد حجمی و نسبت منظری نانوذرات از روش اجزاء محدود استفاده شده است. بدین منظور، دو چرخه ترمودینامیکی طراحی شده و نتایج در نمودارهای تنش - کرنش - دما ارائه می‌شود. با افزایش درصد حجمی و نسبت منظری نانوذرات، مقدار تنش و مقدار تنش بازیابی شده افزایش می‌یابد. با افزودن تا ۳٪ نانوذره و اعمال کرنش تا ۲۰٪ اختلالی نیز بر روی عملکرد نانوکامپوزیت ایجاد نمی‌کند.

baghani@ut.ac.ir
m.baniassadi@ut.ac.ir

واژگان کلیدی: نانوکامپوزیت پایه پلیمر حافظه‌دار، مدل ویسکوالاستیک، روش اجزاء محدود، نانوصفحات گرافن.

۱. مقدمه

پلیمرهای تحریک‌پذیر می‌توانند خواص و شرایط خود از قبیل شکل، خواص مکانیکی، فاز، سطح، خاصیت نفوذپذیری، خواص نوری و خواص الکتریکی را در مقابل تغییرات کوچک یک متغیر محیطی مثل دما، جریان الکتریکی، اسیدی شدن، نور، جریان مغناطیسی، یون‌ها، انزیم‌ها و گلوکز به طور محسوس و معناداری تغییر دهند.^[۱-۴] از سال ۲۰۱۰ سه عنوان بیزه برای این مواد هوشمند در نظر گرفته شده است: «مواد تحریک‌پذیر»، «پلیمرهای حساس به تحریک»^۱ و «پلیمرهای متحرک فعال»^۲. پلیمرهای حافظه‌دار به عنوان یکی از اعضای مهم پلیمرهای تحریک‌پذیر می‌توانند شکل اولیه (دائمی) خود را براساس یک تحریک خارجی بازیابی کنند.^[۴-۵] تعداد بسیاری مقالات طبقه‌بندی شده درمورد انواع مختلف پلیمرهای حافظه‌دار حساس به تحریک حرارتی منتشر شده است.^[۶-۸] از زمان پیدایش اولین پلیمر حافظه‌دار یعنی پلی‌نوربورزن^۳ از داده‌زیادی پلیمر حافظه‌دار با ساختارهای متفاوت در آزمایشگاه‌ها ساخته شده است. دو جزء مورد نیاز برای وجود خاصیت حافظه‌داری عبارت‌اند از یک شبکه‌ی پایدار و یک تبدیل معکوس‌پذیر در پلیمر شبکه‌ی پایدار تعیین‌کننده شکل اولیه (دائم) در یک پلیمر حافظه‌دار است که ممکن است براساس پیچیدگی مولکول‌ها^۴، فاز کریستالی یا در هم فروبری شبكه ایجاد شده باشد.^[۹-۱۱] قفل‌های موجود در شبکه، تبدیل معکوس‌پذیر را به وجود

* نویسنده مسئول
تاریخ: دریافت ۲۶ اکتبر ۱۳۹۴، اصلاحیه ۱، پذیرش ۱ اکتبر ۱۳۹۵.

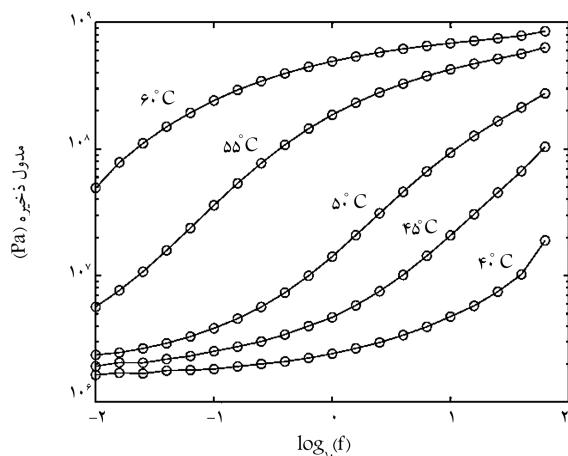
^۱ از سوی دیگر برای مدل سازی و بررسی توصیف رفتار پلیمر حافظه‌دار باعث شده است تعداد زیادی از محققین، مطالعات بسیاری در این زمینه انجام دهنده‌اند.^[۱۲-۲۲]

برای استخراج مدل ویسکوالاستیک باید ماده را در دستگاه آنالیز مکانیکی پویا^{۱۲} مورد آزمایش قرار داد. ابتدا محدوده دمای انتقال شیشه‌بی ماده را با آزمایش نمونه طی فرایند رفت و برگشتی^{۱۳} که دما در آن با نزد $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تغییر می‌کند و کرنش اعمالی $2^{\circ}/2^{\circ}$ درصد و بسامد ۱ هرتز باید برآورده کرد. طبق آزمایشات انجام شده^{۱۴} محدوده دمای انتقال شیشه‌بی برای پلیمر حافظه دار اپوکسی بین 38°C الی 60°C تخمین زده شده است.

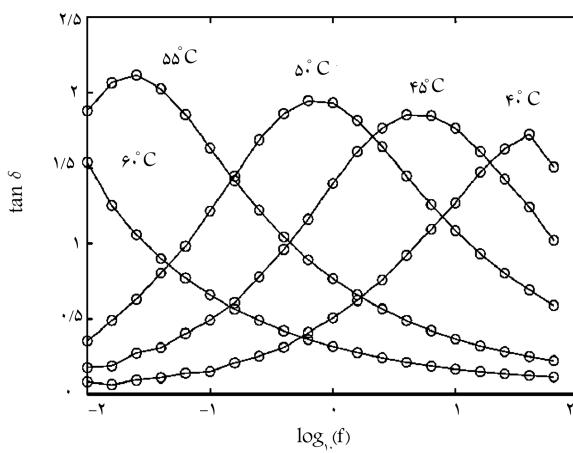
پس از مشخص شدن محدوده دمای انتقال شیشه‌بی، نمونه‌ی از ماده باید تحت فرایند رفت و برگشت دینامیکی با کرشن $2^{\circ}/2^{\circ}$ درصد و محدوده فرکانسی $1^{\circ}/1^{\circ}$ هرتز قرار گیرد تا بتوان خواص ویسکوالاستیک متغیر با دما و زمان را استخراج کرد. در این فرایند دما با گام‌های 5°C از 40°C الی 60°C افزایش می‌یابد به طوری که در هر دما، فرایند رفت و برگشتی با مشخصات گفته شده به طور کامل انجام می‌شود و سپس دمای نمونه به میزان 5°C افزایش یافته و دوباره این فرایند انجام می‌گیرد.

نمودارهای شکل ۱ نشان‌دهنده تأثیر حاصل از این آزمایش هاست.^[۲۴] از این نمودارها می‌توان خواص ویسکوالاستیک وابسته به دما و زمان ماده را استخراج کرد.

برای استخراج خواص ویسکوالاستیک وابسته به دما و زمان باید ابتدا از نمودارهای شکل ۱ یک منحنی مرجع^{۱۵} ساخت. این منحنی مرجع را با انتقال در راستای افقی



الف) تغییرات مدول ذخیره در دمای مختلف بر حسب لگاریتم فرکانس؛



ب) تغییرات $\tan \delta$ در دمای مختلف بر حسب لگاریتم فرکانس.^[۲۳]

شکل ۱. خواص وابسته به فرکانس و دمای پلیمر حافظه دار.

برخی از این مطالعات جدید، اثرات نانوذرات بر خواص مکانیکی^[۲۵] حرارتی^[۲۶] و الکتریکی نانوکامپوزیت بررسی شده است.

در این مطالعه با استفاده از یک مدل ویسکوالاستیک برای توصیف رفتار غیرخطی پلیمر حافظه دار استفاده شده است. برای شبیه‌سازی به کمک اجزاء محدود غیرخطی، ابتدا اندازه‌ی مناسب برای جزء نماینده‌ی حجمی^۷ انتخاب شده است. بدین منظور، تعدادی اجزاء نماینده‌ی حجمی نانوکامپوزیت با اندازه‌های متفاوت تولید و تحت بارگذاری کششی شبیه‌سازی شده است تا بتوان با توجه به اختلاف بین تنشی، اندازه‌ی مناسب جزء نماینده‌ی حجمی را به دست آورد. بعد از انتخاب اندازه‌ی مناسب، اثرات درصد حجمی و نسبت منظری نانوصفحات گرافن بر مدول کشسانی مؤثر و عملکرد ماده بررسی شده است. گفتنی است نویسنده‌گان این نوشتار در تحقیقی مشابه، همین پدیده را به کمک مدل مرجع در دامنه‌ی تغییر شکل‌های کوچک^[۲۷] منتشر کرده‌اند.

۲. معادلات حاکم بر مدل توصیف کننده رفتار ماده

در حالت کلی معادله‌ی ساختاری یک ماده‌ی ویسکوالاستیک را می‌توان چنین نشان داد:^[۲۸]

$$\sum_{k=0}^n p_k \frac{d^k \sigma}{dt^k} = \sum_{k=0}^m q_k \frac{d^k \varepsilon}{dt^k} \quad (1)$$

که در آن m و n اعداد صحیحی هستند که بسته به مدل انتخاب شده می‌توانند متفاوت باشند. عبارت‌های p_k و q_k نیز ضرایب معادله‌ی دیفرانسیل ساختاری ماده هستند. حال اگر یک کرشن نوسانی با بسامد ω ، به شکل معادله‌ی ۲ به ماده اعمال کنیم:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}, \quad (2)$$

با جایگذاری معادله‌ی ۲ در معادله‌ی دیفرانسیل ساختاری ماده (معادله‌ی ۱) و حل آن می‌توان به پاسخ تنشی ماده دست یافت:

$$\sigma(t) = \sigma^* e^{i\omega t}, \quad (3)$$

در معادله‌ی ۳ عبارت σ^* را می‌توان تجزیه کرد به:

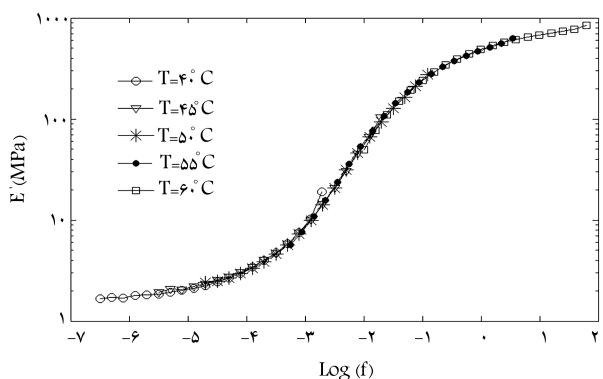
$$\sigma^* = \varepsilon_0 E^*(i\omega), \quad (4)$$

که در آن ε_0 دامنه‌ی کرنش اعمال شده است. عبارت $E^*(i\omega)$ نیز مدول مختلط^۸ نامیده می‌شود که خود دارای دو قسمت حقیقی و موهومی است:

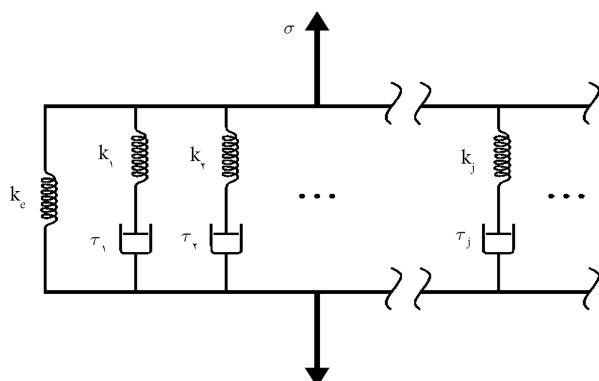
$$E^*(i\omega) = E'(i\omega) + iE''(i\omega), \quad (5)$$

(ω) به عنوان مدول ذخیره^۹، و (ω) به عنوان مدول اتلاف^{۱۰} شناخته می‌شود. مدول اتلاف را می‌توان نماینده‌ی انرژی تلف شده توسط ماده در یک چرخه بارگذاری، و از این منظر شبیه به مدول کشسان دانست. زاویه‌ی موجود بین مدول ذخیره و مدول اتلاف را زاویه‌ی اتلاف^{۱۱} می‌نامند. زاویه‌ی اتلاف را با پارامتر δ نشان می‌دهند و برحسب تعریف:

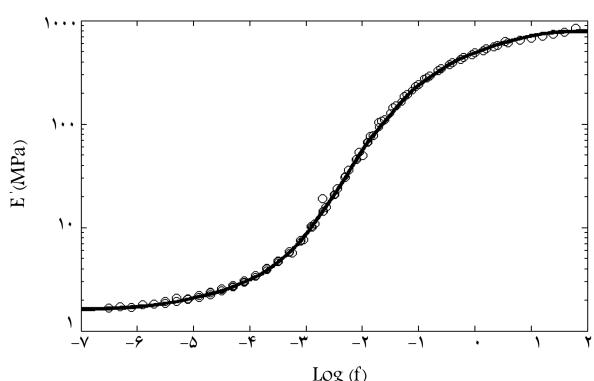
$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}. \quad (6)$$



شکل ۲. منحنی مرجع حاصل انتقال منحنی‌های مدول ذخیره در دماهای مختلف به دمای مرجع.^[۲۳]



شکل ۳. نمایی شماتیک از مدل ماکسول عمومیت‌یافته.^[۲۵]



شکل ۴. نمودار منحنی مرجع نیت شده (خط ممتدا) و داده‌های آزمایشگاهی مرجع (داده‌های تو خالی).

در کنار مدل ماکسول، باید خواص کشسانی یا فراکسیسانی (هاپرالاستیک) ماده و نیز ضرباب انسیاط حرارتی آن در اختیار باشد. با فرض مستقل بودن مدول حجمی نسبت به دما، مقدار این مدول برابر با 1130 MPa در نظر گرفته شده است. همچنین ضرباب پواسون در حالت شیشه‌بی برابر $1/4$ و در حالت لاستیکی برابر $1/5$ در نظر گرفته شده است. ضرباب انسیاط حرارتی ماده به دمای لحظه‌ی ماده وابسته است. از این رو در این تحقیق، از ضرباب انسیاط حرارتی ماده تحت بارگذاری حرارتی با نزد تغییر دمای $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[۲۳] استفاده می‌شود. این ضرباب که برای ۱۲ دمای مختلف گزارش شده در جدول ۱ ثبت شده است.

منحنی‌های مربوط به تغییرات مدول ذخیره برسحسب لگاریتم بسامد می‌توان ایجاد کرد. قابل توجه است که هنگام انتقال افقی منحنی‌ها «مقدار انتقال» پارامتر مهندسی است. این پارامتر باید با دمای مربوط به منحنی اولیه و دمای مربوط به منحنی مرجع در رابطه‌ی معروف ویلیام - لندل - فری که برای اولین بار در سال ۱۹۹۵ معرفی شد^[۲۷] (رابطه‌ی ۷) صدق کند:

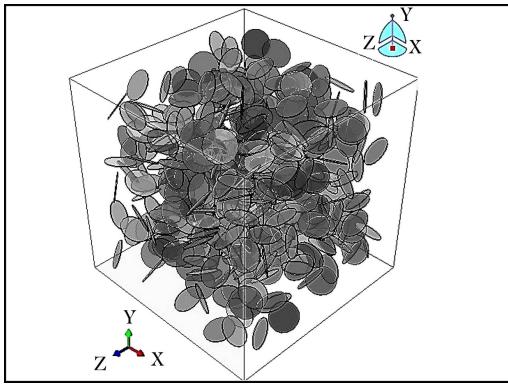
$$\frac{1}{\log_{10}(a_T)} = \frac{-1}{C_1} - \frac{C_2}{C_1} \frac{1}{T - T_{ref}}, \quad (7)$$

که در آن a_T مقدار ضریب انتقالی است که باید منحنی مدول ذخیره در دمای T را در آن ضرب کرد تا به منحنی مدول ذخیره در دمای مرجع T_{ref} رسید. همچنین عبارت‌های C_1 و C_2 کمیت‌های ثابتی هستند که مقدارشان را با استفاده از داده‌ی آزمایشگاهی می‌توان حساب کرد. به عنوان مثال با فرض این که مقدار T_{ref} برابر 60°C باشد می‌توان ضریب انتقال a_T که برای انتقال دو منحنی در دمای 55°C و 50°C است را با استفاده از حرکت نمودارها به سمت چپ به دست آورد. با مشخص شدن دو مقدار a_T برای دمای‌های اولیه‌ی 55°C و 50°C می‌توان ثابت‌های C_1 و C_2 را با حل دستگاه دو معادله - دومجهول خطی به دست آورد. در این حالت مقدار C_1 برابر با $6/9$ و مقدار C_2 برابر با $87/9$ به دست خواهد آمد. در شکل ۲ نمودار منحنی مرجع را نشان می‌دهد که از انتقال منحنی‌های مدول ذخیره در دمای‌های مختلف به مرجع به دست آمده است. برای توصیف رفتار پلیمر حافظه‌دار از مدل ماکسول عمومیت یافته^[۱۵] استفاده شده است (شکل ۳). چنان که مشاهده می‌شود این مدل از یک سری شاخه‌ها به صورت موازی به هم متصل‌اند تشکیل شده است. هر یک از این شاخه‌ها خود از یک فنر و یک دمپر که به صورت متوالی در کنار هم قرار گرفته‌اند تشکیل شده است. گفتنی است که در این مدل تعداد شاخه‌ها می‌تواند هر عدد صحیح مثبت باشد. هرچه تعداد این شاخه‌ها بیشتر باشد مدل در توصیف رفتارهای پیچیده‌تر توانمندتر می‌شود.

باید توجه داشت که در اولین شاخه، مقدار دمپر صفر در نظر گرفته می‌شود تا این شاخه بتواند به تنهایی رفتار ماده را در زمان بی‌نهایت به صورت جامد توصیف کند. اگر این شاخه حذف شود (یعنی مقدار سفتی فنر τ_h برابر با صفر در نظر گرفته شود) مدل کلی در زمان بی‌نهایت رفتاری سیال‌گونه از خود نشان خواهد داد. مدول ذخیره‌ی این مدل را می‌توان به طور عام چنین بیان کرد:

$$G' = G_e + \sum_{i=1}^n G_i \frac{(2\pi f \tau_i)^2}{1 + (2\pi f \tau_i)^2}, \quad (8)$$

که در آن f بسامد و G_e همان مقدار سفتی برشی نهایی است و برابر $1/6$ در نظر گرفته شده است. G_i ‌ها سفتی‌های برشی در زمان‌های استراحت τ_i مربوطه‌اند. برای به دست آوردن مدل ویکوالاستیک کافی است معادله ۸ با تعداد مشخص جمله (که در این مطالعه ۲۰ جمله در نظر گرفته شده است) را بر منحنی مرجع شکل ۲ خواند و ثابت‌های مدل را به دست آورد. بدین منظور ابتدا زمان‌های استراحت را به صورت یکنواخت روی محور لگاریتمی بسامد انتخاب می‌کنیم. سپس با استفاده از نرم‌افزارهای موجود برای بهینه‌سازی، می‌توان سفتی‌های برشی مجھول را به دست آورد. در شکل ۴ نمودار منحنی فیت شده به کمک نرم‌افزار MATLAB روی داده‌های آزمایشگاهی ترسیم شده که نشان‌دهنده‌ی دقت مناسب منحنی به دست آمده در دنبال کردن داده‌های آزمایشگاهی است.



شکل ۵. نمونه‌بی از یک مدل جزء نماینده‌ی حجم.

جدول ۲. ثابت‌های ماتریس سفتی نانوصفحات گرافن، گزارش شده توسط بلکسلی.^[۳۸]

C_{66}	C_{44}	C_{22}	C_{12}	C_{11}	ثابت‌های کشسان نانوذرات (GPa)
۴۴۰	۴	۳۶,۵	۱۵	۱۸۰	$10^{6.0}$

گرفته شده‌اند. این ذرات به علت ساختار لایه‌لایه‌یی که دارند دارای خواص مکانیکی متفاوت در راستای محوری و شعاعی هستند. در سال ۱۹۷۰ با استفاده از آزمایشات فراصوت و استاتیکی، ثابت‌ها و خواص مکانیکی نانوصفحات گرافن تخمین زده شد.^[۳۸] در نوشتار حاضر از این ثابت‌ها که در جدول ۲ آورده شده‌اند، استفاده شده است.

اندازه جزء نماینده‌ی حجم را باید به عنوان پارامتری مهم در مدل‌سازی در نظر گرفت. اگر اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم کوچک باشد، نمی‌تواند نماینده‌ی مناسبی برای مدل باشد و نتایجی که از این طریق به دست می‌آید واقعی نیست. اگر اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم بیش از حد بزرگ انتخاب شود نیز هزینه و زمان محاسبات را بالا می‌برد. لذا در انتخاب اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم باید به این دو مورد توجه داشت.

در این تحقیق، اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم به گونه‌ی انتخاب شده که جواب‌های به دست آمده دارای بیشینه ۴٪ خطأ باشد. برای این کار چندین جزء نماینده‌ی حجم در اندازه‌های مختلف ولی با نانوذراتی با نسبت حجمی و ضریب منظری برابر تحت بارگذاری کششی قرار گرفتند. گفتنی است که نانوصفحات گرافن به صورت تصادفی پراکنده و جهت‌دهی شده‌اند به طوری که رفتار کامپوزیت کماکان همسان‌گرد باقی بماند. همچنین در تمامی این جزء‌ها از ۱ درصد حجمی نانوصفحات گرافن با ضریب منظری ۲۰ استفاده شده است. به تمامی این جزء‌ها، کرنشی برابر با ۱۵ درصد اعمال شده و بعد از بارگذاری تنش مؤثر (نیروی عکس العمل) نسبت به سطح مقطع اولیه محاسبه شده و مدل کشسان مؤثر ماده استخراج شده است. به علت تفاوت در اندازه‌ی جزء‌ها نتایج استخراج شده برای مدل کشسان مؤثر انکدی با هم تفاوت دارد (شکل ۶). در شکل ۶، مدل کشسان کامپوزیت و E_m بستر پلیمری حافظه‌دار است. چنان که مشاهده می‌شود با افزایش اندازه جزء نماینده‌ی حجم و قاعده‌تاً افزایش تعداد نانوذرات، نتایج مدل کشسان استخراج شده به جواب نهایی همگرا شده است. پیش‌تر گفته شد که به علت بالا رفتن هزینه و زمان محاسبات براز افزایش اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم، نمی‌توان از المان با اندازه‌های بالا استفاده کرد. به همین دلیل مقدار ۴ درصد بیشینه خطأ نسبت به جواب نهایی در نظر گرفته شده است؛ اندازه‌ی جزء نماینده‌ی حجم برای شبیه‌سازی‌های بعدی نیز به گونه‌ی انتخاب می‌شود که از اندازه‌ی مشخص شده در نمودار شکل ۶ بزرگ‌تر باشد. قابل ذکر

جدول ۱. ضرایب انبساط حرارتی ماده در دمای‌های مختلف.^[۲۳]

دما (°C)	ضریب انبساط	دما (°C)	ضرایب انبساط
$1,3032 \times 10^{-4}$	۵۰	$9,1718 \times 10^{-5}$	۲۰
$1,3899 \times 10^{-4}$	۵۵	$9,5553 \times 10^{-5}$	۲۵
$1,4697 \times 10^{-4}$	۶۰	$9,9354 \times 10^{-5}$	۳۰
$1,5258 \times 10^{-4}$	۶۵	$1,0520 \times 10^{-4}$	۳۵
$1,5652 \times 10^{-4}$	۷۰	$1,1222 \times 10^{-4}$	۴۰
$1,5943 \times 10^{-4}$	۷۵	$1,2083 \times 10^{-4}$	۴۵

۳. مدل‌سازی اجزاء محدود غیرخطی

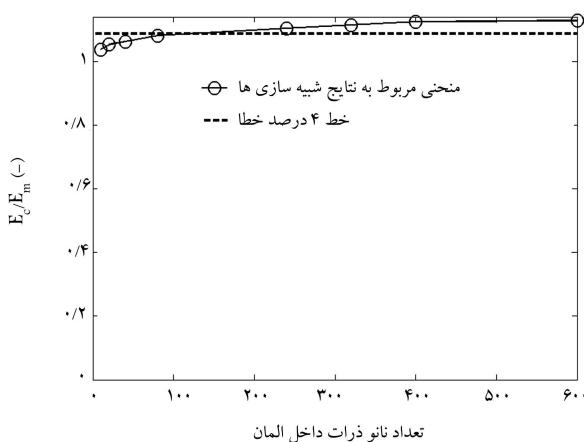
در این قسمت ابتدا نحوه‌ی مدل‌سازی ارائه می‌شود. سپس به بررسی و انتخاب جزء نماینده‌ی حجم مناسب پرداخته شده است و در انتهای مدل‌سازی‌های مربوط به بررسی اثرباره درصد حجمی و نسبت منظری نانوذرات ارائه خواهد شد.

یکی از مقاومتی که امروزه در مکانیک محاسباتی و در مباحث مربوط به مدل‌سازی از اهمیت خاصی برخوردار است مفهوم اجراء نماینده‌ی حجمی است. یک جزء نماینده‌ی حجمی، کمترین حجم ماده‌ی است که شامل سازوکارهای آماری کافی برای توصیف فرایند تغییر شکل باشد. افزایش حجم نباید منجر به تغییر ارزیابی معادلات برای مقادیر میدانی شود.^[۲۴] در مدل‌سازی نانوکامپوزیت‌ها به دلیل وجود تعداد زیادی از ذرات تقویت‌کننده و بالا رفتن حجم محاسبات، امکان مدل‌سازی همه ابعاد مدل وجود ندارد. جزء نماینده‌ی حجم با انتخاب قسمتی از مدل و با فرض این که این جزء به صورت متناوب در کل ماده تکرار می‌شود می‌تواند معروف خواص مکروسکوپیک مدل باشد. جزء نماینده‌ی حجم با توجه به ماهیت مسئله می‌تواند به صورت دو بعدی و سه بعدی تعریف شود. در این تحقیق از یک جزء نماینده‌ی حجم سه بعدی استفاده شده است. از آنجا که فرایند تحلیل در نرم‌افزار اجرا محدود غیرخطی آباکوس^{۱۶} انجام شده، برای ایجاد جزء نماینده‌ی حجم از کدنویسی در فضای برنامه‌نویسی پایتون استفاده شده است. با استفاده از این برنامه می‌توان توزیعی تصادفی از نانوذرات گرافن را با نسبت‌های حجمی دلخواه و نسبت‌های منظری متفاوت ایجاد کرد. نانوصفحات گرافن به صورت دیسکی با شعاع و ضخامت مشخص در نظر گرفته شده است. در نانوصفحات دیسکی نسبت منظری به صورت نسبت قطر به ضخامت تعریف می‌شود. در این برنامه، ابتدا ابعاد جزء نماینده‌ی حجم که مکعبی است مشخص می‌شود. سپس کد مورد نظر، مختصات و اندازه شعاع و ضخامت نانوصفحات گرافن از طریق فایل اطلاعاتی ورودی دریافت کرده و نانوصفحات گرافن را درون مکعب موردنظر تولید می‌کند. در ادامه در کد پایتون حجم نانوصفحات گرافن از درون مکعب به صورت حفره‌هایی برداشته می‌شود و نانوصفحات گرافن نیز حذف می‌شوند. در مرحله‌ی بعد مجدداً نانوصفحات گرافن در مختصات قبلی قرار می‌گیرند. حال با توجه به قرارگرفتن نانوصفحات گرافن درون حفره‌هایی، می‌توان بین نانوصفحات گرافن و پلیمر قید دلخواه را ایجاد کرد. در این مدل‌سازی فرض پیوند ایده‌آل وجود دارد و نانوصفحات گرافن در داخل ماتریس پلیمر ادغام شده است. این قید باعث می‌شود که نانوصفحات گرافن به پلیمر پچسبند و از آن جدا نشوند. در شکل ۵ نمایی از یک نمونه جزء نماینده‌ی حجم ساخته شده نشان داده شده است. نانوصفحات گرافن به صورت دیسک‌های کشسان در نظر

۱. چرخه بازیابی شکل بدون تنش: در این چرخه در مرحله‌ی چهارم هیچ‌گونه قیدی که مانع بازیابی کرنش شود وجود ندارد.
۲. چرخه بازیابی تنش درکرنش ثابت: در این چرخه در مرحله‌ی چهارم قیدی بر جزء نماینده‌ی حجم گذاشته می‌شود که از بازیابی کرنش در مدل جلوگیری می‌کند.

۴. نتایج و بحث

در این قسمت نتایج شبیه‌سازی نانوکامپوزیت پلیمر حافظه‌دار/نانوصفحات گرافن، حاصل از حل دینامیکی صریح برای مدل ویسکوالاستیک (معرفی شده در قسمت ۲)، ارائه شده است. در ادامه، ابتدا نتایج مدل ویسکوالاستیک برای پلیمر حافظه‌دار خالص، و مقایسه‌ی آن با داده‌های تجربی بررسی شده است. سپس نتایج به دست آمده برای نانوکامپوزیت در چرخه بازیابی شکل بدون تنش ثابت ارائه و بررسی می‌شود. در ادامه، نتایج چرخه بازیابی تنش درکرنش ثابت نیز ارائه می‌شود و نتایج حاصله مورد بحث و نتیجه‌گیری قرار می‌گیرد.



شکل ۶. نتایج مدول کشسان مؤثر استخراج شده از شبیه‌سازی اجزاء نماینده‌ی حجم با اندازه‌های متفاوت (محور عمودی نسبت مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیت به مدول کشسان پلیمر حافظه‌دار است).

است که برای هر نمونه، نسبت حجمی و ضریب منظری یکسان انتخاب شده است. همچنین فرض بر آن است که نانوصفحات با ماتریس پیوند ایده‌آل داشته باشدند. پیوند ایده‌آل در این تحقیق پیوندی است که جدایش در آن صورت نمی‌گیرد. بررسی اثرات جدایش، تخریب و همچنین نیروهای بین مولکولی در حوزه‌ی مطالعات انجام گرفته در این پژوهش انجام نشده است. ولی می‌توان به عنوان یک کار جدید این اثر را نیز لحاظ کرد. در تحقیقی دیگر،^[۲۴] این اثر البته با یک مدل ساختاری متفاوت برای پلیمر حافظه‌دار در نظر گرفته شده است. اگر جواب‌های دقیق‌تر و درصد خطای کمتر مد نظر باشد هزینه‌ی محاسبات به شکل قابل توجهی بالا خواهد رفت. لذا در این تحقیق به ۴ درصد بسته شده است.

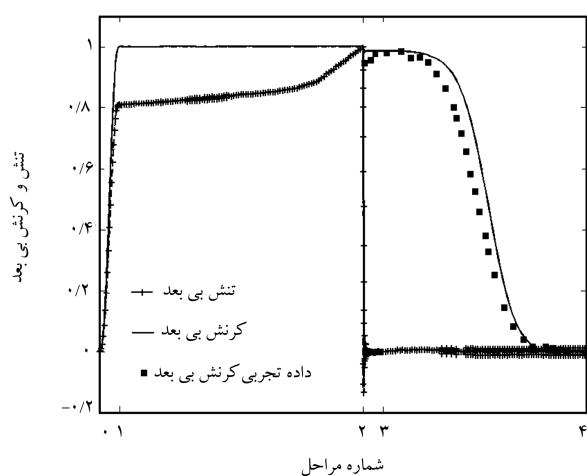
برای شبیه‌سازی چرخه بازیابی شکل بدون تنش، و چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت، چهار مرحله حل دینامیکی تعریف شده است:

(الف) بارگذاری. در این مرحله کرنش کششی ۲۰ درصد به جزء نماینده‌ی حجم اعمال می‌شود، در حالی که دمای ماده بالاتر از محدوده‌ی دمای انتقال شبیه‌یی است و تمام ماده در فاز فعال یا لاستیکی قرار دارد. این کرنش اعمالی به صورتی به مدل اعمال می‌شود که در ابتدا و انتهای این مرحله، نیز کرنش اعمالی صفر باشد.

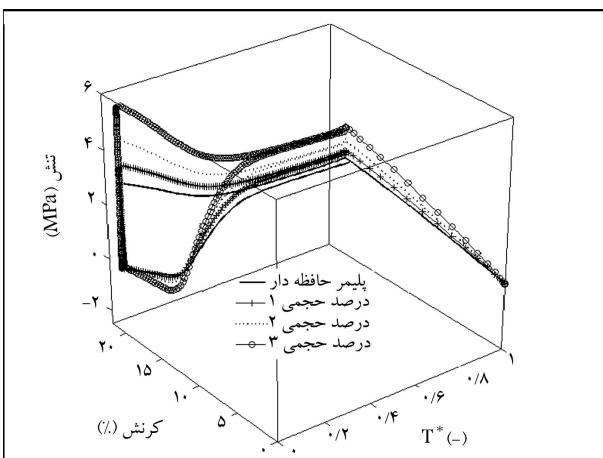
(ب) سرد کردن. در این مرحله ابتدا جایه‌جایی و کرنش جزء نماینده‌ی حجم مقید می‌شود تا امکان غیر درکرنش وجود نداشته باشد. سپس دمای مدل به صورت خطی و با نزد $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از دمای بالا تا دمایی کمتر از محدوده‌ی دمای انتقال شبیه‌یی کاهش می‌یابد.

(ج) باربرداری. بعد از این که دمای ماده تا دمایی زیر محدوده‌ی دمای انتقال شبیه‌یی کاهش یافت، قیود مکانیکی از روی جزء نماینده‌ی حجم برداشته می‌شود. با برداشته شدن این قیود، مدل کرنش اعمال شده را تا حد ناچیزی بازیابی می‌کند. این مقدار ناچیز ناشی از برگشت فنری کشسان ماده است.

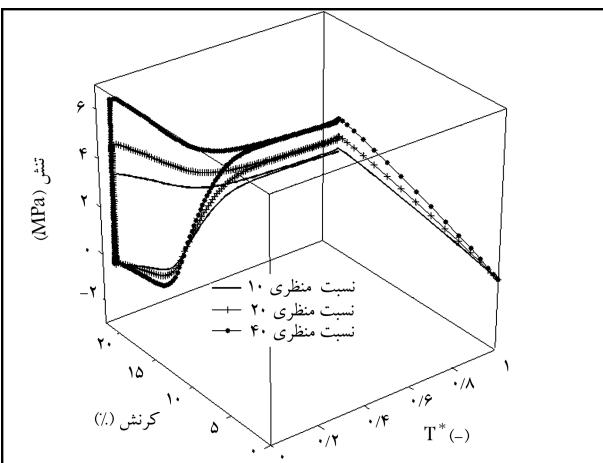
(د) گرم کردن. پس از باربرداری از روی جزء و آزادشدن تنش در آن، مدل به صورت خطی و با نزد $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ گرم می‌شود تا دمای آن از دمایی پایین تراز محدوده‌ی دمای انتقال شبیه‌یی به دمایی بالاتر از این محدوده برسد. در این مرحله بسته به نوع چرخه ترمومکانیکی مورد نظر، قیودی بر جزء در حال گرم شدن گذاشته می‌شود:



شکل ۷. نمودار تغییرات تنش بی‌بعد شده و همچنین کرنش بی‌بعد شده برای چرخه بازیابی شکل بدون تنش.^[۲۳]



شکل ۱۰. نمودار تنش - کرنش - دما برای چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت برای کامپوزیت‌هایی با درصد حجمی نانوذرات متفاوت و نسبت منظری ۱۵.

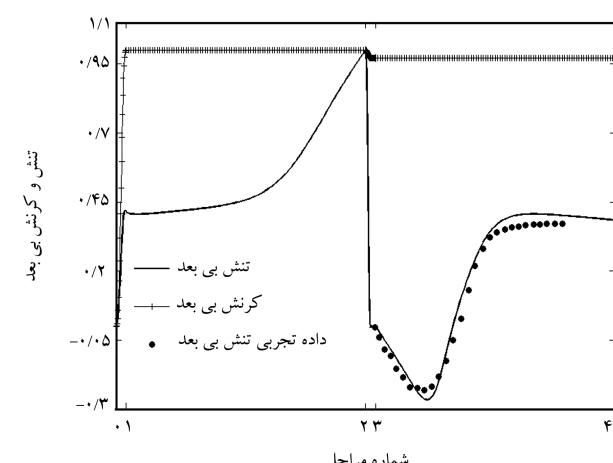


شکل ۱۱. نمودار تنش - کرنش - دما برای چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت برای کامپوزیت‌هایی با درصد حجمی نانوذرات ۱ و نسبت منظری ۱۰، ۲۰ و ۴۰ نانوذرات.

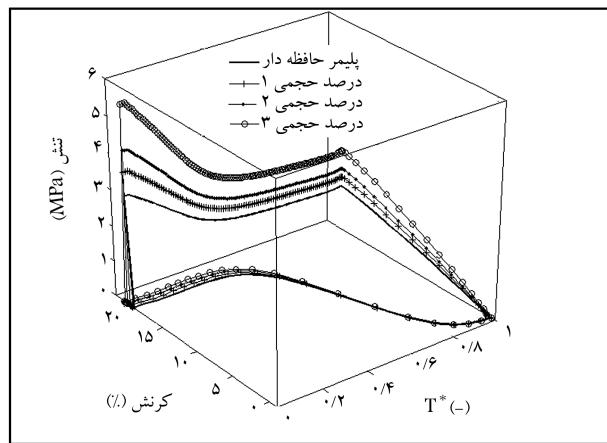
تنش کشسان تولید شده در مرحله دوم است. هرچه درصد حجمی نانوذرات بیشتر باشد تنش کشسان و مطابق آن مدل مؤثر کشسان ماده افزایش یافته است. نتایج مربوط به چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت کامپوزیت با درنظر گرفتن درصد حجمی متفاوت و نسبت منظری متفاوت به ترتیب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ ارائه شده است. در شکل ۱۰ که مربوط به بررسی تأثیر درصد حجمی است نمودار تنش - کرنش - دما برای کامپوزیت‌های با صفر، یک، دو و سه درصد حجمی از نانوذرات ارائه شده است. دما با توجه به دمای بالا (65°C) و دمای پایین (25°C) بی بعد شده است.

چنان که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد حجمی نانوذرات، هم تنش کشسان ماده و هم تنش بازتولید شده آن افزایش می‌یابد. در شکل ۱۱ نتایج بررسی اثر نسبت منظری برای نانوکامپوزیت با درصد حجمی ۱ آورده شده و نمودار تنش - کرنش - دما برای کامپوزیت‌هایی با نسبت منظری نانوذرات ۱۰، ۲۰ و ۴۰ ارائه شده است. در جدول ۳ نیز درصد افزایش سفتی کامپوزیت نسبت به پلیمر پایه با تغییر نسبت منظری و درصد حجمی ذرات گزارش شده است.

همانطور که در نمودار شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت منظری



شکل ۸. نمودار تغییرات تنش بی بعد شده و همچنین کرنش بی بعد شده برای چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت. [۲۲]



شکل ۹. نتایج چرخه بازیابی شکل بدون تنش برای کامپوزیت‌هایی با درصد حجمی نانوذرات مختلف و نسبت منظری ۱۰.

نیز نتایج بسیار مطلوبی گزارش شده است. در انتهای مرحله دوم و پس از باربرداری تنش موجود در جزء صفر می‌شود و سپس در مرحله چهارم با افزایش دما ابتدا تنش کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد و به سمت مقدار مشخص میل می‌کند. کاهش اولیه‌ی تنش ناشی از ایجاد تنش حرارتی درون ماده است، ولی با ادامه‌ی روند گرم کردن ترم تنش بازیابی شده بر تنش حرارتی غلبه می‌کند و در نهایت نمودار تنش به مقداری مشتبث (تنش کششی) میل می‌کند. در این نتایج نیز مدل این قابلیت را دارد که به خوبی داده‌های تجربی را دنبال کند.

۲.۴. پیش‌بینی اثرات افزایش ذرات نانو بر رفتار مکانیکی کامپوزیت
بعد از حصول اطمینان از صحیح و دقیق مدل، نتایج شبیه‌سازی‌های مربوط به نانوکامپوزیت ارائه می‌شود. در شکل ۹ نمودار چرخه ترمودینامیکی بازیابی شکل برای کامپوزیت‌هایی با درصد‌های حجمی متفاوت نشان داده شده است. در این نمودار دما با درنظر گرفتن دمای بالا (65°C) و دمای پایین (25°C)، بی بعد شده است. تنش بر حسب مکاپاسکال و کرنش نیز بر حسب درصد گزارش شده است. چنان که مشاهده می‌شود تمامی نانوکامپوزیت‌ها، صرف نظر از مقدار نانوذرات توانسته‌اند شکل اولیه‌ی خود را بازیابی کنند. تفاوت عمدی بین این نتایج در درصد‌های مختلف،

که دارای ۲۰ جزء ویسکوالاستیک ماسکول است. با ترکیب مدل استخراج شده و خواص هایپرالاستیک و خواص حرارتی ماده یک مدل جامع و مناسب برای توصیف رفتار پلیمر حافظه‌دار تحت چرخه‌های ترمودینامیکی با تغییر شکل‌های بزرگ به دست آمده است. با بررسی نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی‌ها می‌توان نتایج را چنین دسته‌بندی کرد:

- با افزایش درصد حجمی نانوذرات، مدول کشسان مؤثر کامپوزیت افزایش می‌یابد. هرچه مقدار نانوذرات در نانوکامپوزیت بیشتر باشد ماده در مقابل تغییر شکل مقاومت بیشتری از خود شمان می‌دهد. با توجه به نتایج افزودن ۲ درصد نانوصفحات گرافن با نسبت منظری ۱۰ می‌تواند مدول کشسان مؤثر ماده را تا بیش از ۴۰ درصد افزایش دهد.
- هرچه درصد حجمی نانوذرات بیشتر باشد تنش بازیابی شده توسط کامپوزیت افزایش می‌یابد. براین اساس، نانوکامپوزیت حاوی تنها ۳ درصد نانوصفحات گرافن با نسبت منظری ۲۰ می‌تواند تا ۱۵۰ درصد تنش بیشتری بازیابی کند.
- افزایش نسبت منظری نانوذرات و افزایش مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیت. افزایش نسبت منظری نانوصفحات گرافن باعث می‌شود سطح مؤثر تماس بین ذرات و پلیمر پایه افزایش یابد و در نتیجه با توجه به تماس ایده‌آل بین نانوذرات و پلیمر پایه مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. به عنوان نمونه و با توجه به نتایج، مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیتی حاوی ۲ درصد نانوذره با نسبت منظری ۴۰، حدود ۱۵۰ درصد بیشتر از مدول کشسان مؤثر نانوکامپوزیتی حاوی مقدار مشابه نانوذره ولی با نسبت منظری ۱۰، افزایش خواهد یافت.
- در صورتی که نسبت منظری نانوذرات کاهش یابد، تنش بازیابی شده توسط کامپوزیت در چرخه بازیابی تنش در کرنش ثابت نیز کاهش می‌یابد.
- افزودن تا ۳ درصد نانوصفحات گرافن به پلیمر حافظه‌دار تأثیر منفی بر روی عملکرد بازیابی شکل ماده نمی‌گذارد.

جدول ۳. درصد افزایش سفتی کامپوزیت نسبت به پلیمر پایه.

درصد حجمی	نسبت منظری		
	۴۰	۲۰	۱۰
۱۰۹/۲۱	۴۸/۷۶	۲۱/۷۳	۱
—	—	۳۸/۹۴	۲
—	—	۷۸/۳۷	۳

نانوذرات، هم تنش کشسان و هم تنش بازیابی شده‌ی نانوکامپوزیت افزایش یافته است. این مسئله را می‌توان چنین توجیه کرد که با افزایش نسبت منظری نانوذرات، سطح مؤثر یا سطح تماس بین نانوذرات و پلیمر حافظه‌دار افزایش می‌یابد. چون بین نانوذرات و پلیمر پایه تماس ایده‌آل در نظر گرفته شده، افزایش سطح تماس می‌تواند به شدت سفتی کامپوزیت را افزایش دهد.

۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از روش اجراء محدود غیرخطی به بررسی اثرات درصد حجمی و نسبت منظری نانوصفحات گرافن بر مدول مؤثر کشسان و کارایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌دار/نانوصفحات گرافن پرداخته شده است. کاربرد اساسی این تحقیق در پیش‌بینی رفتار نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌دار است. از آنجا که این پلیمرها سفتی چندان زیادی ندارند، کاربردهای عملیاتی آنها در حالت خالص محدود است و باید به‌کمک ترکیب با سایر مواد، بهویژه ذرات نانو سفتی آنها را افزایش داد. در این راستا، برای توصیف رفتار غیرخطی پلیمر حافظه‌دار از یک مدل ویسکوالاستیک استفاده شده است. در این مدل، پارامترها و ضرایب مستقیماً از داده‌های آزمایشگاهی استخراج شده است. این مدل براساس مدل عمومیت یافته‌ی ماسکول تعریف شده

پابنوشت‌ها

1. stimuli-responsive materials
2. stimuli-sensitive polymers
3. actively moving polymers
4. Polynorbornene
5. molecule entanglement
6. Diani
7. RVE
8. complex modulus
9. storage modulus
10. lost modulus
11. lost angle
12. dynamic mechanical analysis (DMA)
13. sweep
14. master curve
15. generalized Maxwell model
16. ABAQUS/CAE

منابع (References)

1. Roy, D., Cambre, J.N. and Sumerlin, B.S. "Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials", *Progress in Polymer Science*, **35**(1-2), pp. 278-301 (2010).
2. Rapoport, N. "Physical stimuli-responsive polymeric micelles for anti-cancer drug delivery", *Progress in Polymer Science*, **32**(8-9), pp. 962-990 (2007).
3. Schmaljohann, D. "Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**(15), pp. 1655-1670 (2006).
4. Leng, J., Lu, H., Liu, Y., Huang, W.M. and Du, S. "Shape-memory polymers—a class of novel smart materials", *MRS Bulletin*, **34**(11), pp. 848-855 (2009).
5. Yang, B. Huang, W.M. Li, C. and Li, L. "Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer", *Polymer*, **47**(4), pp. 1348-1356 (2006).

6. Behl, M., Razzaq, M.Y. and Lendlein, A. "Multifunctional shape-memory polymers", *Advanced Materials*, **22**(31), pp. 3388-3410 (2010).
7. Behl, M., Zottmann, J. and Lendlein, A. "Shape-memory polymers and shape-changing polymers", *Shape-Memory Polymers, Advances in Polymer Science* A. Lendlein, ed., Springer Berlin Heidelberg, **226**, pp. 1-40 (2010).
8. Mather, P.T., Luo, X. and Rousseau, I.A. "Shape memory polymer research", *Annual Review of Materials Research*, **39**(1), pp. 445-471 (2009).
9. Lendlein, A. and Behl, M. "Shape-memory polymers for biomedical applications", *Advances in Science and Technology*, **54**, pp. 96-102 (2008).
10. Ratna, D. and Karger-Kocsis, J. "Recent advances in shape memory polymers and composites: A review", *Journal of Materials Science*, **43**(1), pp. 254-269 (2008).
11. Zhang, S., Yu, Z., Govender, T., Luo, H. and Li, B. "A novel supramolecular shape memory material based on partial α -CD-PEG inclusion complex", *Polymer*, **49**(15), pp. 3205-3210 (2008).
12. Victor, A.B., Varyukhin, V.N. and Yurii, V.V. "The shape memory effect in polymers", *Russian Chemical Reviews*, **74**(3), pp. 265-283 (2005).
13. Ji, F.L., Hu, J.L., Li, T.C. and Wong, Y.W. "Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. Part I: With crystalline reversible phase", *Polymer*, **48**(17), pp. 5133-5145 (2007).
14. Rezanejad, S. and Kokabi, M. "Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene/clay nanocomposites", *European Polymer Journal*, **43**(7), pp. 2856-2865 (2007).
15. Shojaei, A. and Li, G. "Viscoplasticity analysis of semicrystalline polymers: A multiscale approach within micromechanics framework", *International Journal of Plasticity*, **42**(0), pp. 31-49 (2013).
16. Mondal, S. and Hu, J.L. "Studies of shape memory property on thermoplastic segmented polyurethanes: Influence of PEG 3400", *Journal of Elastomers and Plastics*, **39**(1), pp. 81-91, (1 January 2007).
17. Khonakdar, H.A., Jafari, S.H., Rasouli, S., Morshedian, J. and Abedini, H. "Investigation and modeling of temperature dependence recovery behavior of shape-memory crosslinked polyethylene", *Macromolecular Theory and Simulations*, **16**(1), pp. 43-52 (2007).
18. Gunes, I.S., Cao, F. and Jana, S.C. "Evaluation of nanoparticulate fillers for development of shape memory polyurethane nanocomposites", *Polymer*, **49**(9), pp. 2223-2234 (2008).
19. Rousseau, I.A. and Mather, P.T. "Shape memory effect exhibited by smectic-C liquid crystalline elastomers", *Journal of the American Chemical Society*, **125**(50), pp. 15300-15301 (2003).
20. Hornbogen, E. "Comparison of shape memory metals and polymers", *Advanced Engineering Materials*, **8**(1-2), pp. 101-106 (2006).
21. Bellouard, Y. "Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective", *Materials Science and Engineering: A*, **481-482**(0), pp. 582-589 (2008).
22. Liu, Y., Gall, K., Dunn, M.L., Greenberg, A.R. and Diani, J. "Thermomechanics of shape memory polymers: Uniaxial experiments and constitutive modeling", *International Journal of Plasticity*, **22**(2), pp. 279-313 (2006).
23. Diani, J., Gilormini, P., Frédy, C. and Rousseau, I. "Predicting thermal shape memory of crosslinked polymer networks from linear viscoelasticity", *International Journal of Solids and Structures*, **49**(5), pp. 793-799 (2012).
24. Baghani, M. "Analytical study on torsion of shape-memory-polymer prismatic bars with rectangular cross-sections", *International Journal of Engineering Science*, **76**, pp. 1-11 (Mar. 2014).
25. Baghani, M., Naghdabadi, R. and Arghavani, J. "A semi-analytical study on helical springs made of shape memory polymer", *Smart Materials and Structures*, **21**(4), pp. 045014 (2012).
26. Baghani, M., Naghdabadi, R. and Arghavani, J. "A large deformation framework for shape memory polymers: Constitutive modeling and finite element implementation", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **24**(1), pp. 21-32 (2012).
27. Baghani, M., Naghdabadi, R., Arghavani, J. and Sohrabpour, S. "A thermodynamically-consistent 3D constitutive model for shape memory polymers", *International Journal of Plasticity*, **35**, pp. 13-30 (Aug 2012).
28. Baghani, M., Naghdabadi, R., Arghavani, J. and Sohrabpour, S. "A constitutive model for shape memory polymers with application to torsion of prismatic bars", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **23**(2), pp. 107-116 (2012).
29. Baniassadi, M., Laachachi, A., Hassouna, F., Addiego, F., Muller, R., Garmestani, H., Ahzi, S., Toniazzo, V. and Ruch, D. "Mechanical and thermal behavior of nanoclay based polymer nanocomposites using statistical homogenization approach", *Composites Science and Technology*, **71**(16), pp. 1930-1935 (2011).
30. Baniassadi, M., Laachachi, A., Makradi, A., Belouettar, S., Ruch, D., Muller, R., Garmestani, H., Toniazzo, V. and Ahzi, S. "Statistical continuum theory for the effective conductivity of carbon nanotubes filled polymer composites", *Thermochimica Acta*, **520**(1-2), pp. 33-37 (2011).
31. Baniassadi, M., Mortazavi, B., Hamedani, H.A., Garmestani, H., Ahzi, S., Fathi-Torbaghan, M., Ruch, D. and Khaleel, M. "Three-dimensional reconstruction and homogenization of heterogeneous materials using statistical correlation functions and FEM", *Computational Materials Science*, **51**(1), pp. 372-379 (2012).
32. Hamedani, H.A., Baniassadi, M., Khaleel, M., Sun, X., Ahzi, S., Ruch, D. and Garmestani, H. "Microstructure, property and processing relation in gradient porous cathode of solid oxide fuel cells using statistical continuum mechanics", *Journal of Power Sources*, **196**(15), pp. 6325-6331 (2011).
33. Mortazavi, B., Baniassadi, M., Bardon, J. and Ahzi, S. "Modeling of two-phase random composite materials by finite element, Mori-Tanaka and strong contrast methods", *Composites Part B: Engineering*, **45**(1), pp. 1117-1125 (2013).

34. Taherzadeh, M., Baghani, M., Baniassadi, M., Abrinia, K. and Safdari, M. "Modeling and homogenization of shape memory polymer nanocomposites", *Composites Part B: Engineering*, **91**, pp. 36-43 (2016).
35. Brinson, H.F. and Brinson, L.C., *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*, Springer Science & Business Media (2007).
36. Diani, J. Gilormini, P. and Agbobada, G. "Experimental study and numerical simulation of the vertical bounce of a polymer ball over a wide temperature range", *Journal of Materials Science*, **49**(5), pp. 2154-2163 (2013).
37. Williams, M.L., Landel, R.F. and Ferry, J.D. "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *Journal of the American Chemical Society*, **77**(14), pp. 3701-3707 (1955).
38. Blakslee, O.L. "Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite", *Journal of Applied Physics*, **41**(8) pp. 3373-3382 (1970).