

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای حافظه شکلی،
محرك،
واحد کلید،
گرما،
ساختار

پلیمرهای حافظه شکلی: ساختار، سازوکار، عملکرد و کاربردها

حمیدرضا حیدری، مرضیه حسینی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

در سه دهه‌ی اخیر، تحقیقات بسیاری در زمینه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی انجام شده و در چند سال گذشته نیز علاقه به تحقیق و پژوهش در این زمینه، مورد توجه فراوان قرار گرفته است. در این مطالعه به بازمینی جامع و کاملی در مورد ساختار، سازوکار، مدل و کاربردهای این دسته از پلیمرها پرداخته شده است. به‌طورکلی سازوکارهای پلیمرهای حافظه شکلی به سه گروه القای گرمایی مستقیم، القای گرمایی غیرمستقیم و القای نوری تقسیم می‌شوند و هر کدام واحد کلید مخصوص به خود را دارند که کنترل‌کننده‌ی ساختار شکل است. این کلیدها دارای فاز آمورف یا نیمه‌بلورین هستند که در دو سطح فازی و مولکولی تعریف می‌شوند. هم‌چنین افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و چقرمگی پلیمرهای حافظه شکلی، از اهمیت بالایی برخوردار است که می‌تواند باعث افزایش کارایی آن‌ها شود. از پلیمرهای حافظه شکلی می‌توان در صنایع پزشکی، هوافضا، نساجی و غیره استفاده کرد. در صنایع نساجی، از فرایند الکترورسی به‌عنوان روشی ساده و کارآمد برای تهیه‌ی الیاف پلیمری حافظه شکلی و توسعه‌ی ساختار آن‌ها استفاده می‌شود که سازوکار و نحوه‌ی تهیه‌ی این الیاف مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
h.heidari@aut.ac.ir

۱ مقدمه

به محرک‌های خارجی مانند حرارت، نور، الکتریسیته، میدان‌های مغناطیسی، محرک‌های شیمیایی (تغییرات pH)، رطوبت و غیره و حساسند (شکل ۱) [۶]. شکل (۲) تغییرات مواد هوشمند را در دمای محیط نشان می‌دهد [۷].

از جمله مواد هوشمندی که در چند دهه‌ی گذشته به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند، می‌توان به مواد حافظه‌شکلی شامل آلیاژهای حافظه‌شکلی، سرامیک‌های حافظه‌شکلی و پلیمرهای حافظه‌شکلی اشاره کرد [۷].

همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده‌است، این مواد قابلیت به‌خاطر سپردن شکل دائم خود را داشته و برای یک یا چند شکل موقت برنامه‌ریزی می‌شوند و می‌توانند تحت تحریک خارجی، شکل اولیه و دائمی خود را بازیابی کنند [۷].

۳ سازوکارهای فعال‌سازی پلیمرهای حافظه‌شکلی

به‌طور کلی تغییر شکل تحت تأثیر محرک‌های خارجی به‌ویژه گرما، میدان الکتریکی و نور، مربوط به معماری مولکولی SMP است که از نقاط شبکه و نواحی تعویضی تشکیل شده‌است [۸]. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، نقاط شبکه می‌توانند ماهیت فیزیکی مانند اتصال گره‌خوردگی، فاز بلوری، کوپلیمرها یا ماهیت شیمیایی مانند پیوندهای کووالانسی داشته باشند که زنجیرهای پلیمری در بین نقاط شبکه، نواحی تعویضی نامیده می‌شوند. در اثر حافظه‌شکلی، به‌خاطر سپردن شکل دائمی اصلی SMPها مربوط به نقاط شبکه‌ای است که مسئول شکل دائمی هستند، در حالی که تغییر شکل برگشت‌پذیر SMPها مربوط به نواحی تعویضی است که مسئول شکل موقت هستند [۹،۱۰]. انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمری در ناحیه‌ی تعویضی مربوط به دمای انتقال (Ttrans) است که برای پلیمرهای

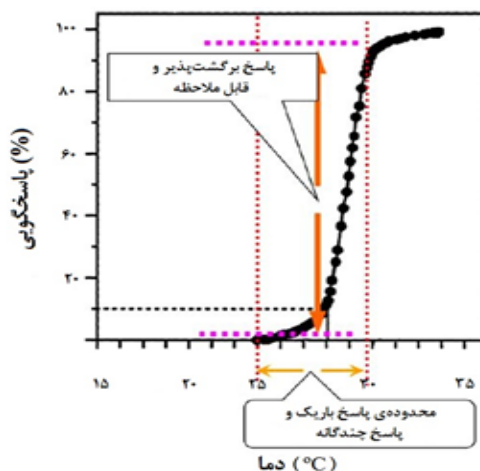
واژه‌ی حافظه‌شکلی برای اولین بار توسط ورنون [۱] در سال ۱۹۴۱ ارائه شد. با این وجود پلیمرهای حافظه‌شکلی (Shape Memory Polymers) تا دهه‌ی ۱۹۶۰ و با معرفی پلی‌اتیلن شبکه‌ای برای لوله‌ها و فیلم‌های متقبض‌شونده، مورد توجه قرار نگرفتند. پژوهش‌های بیشتر در زمینه‌ی تولید پلیمرهای حافظه‌شکلی در اواخر دهه‌ی ۱۹۸۰ آغاز شد، در دهه‌ی ۱۹۹۰ سرعت گرفت و در چند سال گذشته به اوج خود رسیده است. با پیشرفت سریع و پژوهش‌های وسیعی که در مورد پلیمرهای حافظه‌شکلی انجام شده است، عملکرد این دسته از مواد بسیار مورد توجه قرار گرفته است و با آلیاژهای حافظه‌شکلی مقایسه می‌شوند [۲،۳].

مواد حافظه‌شکلی دارای مزیت‌های زیادی هستند که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

- ۱- قابلیت کنترل بالایی دارند.
- ۲- طراحی ساختاری بسیار متنوعی دارند.
- ۳- ویژگی‌های قابل تنظیمی دارند و خواصشان را می‌توان از طریق کامپوزیت‌کردن، آلیاژ کردن و سنتز به‌آسانی و دقیق مهندسی کرد.
- ۴- این مواد به‌منظور قرارگیری در بافت‌های انسانی مناسبند و می‌توانند زیست‌تخریب‌پذیر باشند.
- ۵- می‌توانند بسیار سبک باشند و حجم زیادی را اشغال کنند (حالت اسفنجی داشته باشند).
- ۶- می‌توانند محرک‌های متنوعی را به‌کار گیرند. علاوه بر گرما، روش‌های متنوعی (مانند نور، میدان مغناطیسی، شیمیایی و الکتریکی) برای بازیابی شکلی آن‌ها وجود دارد [۴].

۲ پدیده‌ی حافظه‌شکلی

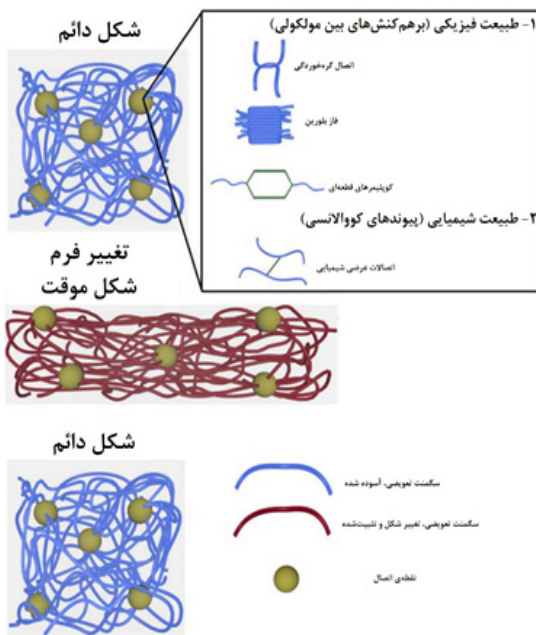
مواد هوشمند به موادی گفته می‌شود که می‌توانند محیط اطراف و حالت خود را حس کرده، سپس تصمیم گرفته و عملکرد خود را طبق هدف از پیش تعیین‌شده تغییر دهند [۵]. این مواد نسبت



شکل ۲ تغییرات مواد هوشمند در دمای محیط [۷].

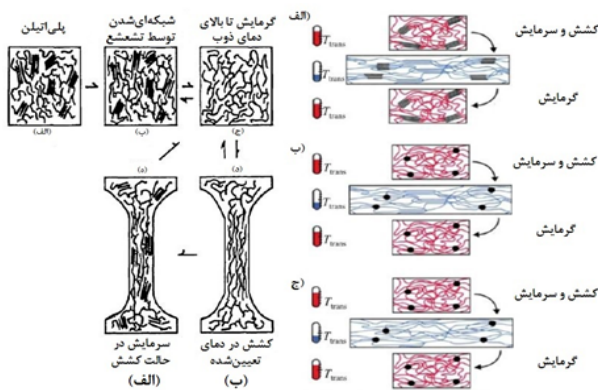


شکل ۱ محرک‌های خارجی برای فعال‌سازی پلیمرهای حافظه‌شکلی [۶].

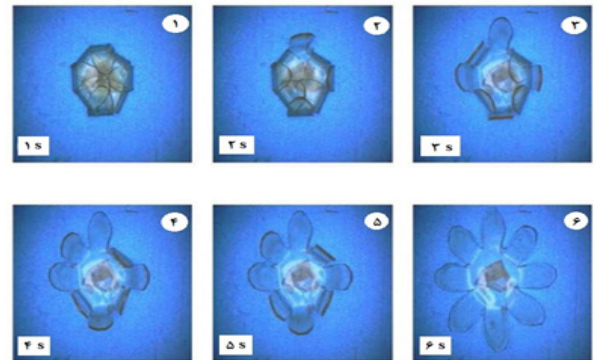


شکل ۴ سازوکار مولکولی برای فعال‌سازی اثر حافظه شکلی در SMها [۱۰].

در گروه دوم، مواد دارای پرکننده یا اجزای هادی مانند نانولوله‌های کربن، نانوذرات مغناطیسی، نانوالیاف کربن هادی، هسته‌های اکسید آهن و پلی‌پیرول در یک بستر پلیمری حافظه شکلی حساس به گرما که دارای T_g یا T_m به‌عنوان دمای بازایی شکل است، پخش شده‌اند. در این حالت می‌توان انرژی پرتو مشخص، تحریک الکترومغناطیسی یا جریان الکتریکی را به انرژی گرمایی تبدیل کرده و دمای بستر را افزایش داد تا فرایند بازایی شکلی حساس به گرما رخ دهد. هم‌چنین می‌توان از کوچک‌مولکول‌ها مانند آب، حلال یا محلول به‌عنوان عامل



شکل ۵ مدل‌های مولکولی پلیمرهای حافظه شکلی گرمایی برای (الف) پلی‌اتیلن شبکه‌ای و (ب) مدل عمومی لندلین [۱۱].



شکل ۳ بازایی شکلی پلیمرهای حافظه شکلی [۷].

آمورف برابر با دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و برای پلیمرهای نیمه‌بلورین برابر با دمای مذاب (T_m) خواهد بود [۵۲]؛ بنابراین با حرارت دادن SMPهای بالاتر از T_{trans} ، زنجیرهای پلیمری نواحی تعویضی انعطاف‌پذیری بالایی خواهند داشت و می‌توان آن‌ها را برای به‌دست آوردن کرنش بزرگ در تنش‌های کم تغییر شکل داد. پس از آن، زنجیرهای پلیمری بی‌حرکت خواهند بود و زمانی که پلیمر تا دمای پایین‌تر از T_{trans} سرد می‌شود، شکل موقت را حفظ می‌کنند (شکل ۴). برای بازگشت به شکل دائمی، پلیمر باید دوباره تا دمای بالاتر از T_{trans} گرم شود که نواحی تعویضی تحرک پیدا می‌کنند و موقعیتی مطابق با شکل دائمی می‌گیرند [۱۰].

مدل‌های ساختاری مختلفی به‌منظور توصیف سازوکارهای حافظه شکلی ارائه شده است. بل و لندلین [۱۱]، سازوکارهای موجود در پلیمرهای حافظه شکلی را به سه گروه زیر طبقه‌بندی کردند:

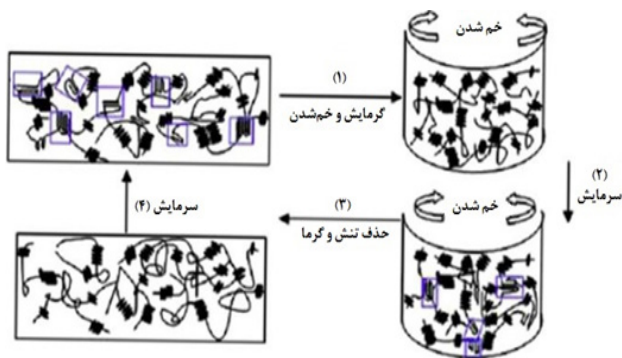
۱- القای گرمایی مستقیم

۲- القای گرمایی غیرمستقیم

۳- القای نوری

برای گروه اول، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) در فاز برگشت به‌عنوان عامل ایجاد خاصیت حافظه شکلی در نظر گرفته می‌شوند. شکل (۵) مدل‌های ارائه‌شده را برای پلیمرهای حافظه شکلی حساس به گرما نشان می‌دهد [۱۱].

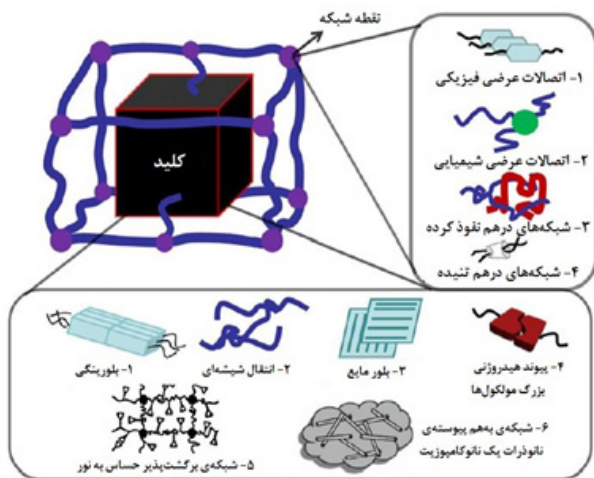
به‌عنوان مثال در پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده، فاز بلورین با T_m به‌عنوان کلید (Switch) عمل کرده و کنترل‌کننده‌ی ساختار شکل است. در واقع این ماده شکل اصلی و دائمی خود را بعد از تغییر شکل گرمایی به‌خاطر می‌سپارد. سازوکار کلی مولکولی پلیمرهای حافظه شکلی گرمایی در شکل (۵) ارائه شده است. در این مدل، ساختار شبکه به‌صورت فیزیکی یا شیمیایی است و واحدهای کلید از فازهای نرم نیمه‌بلوری یا آمورف تشکیل شده‌اند.



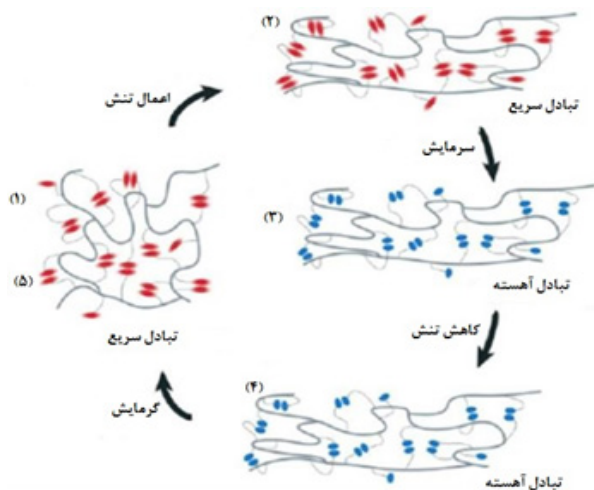
شکل ۷ مدل مولکولی پلیمرهای حافظه شکی [۱۴].

شکلی قابل استفاده است. شکل (۸) ساختار عمومی پلیمرهای حافظه شکی را نشان می‌دهد.

در این مدل، پلیمرهای حافظه شکی شامل واحد کلید و نقطه‌ی شبکه (Net-point) در نظر گرفته می‌شوند. نقاط شبکه تعیین‌کننده شکل دائمی هستند و از اتصالات فیزیکی یا شیمیایی و کمپلکس‌های ابرمولکولی درهم نفوذکننده یا درهم قفل‌شونده ایجاد می‌شوند. نیروی محرکه بازیابی کرنش در این مدل، کشسانی آنتروپیک شبکه‌ی پلیمری است. واحد کلید نیز مسئول کنترل ثبات و بازیابی شبکه در برابر تحریک خارجی است. به‌عنوان مثال نوع دیگری از پلیمرهای حافظه شکی، پلیمرهای حساس به آب هستند که از نانوکامپوزیت حاوی نانوتاره‌های سلولزی پخش‌شده در بستر الاستومری تهیه شدند. در این مواد، تشکیل و شکست برگشت‌پذیر شبکه‌ی نفوذی نانوتاره‌های سلولزی در بستر الاستومری موجب تعویض سریع اثر حافظه شکی که خود حساس به حضور آب است، می‌شود [۱۶].



شکل ۸ ساختار عمومی پلیمرهای حافظه شکی [۱۵].



شکل ۶ مدل‌های مولکولی پلیمرهای حافظه شکی با دو نوع کلید ابرمولکولی مختلف [۱۳].

تحریک خارجی به منظور کاهش دمای انتقال شیشه‌ای فاز برگشت‌پذیر به زیر دمای محیط استفاده کرد تا فرایند بازیابی شکلی در دمای محیط حاصل شود که در این حالت، عامل تحریک مولکولی نرم‌کننده است. علاوه بر این با توجه به ماهیت حساس برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی در پاسخ به شرایط محیطی مانند تغییر دما، سامانه‌ی ابرمولکولی تمایل به انطباق معماری خود را در این شرایط دارد. این موضوع منجر به ایجاد مدل جدیدی از سازوکار حافظه شکی شامل پیوندهای هیدروژنی برگشت‌پذیر با گرما در شبکه‌ی پلیمری کشسان می‌شود (شکل ۶) [۱۳، ۱۲].

در سامانه‌ی شامل کمپلکس بتا سیکلو دکسترین/پلی(اتیلن گلیکول)، این بخش حکم فاز تثبیت‌کننده را دارد و بلورچه‌های PEG به‌عنوان فاز برگشت‌پذیر عمل می‌کنند (شکل ۷) [۱۴]. با وجود اینکه مدل‌های فوق عمدتاً برای تفسیر نظری پلیمرهای حافظه شکی حساس به گرما کاربرد دارند، اما گوناگونی ساختار مولکولی امکان توسعه‌ی پلیمرهای حافظه شکی حساس به عوامل دیگری غیر از گرما را نیز فراهم ساخته است.

در گروه سوم یعنی پلیمرهای حافظه شکی حساس به نور، از اتصالات عرضی کووالانسی برگشت‌پذیر نوری به‌عنوان کلید استفاده می‌شود. علاوه بر سازوکارهای اشاره‌شده در بالا، در سال‌های اخیر پلیمرهای حافظه شکی با سازوکارهای دیگری بر پایه‌ی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی توسعه یافته‌اند. هو و چن [۱۵]، پلیمرهای حافظه شکی سه‌بعدی را بر پایه‌ی برهم‌کنش‌های مولکولی ارائه دادند که در عین سادگی جامع و معقول است. این مدل تنها مختص نوع مشخصی از پلیمرهای حافظه شکی نبوده و برای توصیف هر پلیمر با خاصیت حافظه

۴ کلیدهای حافظه شکلی

کلیدها می‌توانند دارای فاز آمورف و نیمه‌بلورین باشند. در دهه‌ی گذشته محققان واحدهای کلید جدیدی را برای پلیمرهای حافظه شکلی گزارش کرده‌اند. علاوه بر معرفی کلیدهای نوین انتقال فازی، مجموعه‌ای از کلیدهای مولکولی برگشت‌پذیر مانند واحدهای ابرمولکولی، حساس به نور و واحدهای مرکابتو نیز توسعه یافته‌اند. این کلیدها علاوه بر کاربرد در انواع مختلف سامانه‌های پلیمری، سبب ایجاد انواع جدیدی از حساسیت، مانند حساسیت به رطوبت و حساسیت به نور شده‌اند. کلیدهای حافظه شکلی در دو سطح فازی و مولکولی تعریف می‌شوند [۲].

۴-۱ سطح فازی

فاز آمورف با داشتن T_g ، فاز نیمه‌بلورین با داشتن T_m و حتی فاز بلورماب با داشتن T_i (دمای همسانگرد) به‌عنوان فاز کلید در پلیمرهای حافظه شکلی شناخته می‌شوند. در میان آن‌ها، فاز نیمه‌بلورین بیشترین تحرک را در دمای بیش از T_m در زنجیر پلیمری دارد. در پلیمرهای حافظه شکلی با کلید T_g و در بالاتر از این دما مدول کشسانی زیادی به دست می‌آید؛ بنابراین این نوع پلیمرها نیازمند نیروی بازبایی بیشتری بوده و استحکام بیشتری هم در دمای کم و هم در دمای زیاد دارند. پلیمرهای حافظه شکلی دارای T_i با تغییر برگشت‌پذیر در آرایش‌یافتگی زنجیرهای پلیمری همراه هستند و این دما سبب بروز تغییرات شکلی برگشت‌پذیر در پلیمر یا ایجاد اثر دووجهته حافظه شکلی می‌شود [۲].

فاز نیمه‌بلورین: پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده اولین پلیمر حافظه شکلی دارای کلیدهای فاز نیمه‌بلورین است. قطعه‌های پلیمری که اخیراً به‌عنوان فاز کلید نیمه‌بلورین استفاده می‌شوند، شامل سه دسته‌اند:

- ۱- پلی‌الفین‌ها (پلی‌اتیلن، پلی‌بوتیلن و ...)
 - ۲- پلی‌اترها (پلی‌اتیلن‌اکسید، پلی‌اتیلن‌گلیکول و ...)
 - ۳- پلی‌استرها (پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌بوتیلن‌آدیپات و ...)
- پلی‌الفین‌های غیر قطبی حافظه شکلی، پیوندهای هیدروژنی کمتری بین کلیدها و گره‌ها دارند. هم‌چنین در مقایسه با انواع پلی‌اترها یا پلی‌استرها، دارای ساختار فازی کامل‌تری هستند. این پلیمرها به‌دلیل برهم‌کنش‌های ترمودینامیکی ناچیز، آمیزه‌های خوبی برای مطالعات نظری در برقراری ارتباط ساختار و خواص هستند. در پلی‌اترها و پلی‌استرها برهم‌کنش‌های مولکولی قوی بین واحدهای کلید و نقاط شبکه وجود دارد؛ بنابراین تدابیری به‌منظور افزایش جدایی فازی در آن‌ها در نظر گرفته شده است. بدین‌منظور روش‌های مختلف از جمله ایجاد

گروه‌های یونی و واحدهای میان‌زای آرامید در قطعه‌های سخت این پلیمرها به‌کار گرفته شده است. گروه‌های یونی مسئولیت تمرکز برهم‌کنش‌های یونی بین مولکولی را در قطعه‌های سخت بر عهده داشته و واحدهای میان‌زا و آرامیدی سبب افزایش سفتی زنجیر مولکولی در قطعه‌های سخت می‌شوند. در واقع نقش این واحدها در اثر حافظه شکلی بسیار پیچیده است. این واحدها تأثیر مثبتی روی خواص حافظه شکلی می‌گذارند. دی‌هولندر و همکارانش [۱۷]، قطعه‌های پلیمری منعطفی نظیر پلی‌(پروپیلن‌اکسید) را بین قطعه‌های نرم و سخت در پلی‌یورتان حافظه شکلی بر پایه‌ی پلی‌کاپرولاکتون ایجاد کردند. این کار سبب افزایش جدایی فازی و در نتیجه افزایش آنتالپی مذاب قطعه‌های پلی‌کاپرولاکتون گردید و محدوده‌ی دمای ذوب باریک‌تر شد؛ بنابراین اثر حافظه شکلی در پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی با افزودن قطعه‌های منعطف و مناسب، افزایش می‌یابد [۲].

فاز آمورف: انواع مختلفی از پلیمرها با کلید T_g مانند اپوکسی، پلی‌(اتر اتر کتون)، پلیمرهای اکریلاتی و غیره به‌دلیل داشتن قطعه‌های آمورف متنوع مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای حافظه شکلی از نوع T_g به‌دلیل محدوده‌ی وسیع آن، بازیابی شکلی آهسته‌تری نسبت به انواع فازهای کلید T_m و T_i دارد و این موضوع مانع استفاده‌ی آن‌ها در کاربردهایی که به بازیابی شکلی سریع نیاز دارند، می‌شود [۲]. با این حال، این دسته از پلیمرها در زیست‌پزشکی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای حافظه شکلی با بازیابی شکلی آهسته نه تنها در کاربردهای درمانی خاص مانند دندان‌پزشکی مورد نیاز هستند، بلکه برای جلوگیری از آسیب‌دیدن بافت نیز استفاده می‌شوند. مزیت دیگر این پلیمرهای حافظه شکلی، بازیابی شکلی آن‌ها در حضور حلال‌های آبی یا آلی به غیر از تحریک دما است. پلی‌یورتان‌های حافظه شکلی و پلیمرهای بر پایه‌ی پلی‌(وینیل‌الکل) از این دسته‌اند. در این موارد، حلالیت و قطبیت حلال، تعیین‌کننده خاصیت بازیابی شکلی است [۲].

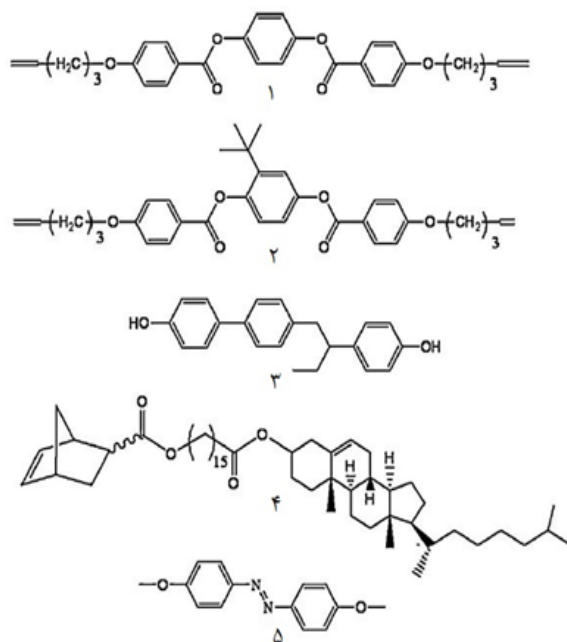
اثرات حافظه شکلی حساس به حلال با استفاده از حلال به‌عنوان نرم‌کننده در پلیمرهای نوع T_g به‌دست می‌آید، ولی میزان تنش بازیابی در این دسته از مواد معمولاً خیلی کم است. هم‌چنین بازیابی شکلی در حضور حلال به‌شدت به اندازه‌ی نمونه وابسته است؛ بنابراین مواد توده‌ای که از پلیمرهای حافظه شکلی نوع T_g تهیه شده‌اند، برای محصولات حساس به حلال مناسب نیستند [۲].

فاز بلورماب: الاستومرهای بلورماب در منحنی گرمایش، رفتار انتقال فاز درجه اول با پیک گرم‌ماگیر نشان می‌دهند که بیانگر

بنابراین واحد کلید حافظه شکلی را می‌توان بر اساس سطح مولکولی طراحی کرد. در شیمی، بسیاری از واکنش‌ها در شرایط خاص، برگشت پذیرند. همین واحدهای برگشت پذیر را می‌توان به‌عنوان کلیدهای مولکولی در پلیمرهای هوشمند به کار برد. محققان با الهام گرفتن از اولین نمونه‌ی تهیه شده از واحدهای حساس به نور برگشت پذیر به‌عنوان کلید حافظه شکلی در سال ۲۰۰۵، به دنبال بهره‌مندی بیشتر از واحدهای برگشت پذیر به‌منظور تهیه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی جدید هستند. شکل (۱۰) سه نوع اصلی از این واحدها شامل واحدهای ابرمولکولی، مرکاپتو و حساس به نور را نشان می‌دهد [۲].

واحدهای حساس به نور: واحدهای حساس به نور، معروف‌ترین کلیدهای مولکولی هستند.

نور منبعی از انرژی است که با دقت و از راه دور کنترل می‌شود؛ بنابراین پلیمرهای حساس به نور، مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. لندلین و همکارانش [۱۹]، اولین پلیمرهای حافظه شکلی حساس به نور را با اضافه کردن گروه‌های سینامیک حساس به نور در شبکه‌های پلیمری به‌عنوان کلیدهای مولکولی توسعه دادند. در این حالت، اثر حافظه شکلی مستقل از هرگونه اثر دمایی و تنها با استفاده از نور شکل می‌گیرد. این اشکال جدید برای مدت‌زمان طولانی حتی تا 50°C پایدار بوده و در اثر اعمال نور فرایندش در طول موجی متفاوت، قابلیت برگشت به شکل اولیه‌ی خود را در دمای محیط دارند. قابلیت این پلیمرها در تبدیل شدن به اشکال موقت مختلف در دمای محیط و با استفاده از نور، می‌تواند منجر به کاربرد آن‌ها در پزشکی شود. در این مطالعه، دو نوع پلیمر حافظه شکلی پاسخگو به نور تهیه شده است. در ابتدا مولکول‌های سینامیک‌اسید به شبکه‌های دائمی پلیمری پیوند خورده و یک ساختار پلیمری به‌صورت شکل (۱۱) تشکیل می‌شود. سپس پلیمرهای پیوندی از طریق

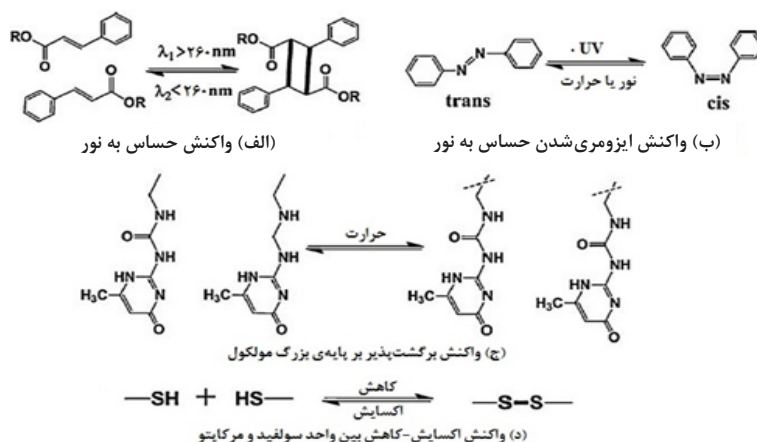


شکل ۹ مونومرها یا واحدهای بلورمابیع مورد استفاده برای سنتز الاستومرهای بلورمابیع حافظه شکلی [۱۸].

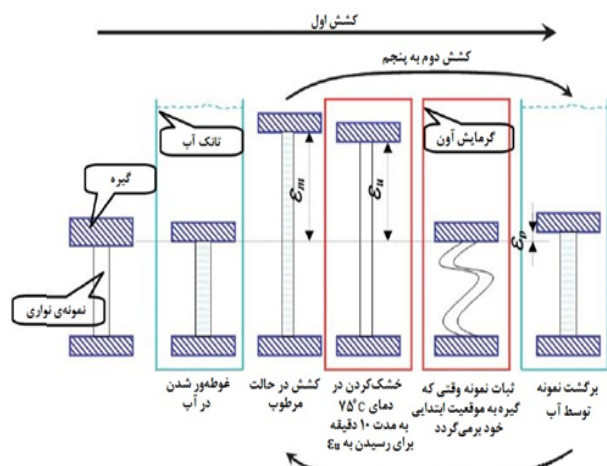
انتقال ماده از فاز ناهمسانگرد به همسانگرد است. برای تهیه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی نوع T_i نیز همانند انواع T_m و T_g ، به عوامل شبکه‌کننده‌ی فیزیکی و شیمیایی نیاز است. برخی از مونومرهای بلورمابیع که در تهیه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی استفاده می‌شوند، در شکل (۹) آورده شده است [۱۸].

۴-۲ سطح مولکولی

در سطح مولکولی، حرکت زنجیر پلیمر با برهم‌کنش‌های بین مولکولی یا واکنش‌های برگشت پذیر شیمیایی کنترل می‌شود؛



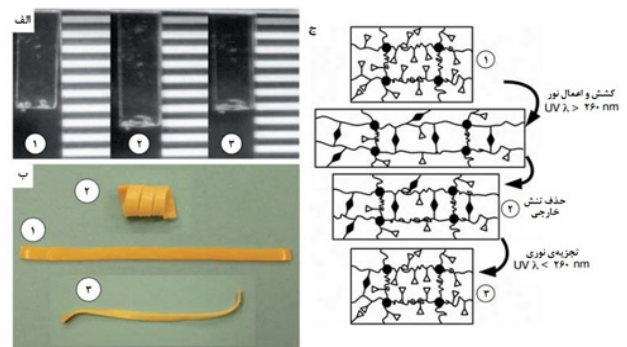
شکل ۱۰ سه نمونه از کلیدهای حافظه شکلی بر پایه‌ی واکنش‌ها و برهم‌کنش‌های برگشت پذیر [۲].



شکل ۱۲ چرخه‌ی اثر حافظه شکلی حساس به آب [۲۲].

محدودیت مواجه ساخته است. زو و همکاران [۲۲]، سازوکار اثر حافظه شکلی حساس به آب را بررسی کردند و هم‌چنین نشان دادند که برگشت‌پذیری سریع آن در نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان/ نانوتاره سلولزی از چرخه‌ی معمولی و آسانی تبعیت می‌کند. بروز چنین سازوکار غیرگرمایی در حافظه شکلی، نتیجه‌ی ترکیب سازگاری شیمیایی-مکانیکی شبکه‌های به‌هم‌پیوسته تاره‌های سلولزی و کشسانی همسانگرد الاستومر پلی‌یورتان است. این ترکیب ساختاری سبب تثبیت شکل موقت در حالت خشک و بازیابی شکل اصلی در حالت مرطوب می‌شود. نحوه‌ی برنامه‌دهی به این سامانه به‌منظور بررسی خواص حافظه شکلی، شامل چرخه‌ی ترشوندگی و خشک‌شدن، در شکل (۱۲) نشان داده شده‌است. در ابتدا فیلم پلیمری از طریق غوطه‌ورشدن در آب نرم‌شده و پس از خارج‌شدن از آب در دمای محیط با نرخ کشش 10 mm/min تا 100% کرنش کشیده شد. سپس در همان حالت کشیده‌شده با نرخ $10-75^\circ\text{C}$ بر دقیقه گرم‌شده و به‌منظور گرم‌شدن به مدت 10 دقیقه در این دما نگه داشته شد. پس از آن، میزان کشش با نرخ 40 mm/min در دمای 75°C به 70% کاهش یافت. در این حالت نمونه، شکل تثبیت‌شده‌ی خود را در دمای محیط و تا قبل از قرارگیری در آب و برگشتن به طول اولیه‌ی خود، حفظ می‌کند [۲۲].

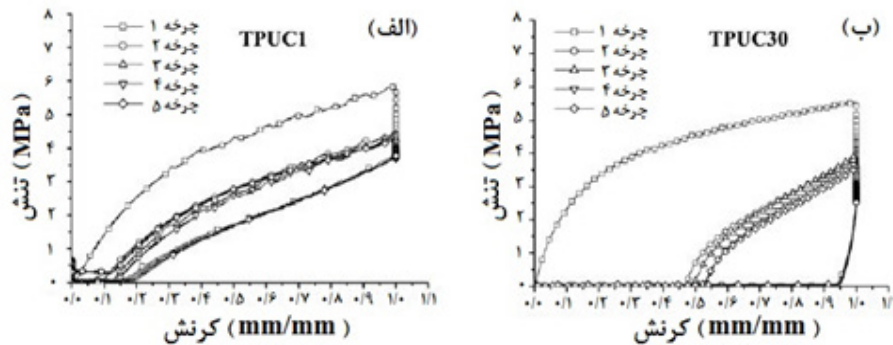
شکل (۱۳) قسمت الف و ب منحنی‌های تنش-کرنش را برای دو نمونه‌ی نانوکامپوزیت را طبق شرایط ذکرشده در شکل (۱۲) نشان می‌دهد. هر دسته از منحنی‌ها پس از چرخه‌ی اول، روند تقریباً یکسانی دارند. این رفتار مشابه با رفتار گزارش‌شده برای پلیمرهای حافظه شکلی حساس به دما است. وجود کرنش



شکل ۱۱ اثر حافظه شکلی در پلیمرهای پاسخگو به نور [۲۰].

کوپلیمر شدن n -بوتیل اکریلات، هیدروکسی اتیل متاکریلات و اتیلن گلیکول-۱-اکریلات-۲-سینامیک اسید به همراه پلی(پروپیلن گلیکول) دی‌متاکریلات با متوسط وزن مولکولی عددی 560 به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده تهیه شدند [۱۹]. وو و همکارانش [۲۰]، پلی‌یورتان زیست‌تخریب‌پذیر چند دسته‌ای متشکل از پلی(L-لاکتیک اسید)، پلی‌کاپرولاکتون و N,N -بیس(۲-هیدروکسی اتیل)سینامید به‌عنوان واحد کلید حساس به نور با قابلیت شبکه‌ای‌شدن برگشت‌پذیر نوری تهیه کردند. با آن که ثابت کرنش در پلیمرهای حافظه شکلی حساس به نور در مقایسه با پلیمرهای حساس به گرما بسیار کمتر است، اما خاصیت منحصر به فرد این پلیمرها سبب بازیابی شکلی آن‌ها از راه دور در دمای محیط می‌شود که برای کاربردهای پزشکی و سایر کاربردهایی که محدودیت دمایی دارند، بسیار مطلوب است. واحدهای ابرمولکولی: در سال‌های اخیر به‌منظور تثبیت شکل موقت در پلیمرهای حافظه شکلی، از واحدهای برگشت‌پذیر ابرمولکولی استفاده می‌شود. برهم‌کنش‌های هیدروژنی، متداول‌ترین برهم‌کنش‌های ابرمولکولی هستند که در دماهای بالا شکسته‌شده و به ماده قابلیت کرنش می‌دهند، درحالی‌که در دماهای کم سبب تثبیت کرنش تغییر یافته می‌شوند.

یانگ و همکارانش [۲۱]، پلیمر حافظه شکلی پاسخگو به گرما و حساس به آب را تهیه کردند. در این نمونه، بازیابی شکلی مستلزم ساعت‌ها غوطه‌ور ساختن در آب و خشک‌کردن در دمای 180°C بود. به این دلیل که مولکول‌های آب پیوند خورده روی ماده اثر چشم‌گیری بر دمای T_g دارد. هم‌چنین سامانه بسیار پایدار بوده و تنها با اعمال گرما تا دمای 140°C (در برخی موارد 180°C) از سامانه حذف می‌شود؛ بنابراین به‌منظور حذف رطوبت از پلیمر برای افزایش دمای T_g تا بالاتر از دمای محیط و تثبیت شکل، به گرمایش شدیدی نیاز است. این موضوع کاربرد این‌گونه پلیمرهای حافظه شکلی را با



شکل ۱۳ خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان/ نانوتاره سلولزی [۲۲].

نتیجه بازیابی شکل در نمونه‌ها می‌شود. ریزساختار (شبکه‌ی تاره/ الاستومر) و برنامه‌ی حافظه شکلی الفاشده در سامانه، سبب بروز سریع اثر حافظه شکلی تبدیل‌شونده در سامانه می‌شود. توسعه‌ی پلیمرهای حافظه شکلی به سرعت در حال رشد است. به غیر از اثر حافظه شکلی یک‌جهته، اثرات دو‌جهته، سه‌گانه، چندگانه و حتی اثر حافظه دمایی نیز در پلیمرهای حافظه شکلی مطالعه شده است. هم‌چنین امکان بروز هم‌زمان دو یا حتی سه نوع متفاوت از عملکرد حافظه شکلی در یک ماده وجود دارد [۱۶].

۵ عملکرد حافظه شکلی حساس به دما

اثرات حافظه شکلی دمایی که به قابلیت پلیمر در به‌خاطر سپردن دما به‌جای شکل اطلاق می‌شود، به‌طور وسیعی در پلیمرهای حافظه شکلی مورد تحقیق قرار گرفته است. می‌ودت و همکارانش [۲۳]، حافظه شکلی دمایی را در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله کربنی گزارش کردند. نانوذرات موجود در این مواد سبب گستردگی محدوده‌ی دمای انتقال شیشه‌ای شده و اثر حافظه دمایی در دمای اولیه‌ی تغییر شکل با پیک تنش بازیابی نشان داده می‌شود. تنش تولیدشده در اثر بازیابی شکلی، به‌دلیل انرژی جذب‌شده در حین تغییر شکل در دمای بالاست؛ بنابراین در مواد حافظه شکلی قوی به انرژی شکست بالا نیاز است [۲].

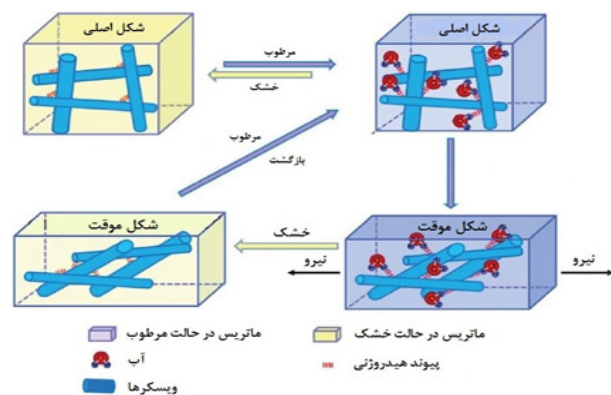
۶ کاربردهای پلیمرهای حافظه شکلی

این پلیمرها در کاربردهای متنوعی هم‌چون پزشکی، صنایع هوافضا، نساجی و غیره مورد توجه بسیار قرار دارند (شکل ۱۵) [۶]. شکل (۱۶) پاسخ پلیمر حافظه شکلی حساس به دما را در چرخه‌ی گرما-مکانیکی نشان می‌دهد که به‌صورت منحنی سه‌بعدی کرنش برحسب دما و تنش رسم شده است [۲۴]. در کرنش صفر، پلیمر حافظه شکلی نرم بوده و می‌توان با اعمال نیرو در دمای زیاد، در آن تغییر شکل ایجاد کرد

برگشت‌ناپذیر در چرخه‌ی اول را می‌توان به تخریب نقاط ضعیف شبکه در چرخه‌ی اول و تشکیل شبکه‌ی کشسان ایده‌آل ارتباط داد [۲۲].

سازوکار حافظه شکلی این سامانه در شکل (۱۴) نشان داده شده است. این شکل بیانگر ریزساختار و هم‌چنین جزئیاتی در مورد اثر حافظه شکلی حساس به آب است. ترکیب شبکه‌های به‌هم‌پیوسته از تاره‌های سلولز و بستر الاستومری، ریزساختار پیش‌نیاز به‌منظور بروز رفتار حافظه شکلی سریع و تبدیل‌شونده در نمونه‌ها است. در ابتدا مولکول‌های آب از طریق حمله به پیوندهای هیدروژنی موجود بین نانوتاره‌ها سبب نرم‌شدن شبکه می‌شود. این موضوع سبب سهولت انتقال نمونه به شکل موقت و انجام عملیات خشک‌سازی می‌شود در نتیجه حذف مولکول‌های آب منجر به تثبیت این شکل موقت از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون شبکه‌ای سه‌بعدی تاره‌ها می‌شود [۱۶].

در فرایند بازیابی، ترشوندگی به‌عنوان عامل خارجی سبب جداشدن شبکه‌ی هیدروژنی تشکیل‌شده در تاره‌ها و در



شکل ۱۴ سازوکار حافظه شکلی حساس به آب در کامپوزیت پلی‌یورتان/ نانوتاره سلولزی [۱۶].

این مواد کاربردهای فراوانی مانند تثبیت شونده‌گی، عملگری، گسترش‌یابندگی، خودترمیمی و غیره دارند [۲۴].

یکی از کاربردهای پلیمرهای حافظه شکلی به‌عنوان مواد تطابق‌پذیر، استفاده از آن‌ها در سیم‌های اورتودنسی است. سیم‌های فلزی قدیمی مورد استفاده در اورتودنسی دارای خواصی عالی مانند سفتی، انعطاف‌پذیری، مقاومت خستگی، دوام و شکل‌پذیری هستند؛ اما رنگ فلزی آن‌ها مشکل زیبایی را به دنبال دارد. یونگ و چو [۲۵]، پژوهشی بر روی سیم‌های اورتودنسی با استفاده از پلی‌یورتان حافظه شکلی انجام دادند. استفاده از این ماده، مزایایی مانند چگالی کم، بازیابی شکلی زیاد، فرایندپذیری ساده، شفافیت و ظاهر زیبا به همراه دارد. همچنین این پلیمر در مقایسه با سایر الاستومرها، در طی دوره‌ی زمانی طولانی نیروی بازیابی ثابتی به دندان وارد می‌کند.

از گچ‌های پزشکی به‌منظور ترمیم استخوان‌های شکسته، پارگی رباط و سایر جراحات وارده به عضوی از بدن استفاده می‌شود. روسو و همکارانش [۱۸]، پلیمر حافظه شکلی با قطر زیاد را به‌عنوان گچ پزشکی تهیه کرده‌اند. پلیمر با شکل موقت اولیه پس از قرارگرفتن روی محل آسیب‌دیده و گرم‌شدن تا دمای انتقال، اولاً تلاش به برگشتن به شکل دائمی خود کرده و ثانیاً به شکل موقت ثانویه با قطری کوچک‌تر از قطر شکل موقت اولیه و بزرگ‌تر از شکل دائمی تبدیل می‌شود. پلیمر در این حالت در شکل موقت ثانویه خود بوده و با اندام احاطه‌شده تطابق دارد. مزایای پلیمرهای حافظه شکلی در مقایسه با گچ‌های قدیمی شامل سبکی، تجدیدپذیری، نفوذپذیری، فرایندپذیری آسان، عبوردهی پرتو ایکس و همچنین قیمت کم آن‌ها است. استفاده از پلیمرهای حافظه شکلی در تهیه‌ی فنرهای منبسط‌شونده در عروق سبب کاهش اندازه‌ی لوله واردشونده در رگ می‌شود و خاصیت انبساط کنترل‌شده‌ای را در دمای بدن ایجاد می‌کنند. همان‌طور که در شکل (۱۷) نشان داده شده است، زمان بازیابی و ویژگی گرما-مکانیکی فنرها از طریق دمای T_g و چگالی اتصالات عرضی به‌سادگی قابل کنترل است [۲۶].

هم‌چنین، هیدراته‌شدن پلیمرها در محیط آبی رگ‌ها می‌تواند موجب استقرار فنر حافظه شکلی به‌طور برگشت‌پذیر از حالت انبری به حالت منبسط‌شده شود. علاوه‌براین، فنرهای منبسط‌شونده در کاربردهای دارورسانی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۶].

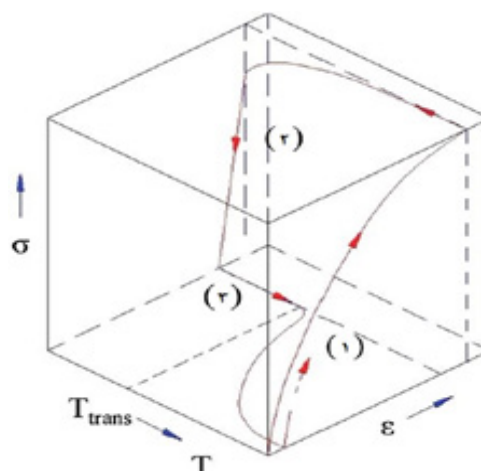
۷ خواص مکانیکی پلیمرهای حافظه شکلی

ستتر پلیمرهای حافظه شکلی (SMPs) با استحکام مکانیکی مناسب، چقرمگی کافی و فرایندپذیری عالی در شرایط ملایم،

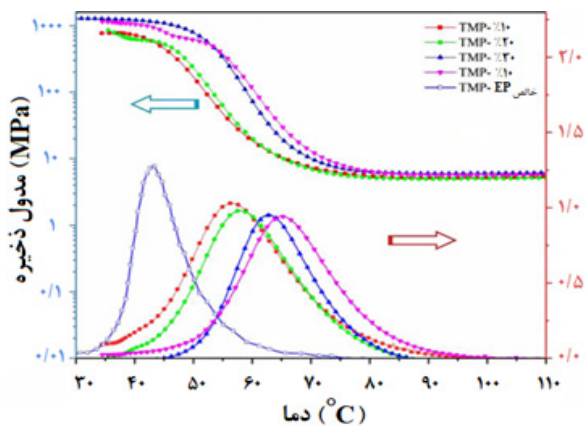


شکل ۱۵ کاربردهای پلیمرهای حافظه شکلی [۶].

(مرحله‌ی اول). سپس این شکل طی سردکردن و حذف نیرو در دمای اتاق تثبیت می‌شود (مرحله‌ی دوم)؛ بنابراین، اگر به کمک فرایند انجماد، تبلور یا برخی فرایندهای دیگر از بازیابی شکل زنجیر پلیمر جلوگیری شود، کار انجام‌شده روی نمونه به‌صورت انرژی کرنشی نهفته ذخیره می‌شود. با گرمایش کافی به ماده تا بالاتر از دمای انتقال بحرانی، انرژی کرنشی ذخیره‌شده آزاد می‌شود (مرحله‌ی سوم). در هر یک از مراحل این چرخه می‌توان کاربردهای مختلفی را برای ماده دارای اثر حافظه شکلی بیان کرد. در مرحله‌ی اول و دماهای زیاد، مدول یانگ کم است. کاربرد این مرحله می‌تواند در بال‌های گسترش‌یابنده هواپیما باشد. شکل تثبیت‌شده که در مرحله‌ی دوم بعد از حذف تحریک خارجی به‌دست می‌آید، در کاربردهای زیادی مانند ارتوپدی قابل استفاده است. با افزایش دما و بازیابی شکل،



شکل ۱۶ چرخه‌ی گرما-مکانیکی در پلیمر حافظه شکلی حساس به گرما [۲۴].



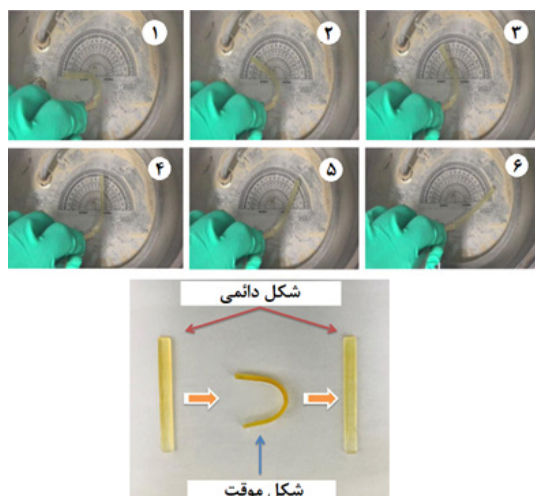
شکل ۱۸ منحنی‌های DMA (آزمون دینامیکی-مکانیکی) سامانه‌های مختلف رزین اپوکسی [۲۷].

شکافی روی سطح نمونه‌ها ایجاد شود و این نشان‌دهنده‌ی چقرمگی کافی ترکیب اپوکسی با عامل پخت تیول است [۲۷].

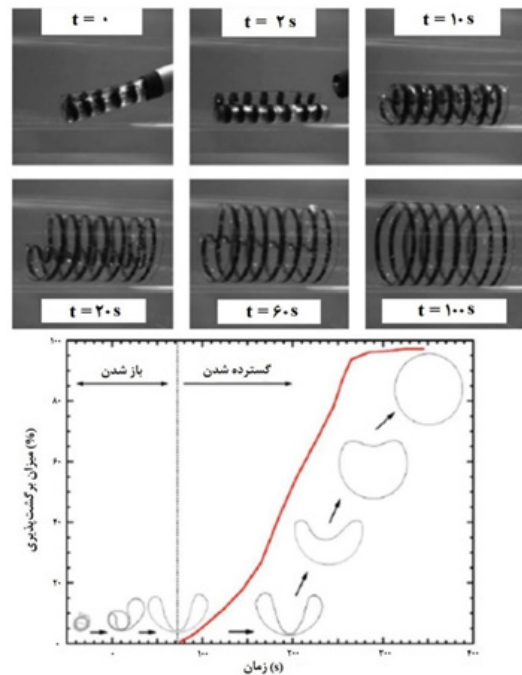
۸ الیاف پلیمری حافظه شکلی

الکتروریسی، به‌عنوان روشی همه‌کاره و عملی برای تهیه‌ی الیاف پلیمری حافظه شکلی (SMPF) و گسترش ساختار آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۲۰). در این روش تحت میدان الکتریکی با ولتاژ بالا، محلول پلیمری بر کشش سطح مایع غلبه می‌کند و جت تشکیل می‌دهد. در نهایت الیاف روی صفحه جمع می‌شود [۳۰].

در حال حاضر، انواع زیادی از پلیمرها وجود دارند که می‌توان از آن‌ها برای ساخت الیاف الکتروریسی شده استفاده کرد؛ مانند



شکل ۱۹ فرایند بازبازی شکلی نمونه‌ی ۳۰٪ TMP [۲۷].



شکل ۱۷ بازبازی فتر حافظه شکلی در دمای بدن [۲۶].

برای محققان هنوز چالش به‌حساب می‌آید [۲۷-۲۹]. تانگ و همکارانش [۲۷]، تعدادی از SMPهای سخت-انعطاف‌پذیر را بر پایه‌ی رزین اپوکسی، تری‌متیلول‌پروپان‌تریس (۳-مرکاپتوپروپیونات) (TMP) و N,N-دی‌گلیسیدیل-۴-گلیسیدیل‌وکسی‌آنیلین (TGE) از طریق واکنش کلیک تیول-اپوکسی تهیه کردند و تأثیر عامل پخت و اصلاح‌کننده‌ی سولفیدی را بر روی اتصالات عرضی شبکه‌ها و خواص اصلی (استحکام مکانیکی، چقرمگی و عملکرد حافظه شکلی) نمونه‌های اپوکسی مورد بررسی قرار دادند.

همان‌طور که در شکل (۱۸) مشاهده می‌شود، تأثیر TGE زیادی بر بهبود خواص مکانیکی مواد اپوکسی از خود نشان می‌دهد و مدول ذخیره از ۷۲۴/۲ به ۱۶۳۷ مگاپاسکال (حدود ۲۲۰٪) افزایش می‌یابد [۲۷].

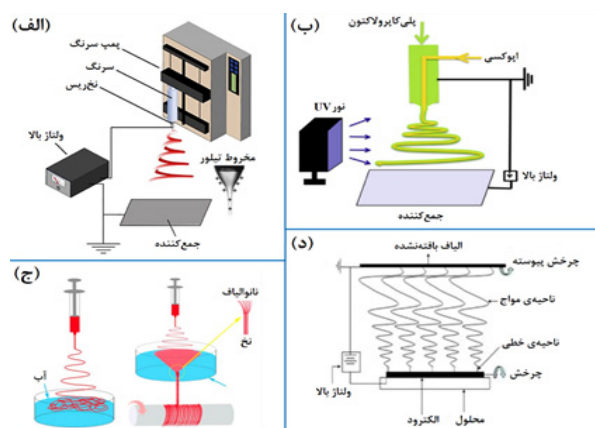
برای بررسی تأثیر ساختار مولکولی بر خاصیت حافظه شکلی، نمونه‌هایی با مقادیر مختلف TGE در $T_g + 10^\circ\text{C}$ و $T_g + 20^\circ\text{C}$ با استفاده از آزمون حافظه شکلی نوع U مورد آزمایش قرار گرفتند. کل فرایند بازبازی در شکل (۱۹) نشان داده شده است. این نمونه‌های اپوکسی را با توجه به نیاز آزمایش می‌توان به هر شکلی خم کرد و در اینجا برای محاسبه‌ی راحت‌تر زوایا از آزمون نوع U استفاده شده است [۲۷].

علاوه‌براین، تمام نمونه‌های اپوکسی می‌توانند بیش از ۱۰ بار تحت چنین آزمایش‌های خمشی قرار بگیرند، بدون اینکه

ریزساختار SMPF ها برای تمایز سلولی بسیار مهم است، اما ساختار الیاف بسیار تصادفی است و مقایسه آن با ساختار بستر خارج سلولی طبیعی دشوار است. فناوری چاپ ۴ بعدی در حال ظهور، امیدی برای این مشکل به ارمغان می آورد. از طریق ترکیب الکتروریسی و چاپ ۴ بعدی، داربست های لیفی بایونیک با اندازه ها و جهت های مختلف لیف را می توان سفارشی کرد. علاوه بر فناوری الکتروریسی، سایر روش های تولید لیف نیز می تواند برای آماده سازی الیاف مانند روش ترسیم حرارتی استفاده شود [۳۹-۳۵].

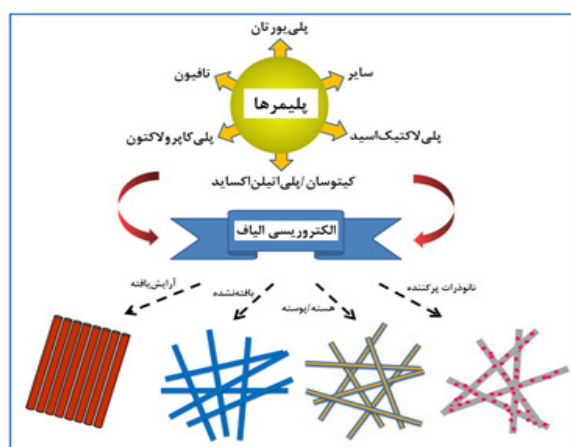
۹ جمع بندی

مواد حافظه شکلی (SMP) موادی هستند که می توانند نسبت به محرک های خارجی مانند حرارت، نور، الکتروسیسته، میدان های مغناطیسی، محرک های شیمیایی، رطوبت و غیره واکنش نشان دهند که این مربوط به معماری مولکولی SMP است که از نقاط شبکه (مسئول به خاطر سپردن شکل دائمی) و نواحی تعویضی (مسئول شکل موقت) تشکیل شده است. مدل های ساختاری به منظور توصیف سازوکارهای حافظه شکلی به سه گروه القای گرمایی مستقیم، القای گرمایی غیرمستقیم و القای نوری طبقه بندی می شوند که به ترتیب برای گروه اول T_g و T_m ، برای گروه دوم پرکننده های هادی و برای گروه سوم اتصالات عرضی در فاز برگشت به عنوان عامل ایجاد خاصیت حافظه شکلی عمل می کنند. هر کدام از این گروه ها واحد کلید مخصوص به خود را دارند که کنترل کننده ی ساختار شکل است. این کلیدها دارای فاز آمورف یا نیمه بلورین هستند که در دو سطح فازی و مولکولی تعریف می شوند. در سطح فازی، فاز آمورف با داشتن T_g ، فاز نیمه بلورین با داشتن T_m و حتی فاز بلورماید با داشتن T_i به عنوان فاز کلید و در سطح مولکولی، حرکت زنجیر پلیمر با برهم کنش های بین مولکولی یا واکنش های برگشت پذیر شیمیایی کنترل می شود. پلیمرهای حافظه شکلی در زمینه های هم چون پزشکی، صنایع هوافضا، صنایع خودرو، بسته بندی، الکترونیک، مهندسی بافت، نساجی و غیره کاربرد فراوان دارند. یکی از روش های تهیه ی الیاف پلیمری حافظه شکلی (SMPF)، الکتروریسی است که تحت میدان الکتریکی با ولتاژ بالا عمل می کند. غلظت محلول، نرخ تغذیه، ولتاژ، فاصله ی بین سوزن تا صفحه ی گیرنده، رطوبت و دما می تواند بر مورفولوژی لیف اثرگذار باشد. با فرایند تجهیزات و فناوری رسیدگی، تنوع ساختار لیف بیشتر و میکرو/نانو الیاف حافظه شکلی با ساختار بافته نشده، هسته-پوسته، توخالی، ذره ای و آرایش یافته تهیه می شود.



شکل ۲۰ نمای از دستگاه الکتروریسی: الف) الکتروریسی معمولی [۳۱]، ب) الکتروریسی دو جهته [۳۲]، ج) الکتروریسی با استفاده از استوانه ی دورانی [۳۳] و الکتروریسی سطح مایع آزاد [۳۴].

پلی یورتان، پلی لاکتیک اسید، پلی کاپرولاکتون و پلی اتیلن اکسید (شکل ۲۱). در فرایند الکتروریسی غلظت محلول، نرخ تغذیه، ولتاژ، فاصله ی بین سوزن تا صفحه ی گیرنده، رطوبت و دما می تواند بر مورفولوژی لیف اثرگذار باشد و با تنظیم فرایند الکتروریسی و عوامل آن بسته به نیازها و کاربردهای مختلف، الیاف با مورفولوژی های متفاوت به دست می آیند. با فرایند تجهیزات و فناوری رسیدگی، تنوع ساختار لیف بیشتر و میکرو/نانو الیاف حافظه شکلی با ساختار بافته نشده، هسته-پوسته، توخالی، ذره ای و آرایش یافته تهیه می شود [۳۰]. در فرایند کشت بافت، خواص مکانیکی الیاف، آب دوستی و آب گریزی سطح الیاف بسیار حائز اهمیت است. علاوه بر این،



شکل ۲۱ الیاف الکتروریسی: مواد و ساختارها [۳۰].

مراجع

- Lester B, Vernon B, Vernon HM. Process of Manufacturing Articles of Thermoplastic Synthetic Resins, US Pat 2234993, **1941**.
- Hu J., Zhu Y., Huang H., Lu J., Recent Advances in Shape-Memory Polymers: Structure, Mechanism, Functionality, Modeling and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, 37, 1720-1763, **2012**.
- Rainer W.C., Redding E.M., Hitov J.J., Sloan A.W., Stewart W.D., Polyethylene Product and Process, US Pat 3144398, **1964**.
- Sokolowski W., Lightweight Shape Memory Self-Deployable Structures for Gossamer Applications, In: 45th AIAA/ASME Structures, Structural Dynamic and Materials Conference, California, 2004.
- Wang ZL, Kang ZC. Functional and Smart Materials, New York: Plenum Publishing Corp, pp.514, **1998**.
- Maksimkin A.V., Dayyoub T., Telyshev D.V., Gerasimenko A.Y., Electroactive Polymer-Based Composites for Artificial Muscledlike Actuators: A Review, *Nanomaterials*, 12, 2272, **2022**.
- Hu J.L., Chen S.J., A Review of Actively Moving Polymers in Textile Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3346-3355, **2010**.
- Chen Y., Chen C., Rehman H.U., Zheng X., Li, H., Liu H., Hedenqvist M.S., Shape-Memory Polymeric Artificial Muscles: Mechanisms, Applications and Challenges, *Molecules*, 25, 4246, **2020**.
- Cao L., Wang L., Zhou C., Hu X., Fang L., Ni Y., Fang L., Ni Y., Lu C., Xu Z., Surface Structures, Particles, and Fibers of Shape-Memory Polymers at Micro-/Nanoscale, *Adv. Polym. Technol.*, 7639724, **2020**.
- Lendlein A., Kelch S., Shape-Memory Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2034-2057, **2002**.
- Lendlein A., Kelch S., Shape-memory polymers, *Angewandte Chemie-International Edition*, 41, 2034-2057, **2002**.
- Behl M., Lendlein A., Actively Moving Polymers, *Soft Matter*, 3, 58-67, **2007**.
- Li J.H., Viveros J.A., Wrue M.H., Anthamatten M., Shape-memory Effects in Polymer Networks Containing Reversibly Associating Side-groups, *Advanced Materials*, 19, 2851-2855, **2007**.
- Zhang S., Yu Z.J., Govender T., Luo H.Y., Li B.J., A Novel Supramolecular Shape Memory Material Based on Partial Alpha-CD-PEG Inclusion Complex, *Polymer*, 49, 3205-3210, **2008**.
- Hu J.L., Chen S.J., A Review of Actively Moving Polymers in Textile Applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 3346-3355, **2010**.
- Zhu Y., Hu J.L., Luo H.S., Young R.J., Deng L.B., Zhang S., Fan Y., Ye G.D., Rapidly Switchable Water-Sensitive Shape-Memory Cellulose/Elastomer Nano-Composites, *Soft Matter*, 8, 2509-2517, **2012**.
- D'Hollander S., Van Assche G., Van Mele B., Du Prez F., Novel Synthetic Strategy Toward Shape Memory Polyurethanes With a Well-Defined Switching Temperature, *Polymer*, 50, 4447-54, **2009**.
- Rousseau I.A., Mather P.T., Shape-memory Effect Exhibited by Smectic Liquid Crystalline Elastomers, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 15300-15301, **2003**.
- Lendlein A., Jiang H., Junger O., and Langer R., Light-Induced Shape-Memory Polymers, *Nature*, 434, 879-882, **2005**.
- Wu L., Jin C., and Sun X., Synthesis, Properties, and Light-Induced Shape Memory Effect of Multiblock Polyesterurethanes Containing Biodegradable Segments and Pendant Cinnamamide Groups, *Biomacromolecules*, 12, 235-241, **2011**.
- 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, 1348-1356, **2006**.
- Zhu Y., Hu J., Luo H., Young R.J., Deng L., Zhang S., Fan Y., and Ye G., Rapidly Switchable Water-Sensitive Shape-Memory Cellulose/Elastomer Nano-Composites, *Soft Matter*, 8, 2509-2517, **2012**.
- Miaudet P., Derre A., Maugey M., Zakri C., Piccione P.M., Inoubli R., Poulin P., Shape and Temperature Memory of Nanocomposites with Broadened Glass Transition, *Science*, 318, 1294-6, **2007**.
- Meng Q.H., Hu J.L., Zhu Y., Lu J., Liu Y., Polycaprolactone-Based Shape Memory Segmented Polyurethane Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 2515-2523, **2007**.
- Jung Y.C., Cho J.W., Application of Shape Memory Polyurethane in Orthodontic, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21, 2881-2886, **2010**.
- Yakacki C.M., Shandas R., Lanning C., Rech B., Eckstein A., Gall K., Unconstrained Recovery Characterization of Shape-memory Polymer Networks for Cardiovascular Applications, *Biomaterials*, 28, 2255-2263, **2007**.

27. Tang, L., Wang, Y., Zhou, T., Li, Y., & Li, Q., Enhanced Toughness and Mechanical Property of Epoxy Resins with Good Shape Memory Behaviors, *Fibers and Polymers*, 21, 1187-1194, **2020**.
28. Rao Kavitha V., Ananthapadmanabha G.S., and Dayananda G.N., Effect of Cross-Linking Density on Creep and Recovery Behavior in Epoxy-Based Shape Memory Polymers (SMEPs) for Structural Applications, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 5314-5322, **2016**.
29. Xianghai J., Toughening-Modified Epoxy-Amine System: Cure Kinetics, Mechanical Behavior, and Shape Memory Performances, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40853, **2014**.
30. Wang L., Zhang F., Liu Y., & Leng J., Shape Memory Polymer Fibers: Materials, Structures, and Applications, *Advanced Fiber Materials*, 4, 5-23, 2022.
31. Xue J., Xie J., Liu W., & Xia Y. Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications, *Accounts of Chemical Research*, 50, 1976-1987, **2017**.
32. Zhang F., Zhang Z., Liu Y., Cheng W., Huang Y., & Leng J., Thermosetting Epoxy Reinforced Shape Memory Composite Microfiber Membranes: Fabrication, Structure and Properties, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 76, 54-61, **2015**.
33. Jinglei W., and Hong Y., Enhancing Cell Infiltration of Electrospun Fibrous Scaffolds in Tissue Regeneration, *Bioactive materials*, 1, 56-64, **2016**.
34. Zhang Z., Zhang F., Jiang X., Liu Y., Guo Z., & Leng J., Electrospinning and Microwave Absorption of Polyaniline/Polyacrylonitrile/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposite Fibers, *Fibers and Polymers*, 15, 2290-2296, **2014**.
35. Liao Y., Loh C. H., Tian M., Wang R., & Fane A. G. Progress in Electrospun Polymeric Nanofibrous Membranes for Water Treatment: Fabrication, Modification and Applications, *Progress in Polymer Science*, 77, 69-94, **2018**.
36. Loke G., Alain J., Yan W., Khudiyev T., Noel G., Yuan R., & Fink Y. Computing Fabrics, *Matter*, 2, 786-788, **2020**.
37. Yan W., Richard I., Kurtuldu G., James N. D., Schiavone, G., Squair J. W., & Sorin F., Structured Nanoscale Metallic Glass Fibres with Extreme Aspect Ratios, *Nature Nanotechnology*, 15, 875-882, **2020**.
38. Loke G., Yan W., Khudiyev T., Noel G., & Fink Y., Recent Progress and Perspectives of Thermally Drawn Multimaterial Fiber Electronics, *Advanced Materials*, 32, 1904911, **2020**.
39. Yan W., Dong C., Xiang Y., Jiang S., Leber A., Loke G., & Tao G., Thermally Drawn Advanced Functional Fibers: New Frontier of Flexible Electronics, *Materials Today*, 35, 168-194, **2020**.

