



Direct and Indirect Thermal Stimulation of Processed Nanocomposites by 3D Printing



ARTICLE INFO

Authors

Mirasadi K¹
Rahmatabadi K¹
Ghasemi I²
Baniassadi M^{1*}
Baghani M¹

¹ School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

² Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

* Correspondence

Address: School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
m.baniassadi@ut.ac.ir

How to cite this article

Mirasadi K, Rahmatabadi K, Ghasemi I, Baniassadi M, Baghani M. Direct and Indirect Thermal Stimulation of Processed Nanocomposites by 3D Printing. Proceedings of 3rd Iranian National Conference on Advanced Machining and Machine Tools (CAMMT). 2023;23(10):131-136.

ABSTRACT

In this research, processing and 3D printing of PETG-ABS - Fe₃O₄ nanocomposites reinforced with iron oxide nanoparticles in three different weight percentages of iron oxide nanoparticles with PETG70-ABS30 polymer matrix was done. This research was carried out with the aim of strengthening the shape memory properties, thermal properties, mechanical properties and adding the ability to indirectly stimulate the background matrix through the addition of iron oxide nanoparticles. SEM images confirmed that the mixture of PETG-ABS is immiscible and adding nanoparticles does not change the compatibility and miscibility of the base polymer, and this result is consistent with the DMTA analysis was also checked and confirmed. With increasing amount of iron oxide, the tensile strength and elongation decrease, and this decrease in mechanical properties is more pronounced in the sample of 20% by weight of iron oxide compared to the sample of 10% by weight. Nevertheless, the final strength of the samples is around 25 to 32 MPa, which indicates a suitable and acceptable distribution of nanoparticles up to 15% by weight in the polymer field. By increasing the amount of iron oxide nanoparticles, the amount of shape recovery increases and the nanocomposites containing 10, 15 and 20% by weight show shape recovery of 63.77%, 88.48 and 93.33%, respectively.

Keywords Nanocomposite, Shape Memory Polymers, Direct and Indirect Stimulation, 3D Printing

ماهنامه علمی مهندسی مکانیک مدرس، ویژه نامه مجموعه مقالات سومین کنفرانس ملی ماشین‌کاری و ماشین‌های ابزار پیشرفته
مهر ۱۴۰۲، دوره ۲۳، شماره ۱۰، صفحه ۱۳۱-۱۳۶



تحریک مستقیم و غیرمستقیم حرارتی نانوکامپوزیت های فراوری شده با چاپ سه بعدی



چکیده

در این پژوهش فرآوری و چاپ سه بعدی نانوکامپوزیت های PETG-ABS- Fe₃O₄ تقویت شده با نانوذرات اکسید آهن در سه درصد وزنی مختلف از نانوذرات اکسید آهن با ماتریس پلیمری زمینه PETG70-ABS30 انجام شد. این تحقیق با هدف تقویت خواص حافظه شکلی، خواص حرارتی، خواص مکانیکی و افزودن قابلیت تحریک غیرمستقیم ماتریس زمینه از طریق افزودن نانوذرات اکسید آهن انجام شد. تصاویر SEM تایید کرد که آمیزه PETG-ABS امتزاج ناپذیر است و با اضافه شدن نانوذرات تغییر در سازگاری و امتزاج پذیری پلیمر پایه ایجاد نمی شود و این نتیجه با آنالیز DMTA نیز بررسی و تایید شد. با افزایش میزان اکسید آهن، استحکام کششی و ازدیاد طول کاهش می یابد که این افت خواص مکانیکی در نمونه ۲۰٪ وزنی اکسید آهن نسبت به نمونه ۱۰٪ وزنی نمود بیشتری دارد. با این وجود استحکام نهایی نمونه ها در حدود ۲۵ تا ۳۲ مگاپاسکال است که نشان دهنده توزیع مناسب و قابل قبول نانوذرات تا ۱۵٪ وزنی در زمینه پلیمری است. با افزایش میزان نانوذرات اکسید آهن، میزان بازیابی شکل افزایش می یابد و نانوکامپوزیت های حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی به ترتیب بازیابی شکل ۶۳/۷۷٪، ۸۸/۴۸ و ۹۳/۳۳٪ را از خود نشان می دهند.

مشخصات مقاله

نویسندگان

کیاندهخت میراسدی^۱
داود رحمت آبادی^۱
اسماعیل قاسمی^۲
مجید بنی اسدی^{۱*}
مصطفی باغانی^۱
^۱ دانشگاه تهران، تهران
^۲ پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

* نویسنده مسئول

آدرس: دانشگاه تهران، تهران
m.baniassadi@ut.ac.ir

کلیدواژه ها نانوکامپوزیت، پلیمرهای حافظه شکلی، تحریک مستقیم و غیرمستقیم، چاپ سه بعدی

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از روش ساخت افزودنی که به عنوان چاپ سه‌بعدی شناخته می‌شود، گسترش زیادی یافته است. این فناوری توسط چارلز هول^۱ در سال ۱۹۸۶ در فرآیندی معروف به استریولیتوگرافی^۲ توسعه یافته است که به دنبال آن پیشرفت‌های گسترده‌تری نیز به وجود آمد. از میان فرایندهای تولید افزودنی، فرایند لایه‌نشانی مذاب^۳، به دلیل سادگی و هزینه کم‌تر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. ساخت مواد افزودنی به طور کلی مبتنی بر پلیمرهای گرم‌نرم می‌باشد. در بین مواد پلیمری که قابلیت چاپ سه‌بعدی را دارند، پلیمرهای حافظه‌شکلی توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند زیرا در پاسخ به محرک خارجی پس از چاپ، از لحاظ هندسی قابل تغییر هستند.

پلیمرهای دارای خاصیت حافظه‌شکلی، دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که تحت تاثیر محرک خارجی، پس از ایجاد تغییر شکل در آن‌ها، قابلیت بازگشت به شکل اولیه خود را دارند[۱]. محرک خارجی می‌تواند گرما، نور، میدان مغناطیسی و میدان الکتریکی باشد. اثر حافظه‌شکلی القاشده توسط گرما متداول‌تر است که در آن بازگشت به شکل اولیه با گذشتن از یک دمای بحرانی (دمای انتقال شیشه‌ای) انجام می‌شود[۲]. خاصیت حافظه‌شکلی ایجادشده از طریق این روش را اثر حافظه‌شکلی القاشده گرمایی می‌نامند. در این روش، ابتدا نمونه تا دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای گرم شده و در آن تغییر شکل ایجاد می‌شود. سپس، دمای ماده تا دمای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای کاهش داده می‌شود تا ساختار آن تثبیت و با گرم شدن مجدد ماده، شکل اولیه آن بازیابی شود.

مفهوم چاپ چهاربعدی نخستین بار در سال ۲۰۱۳ در کنفرانس TED توسط تیبیتس^۴ معرفی شد[۳]. در چاپ چهاربعدی، شکل سه‌بعدی حاصل می‌تواند در پاسخ به محرک‌های محیطی به اشکال مختلف تبدیل شود و پس از چاپ تغییر شکل وابسته به زمان داشته باشد. در واقع بعد چهارم همان زمان می‌باشد. بنابراین ماده قابل برنامه‌ریزی پس از فرآیند ساخت، چاپ شده و با پارامترهای محیطی (رطوبت، دما، ولتاژ و غیره) واکنش نشان می‌دهد و شکل خود را بر این اساس تغییر می‌دهد [۴]. از این رو رفتار وابسته به زمان مواد هوشمند هنگامی که در معرض محرک‌های خارجی قرار می‌گیرند، حائز اهمیت می‌باشد. در ساختارهای پرینت‌شده چهاربعدی حداقل دو حالت پایدار وجود دارد و ساختار می‌تواند با استفاده از تحریکات خارجی بین این دو حالت جابه‌جا شود. این تحریکات می‌تواند شامل حرارت، الکتریسیته، مغناطیس، نور و

رطوبت باشد. در برخی از مواد تعداد حالات پایدار به سه حالت و حتی بیشتر هم می‌رسد.

نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌دار که توانایی بازگرداندن شکل اصلی از شکل موقت خود را با اعمال یک میدان خارجی مانند دما دارند، دارای عملکرد ترمومکانیکی و حافظه‌شکلی بالا مانند مدل الاستیسیته، تثبیت شکل، سرعت بازیابی و سرعت بازگذاری بالا هستند. در همین راستا، کامپوزیت پلیمرهای حافظه‌دار در زمینه‌های هوافضا، پزشکی، نساجی هوشمند، تجهیزات الکترونیکی، سازه‌های خومونتاژ و غیره مانند عملگرها و سنسورها کاربرد دارند. لذا افزودن نانوذرات خاصی مانند Fe_3O_4 ، نه تنها باعث بهبود در خواص مذکور می‌شود، بلکه تحریک پلیمرهای حافظه‌دار را از حالت مستقیم (با محرک دمایی) به حالت غیرمستقیم تبدیل می‌کنند. بدین معنی که با اعمال میدان مغناطیسی به این نانوکامپوزیت، نانوذرات Fe_3O_4 ، دچار تغییر مکان می‌شوند و در جهت خطوط میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند. به خاطر مقاومت و اصطکاک بین نانوذرات و ماتریس، پلیمر حافظه‌شکلی شروع به گرم شدن می‌کند. پس از این‌جا به بعد همانند پلیمرهای حافظه‌شکلی حساس به دما عمل می‌کند. این روش، نه تنها نحوه تحریک پلیمرهای حافظه‌شکلی را راحت‌تر کرده و خواص را بهبود می‌بخشد بلکه زمان پاسخ پلیمرهای حافظه‌شکلی را نیز کمتر می‌کند [۵].

باتوجه به نوین بودن حوزه چاپ چهاربعدی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حافظه‌دار با روش FDM، چالش‌های مهمی در بخش‌های مختلف آن وجود دارد. از جمله این چالش‌ها وجود محدودیت در ماده اولیه قابل پرینت با خواص حافظه‌شکلی مطلوب می‌باشد زیرا تعداد محدودی مواد حافظه‌شکلی با خاصیت ذاتی اثر حافظه‌شکلی وجود دارند. اکثر پژوهش‌های پیشین بر روی پلیمرهای حافظه‌شکلی بر پایه پلی لاکتیک اسید بوده است. PLA ترموپلاستیکی با خاصیت حافظه‌شکلی مطلوب هستند که اکثر تحقیقات در حوزه چاپ چهاربعدی با روش لایه‌نشانی مذاب را شامل می‌شوند. علت این امر قابلیت حافظه‌شکلی ذاتی این مواد و قیمت نسبتاً پایین این مواد نسبت به سایر ترموپلاستیک‌ها و آمیزه‌های پلیمری است. از جمله برجسته‌ترین پژوهش‌های انجام‌شده در این حوزه می‌توان به مطالعات ژنگ^۵ و همکارانش [۶] در زمینه چاپ چهاربعدی نانوکامپوزیت $PLA-Fe_3O_4$ و پژوهش‌های هانگ^۶ و همکارانش [۷] در زمینه بررسی رفتار حافظه‌شکلی نانوکامپوزیت‌های $PLA-ENR-Fe_3O_4$ چاپ چهاربعدی شده اشاره نمود.

آمیزه PETG-ABS با دارا بودن خاصیت حافظه‌شکلی بسیار مطلوب، استحکام کششی بالا، مدول و مقاومت حرارتی بهبودیافته ماده‌ی

Tibbitts ^۴
Zhang ^۵
Huang ^۶

Charles Hull ^۱
Stereo lithography (SLA) ^۲
Fused deposition modeling (FDM) ^۳

مواد اختلاط یافته با استفاده از دستگاه پرس گرم در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه دیگر نیز تحت فشاری معادل ۶۰ کیلوپاسکال در دستگاه پرس سرد انجام شد. بدین ترتیب ورق‌های نازک با ضخامت کمتر از یک میلی‌متر از مواد اولیه تهیه شد. در آخر نیز ورق‌های تولیدشده جهت آماده‌سازی برای پرینت در ابعاد میلیمتری به گرانول تبدیل شدند.

۲-۳- چاپ سه بعدی نانوکامپوزیت‌ها

در این تحقیق، چاپ نانوکامپوزیت‌های PETG-ABS-Fe₃O₄ با روش مدل‌سازی رسوب ذوب‌شده انجام شد. در این روش برخلاف روش FDM معمولی، ماده اولیه به صورت گرانول است که سبب حذف مرحله فیلامنت‌گیری از آمیزه‌های فرآوری‌شده چاپ می‌شود. علاوه بر این، در این روش سیستم تغذیه متفاوت است و از چرخنده به عنوان نیروی محرکه انتقال ماده به درون نازل استفاده نمی‌شود. هم‌چنین گرانول‌ها داخل محفظه حرارتی (کارتریج) وارد شده و پس از ذوب ماده درون کارتریج، با استفاده از فشار هوا پلیمر نیمه مذاب به داخل نازل هدایت می‌شود و از این طریق چاپ نمونه‌ها انجام می‌شود. جدول ۱ پارامترهای لازم برای چاپ به روش FDM نمونه‌های فرآوری‌شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱) پارامترهای متغیر در چاپ سه‌بعدی به روش FDM آمیزه‌ها و نانوکامپوزیت‌های فرآوری‌شده

پارامترهای چاپ	مقدار	واحد
سرعت چاپ	۲۵۰	میلی متر بر دقیقه
دمای نازل	۲۳۰	سانتی‌گراد
دمای صفحه چاپ	۵۰	سانتی‌گراد
ضخامت لایه	۴۵۰	میکرون
چگالی پرشدن	۱۰۰	درصد
جهت چاپ	۰-۹۰	درجه

۲-۴- مشخصه یابی

در این پژوهش نمونه‌های چاپ‌شده به کمک آزمون‌های حرارتی، مکانیکی، ریزساختاری و حافظه‌شکلی مشخصه‌یابی شدند. آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی^۹ برای بررسی و تعیین مناطق مختلف حرارتی نانوکامپوزیت‌های PETG-ABS-Fe₃O₄ برای تمامی درصدهای وزنی ذکرشده انجام شده است. این آزمایش با دستگاه حرارتی مکانیکی دینامیکی Mettler Toledo ساخت کشور سوئیس در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران در محدوده دمایی ۱۰۰- درجه سانتیگراد تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد و فرکانس ثابت ۱ هرتز بر روی ورقه نازکی از تمامی نمونه‌ها با ابعاد ۵×۳۰ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر تحت بار خمشی سه‌نقطه‌ای طبق استاندارد ASTM D4065-01 انجام شد.

بسیار مناسب به عنوان ماتریس پلیمری جهت اختلاط با نانوذرات اکسید آهن می‌باشد. زیرا بخش‌های سخت در ریزساختار این ماده که حاصل از گره‌خوردگی‌های مولکولی هستند، تقویت شده‌اند. در این پژوهش فرآوری، ساخت و چاپ سه‌بعدی نانوکامپوزیت‌های PETG-ABS-Fe₃O₄ تقویت‌شده با نانوذرات اکسید آهن با درصد ترکیبی از ۳۰ درصد وزنی ABS و ۷۰ درصد وزنی PETG در سه درصد مختلف وزنی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ از نانوذرات اکسید آهن، با هدف تقویت خواص حافظه‌شکلی، خواص حرارتی، خواص مکانیکی و افزودن قابلیت تحریک غیرمستقیم انجام شد.

۲- روش تحقیق

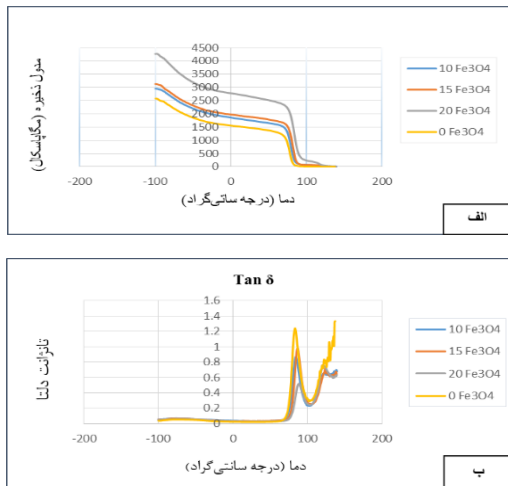
۲-۱- مواد تحقیق

PETG استفاده‌شده در این پژوهش با وزن مولکولی ۳۰۰ گرم بر مول و دمای ذوب ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد به صورت فیلامنت از برند تجاری ایسان^۷ است. ABS استفاده‌شده در این پژوهش نیز از گرید SD150 با وزن مولکولی ۶۳۳ گرم بر مول می‌باشد. هر دو ماده از شرکت نمونه‌ساز تبریز تهیه شده است. نانوذرات اکسید آهن مورد استفاده در این پژوهش با ترکیب شیمیایی Fe₃O₄ و وزن مولکولی ۲۳۱ گرم بر مول ساخت کشور آمریکا است که از شرکت فاین نانو تهیه شده است.

۲-۲- تهیه آمیزه‌ها

برای ساخت نانوکامپوزیت‌های PETG-ABS-Fe₃O₄ از فیلامنت PETG، گرانول‌های ABS و نانوذرات اکسید آهن استفاده شد. لازم به ذکر است برای سهولت در انجام کار، فیلامنت PETG توسط دستگاه آسیاب پلاستیک در ابعاد میلیمتری خرد شد تا هندسه آن به گرانول تبدیل شود. در این تحقیق سه نوع نانوکامپوزیت پلیمری با ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد‌های وزنی از نانوذرات اکسید آهن ساخته شد. اختلاط مذاب مواد ورودی به صورت گرانول با هدف امتزاج مواد اولیه با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی^۸ شرکت Brabender که ساخت کشور آلمان می‌باشد، انجام شد. در طی این فرآیند، ابتدا گرانول PETG به مدت دو دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد درون مخلوط‌کن ریخته شد و پس از ذوب کامل آن (دو دقیقه)، با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه، گرانول‌های ABS اضافه شدند. پس از دو دقیقه دیگر نانوذرات اکسید آهن نیز به داخل مخلوط‌کن داخلی ریخته شد و ترکیب به مدت ۱۰ دقیقه در داخل دستگاه نگه‌داری شد تا توزیع یکنواخت‌تری از نانوذرات در زمینه پلیمری ایجاد شود. علاوه بر این دلیل استفاده از دور بالاتر برای فرآوری نانوکامپوزیت، دستیابی به توزیع یکنواخت‌تر نانوذرات با اعمال نرخ برش بیشتر در درون مخلوط‌کن داخلی است. مواد خروجی، آمیزه‌های پلیمری به شکل کلوخه بودند. تهیه ورق‌های نازک از

eSUN^۷Internal mixer^۸Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)^۹

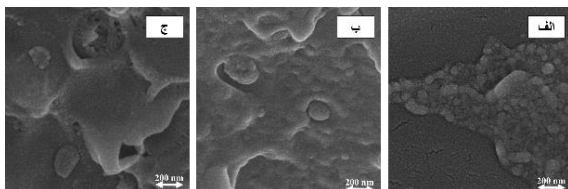


شکل ۱) نتایج آنالیز حرارتی نانوکامپوزیت‌های PETG-ABS-Fe₃O₄: (الف) تغییرات مدول ذخیره، (ب) تغییرات Tan δ

همان‌طور که مشاهده می‌شود به سبب مشاهده دو پیک مجزا برای نمودار تانژانت دلتا که مربوط به دماهای انتقال شیشه‌ای این دو پلیمر می‌باشد، ترکیب PETG-ABS یک آمیزه امتزاج ناپذیر است اما با این حال این دو پلیمر ترموپلاستیک سازگاری بالایی با یکدیگر دارند. افزودن نانوذرات نیز تاثیری بر میزان سازگاری آمیزه نداشته است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری ساخته شده نسبت به ترکیب پلیمری بدون نانوذرات در حالت شیشه‌ای مقادیر مدول ذخیره بالاتری را نشان می‌دهند که این امر نشان‌دهنده استحکام مکانیکی بیشتر آنها نسبت به آمیزه بدون نانوذرات می‌باشد. با توجه به شکل ۱-الف) با افزایش مقدار وزنی Fe₃O₄ مدول ذخیره افزایش یافته است. به عبارتی با افزایش میزان Fe₃O₄ در ترکیب استحکام ماده در دماهای پایین (دماهای کمتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد) افزایش یافته است. این نکته نیز حائز اهمیت است که با زیاد شدن درصد نانوذرات Fe₃O₄، مقدار دمای انتقال شیشه‌ای نیز افزایش یافته است.

۳-۲- آنالیز مورفولوژی

شکل ۲ تصاویر سطح مقطع شکست برای نانوکامپوزیت‌های ABS-PETG-Fe₃O₄ پس از چاپ با بزرگنمایی‌های مختلف برای ترکیبات فوق با سه درصد مختلف از نانوذرات اکسید آهن در زمینه PETG (70-30) ABS را نشان می‌دهد.



شکل ۲) مورفولوژی از نانوکامپوزیت‌های PETG-ABS-Fe₃O₄ پس از چاپ FDM با درصد‌های مختلف: (الف) ۱۰ درصد از نانوذرات اکسید آهن، (ب) ۱۵ درصد از نانوذرات اکسید آهن، (ج) ۲۰ درصد از نانوذرات اکسید آهن

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۰} نیز در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Vegall ساخت شرکت Tescan طبق استاندارد (ASTM F1877-05) صورت گرفت.

خواص مکانیکی شامل آزمون کشش تک‌محوره نیز، با سرعت جابجایی ۳ میلی‌متر بر دقیقه، در دمای اتاق و با دستگاه سنتام با ظرفیت ۵ تن، لودسل ۱۰۰ کیلوگرم و استاندارد ASTM D638 type ۷ انجام شد.

جهت بررسی خواص حافظه‌شکلی، آزمون حافظه‌شکلی در مود بارگذاری خمشی با اعمال سبکل حافظه‌شکلی که دارای دو مرحله اساسی برنامه‌ریزی و بازیابی است، انجام شد. مرحله بازیابی به ترتیب شامل حرارت نمونه تا دمایی بالاتر از دمای انتقال، نگه داشتن در این دما جهت آزادسازی تنش‌های داخلی، بارگذاری، سرد کردن نمونه و تثبیت در این دما و باربرداری است. در انتهای مرحله برنامه‌ریزی پارامتر تثبیت شکل محاسبه می‌شود که از نسبت تغییر شکل ایجاد شده به میزان تغییر شکل اعمالی بدست می‌آید. در مرحله بازیابی نیز، نمونه تحت گرمایش مجدد قرار می‌گیرد و به محض رسیدن به نواحی حرارتی انتقال شیشه به لاستیک فرایند بازیابی شکل انجام می‌شود. میزان بازیابی شکل در این مرحله قابل محاسبه است. دمای برنامه‌ریزی برای هر سه نمونه در حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. برنامه‌ریزی نمونه‌ها در محلول آب و ضدیخ انجام شد. زمان گرمایش مرحله اول و سرماییش نیز حدود ۶۰ ثانیه در نظر گرفته شد. هندسه قطعات تحت آزمون خمش به صورت تیری به ابعاد ۱×۴ سانتی‌متر با ضخامت ۱ میلی‌متر در نظر گرفته شد. برای بازیابی شکل از طریق تحریک مستقیم گرمایی، نمونه‌های تغییر شکل یافته تا دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای مجدد گرم شدند تا مرحله بازیابی شکل آنها صورت پذیرد. در اقدامی دیگر بازیابی شکل تحت شرایط تحریک غیرمستقیم با قرار دادن نمونه در یک سیم‌پیچ حامل میدان مغناطیسی با اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت و جریان ۱۰ آمپر انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز حرارتی

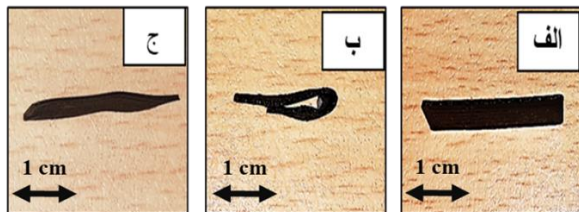
در شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیکی ناشی از تغییرات مدول ذخیره و Tan δ نانوکامپوزیت‌های ABS-PETG-Fe₃O₄ با سه درصد وزنی متفاوت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد از نانوذرات اکسید آهن به صورت تابعی از دما در محدوده دمایی ۱۰۰- تا ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد ارائه شده است.

¹⁰ Scanning electron microscope (SEM)

۲۰٪ وزنی اکسید آهن نسبت به نمونه ۱۰٪ وزنی نمود بیشتری دارد. با این وجود استحکام نهایی نمونه‌ها در حدود ۲۵ تا ۳۲ مگاپاسکال می‌باشد که نشان‌دهنده توزیع مناسب و قابل قبول نانوذرات تا ۱۵٪ وزنی در زمینه پلیمری است.

۳-۴- حافظه شکلی

آزمون آنالیز خواص حافظه‌شکلی نانوکامپوزیت‌های $ABS-Fe_3O_4$ جهت بررسی اثر حافظه‌شکلی با شرایط برنامه‌ریزی در محلول آب و ضدیخ با دمای حدود ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و محلول آب و یخ با دمای کمتر از ۱۵ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. خاصیت بازیابی شکل نانوکامپوزیت‌های $PETG-ABS-Fe_3O_4$ از دو طریق تحریک مستقیم و غیر مستقیم انجام شده است. برای آزمون بازیابی شکل در تحریک مستقیم نمونه‌های کامپوزیتی مستقیماً در محلول آب و ضدیخ با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. شکل ۴، تصویر برنامه‌ریزی نمونه $PETG-ABS-Fe_3O_4$ با ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات اکسید آهن در مود بارگذاری خمشی را نشان می‌دهد. هم‌چنین در جدول ۳ داده‌های کمی مربوط به عملکرد حافظه‌شکلی این نمونه‌ها خلاصه شده است.



شکل ۴) تصویر نانوکامپوزیت‌های $PETG-ABS-Fe_3O_4$ پس از الف) چاپ، ب) پس از مرحله بارگذاری و محاسبه تثبیت شکل، ج) پس از مرحله بازیابی شکل و محاسبه بازیابی شکل

جدول ۳) نتایج کمی استخراج شده از آزمون حافظه شکلی تحت تحریک گرمایی

ماده	تثبیت شکل (%)	بازیابی شکل (%)
$ABS-PETG-Fe_3O_4$ (30-70-10)	۱۰۰	۹۱/۵
$ABS-PETG-Fe_3O_4$ (30-70-15)	۱۰۰	۹۴/۵۵
$ABS-PETG-Fe_3O_4$ (30-70-20)	۱۰۰	۹۸/۹۵

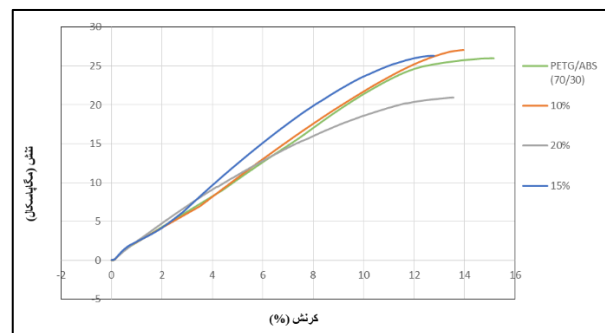
نتایج حاصل نشان می‌دهد با افزایش میزان نانوذرات اکسید آهن قابلیت حافظه‌شکلی بهبود می‌یابد و میزان بازیابی برای نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱۵ و ۲۰٪ وزنی اکسید آهن به ترتیب ۹۴/۵۵ و ۹۸/۹۵ محاسبه شد. افزایش میزان نانوذرات در توزیع حرارت درون لایه‌های چاپ شده تاثیرگذار است و می‌تواند با توزیع حرارت یکنواخت‌تر و سریع‌تر باعث بهبود بازیابی شکل و نرخ بازیابی شود.

آزمون بازیابی شکل نانوکامپوزیت‌های $PETG-ABS-Fe_3O_4$ از طریق تحریک غیرمستقیم با قرار دادن نمونه‌ها در یک سیم‌پیچ حامل میدان مغناطیسی با اختلاف پتانسیل ۳۰ ولت و جریان

همان‌طور که در تصاویر شکل ۲ مشاهده می‌شود، آمیزه $PETG-ABS$ امتزاج ناپذیر است و با اضافه شدن نانوذرات تغییری در سازگاری پلیمر پایه ایجاد نمی‌شود و این نتیجه با آنالیز DMTA نیز بررسی و تایید شده است. بر اساس این تصاویر، با افزودن مقدار ۱۰ درصد وزنی نانوذرات اکسید آهن، توزیع بسیار پراکنده و تقریباً یکنواخت در زمینه مشاهده می‌شود و با افزایش نانوذرات به ۱۵ درصد وزنی نیز توزیع تا حدودی غیریکنواخت اما همچنان قابل قبول و تا ۲۰ درصد وزنی نانوذرات اکسید آهن توزیع غیریکنواخت همراه با تجمع نانوذرات مشاهده می‌شود. نمونه دارای ۱۰ درصد وزنی نانوذرات اکسید آهن به علت توزیع مناسب نانوذرات بالاترین استحکام را دارد اما در نمونه‌ی دارای ۲۰ درصد وزنی نانوذرات اکسید آهن افت استحکام کششی به علت وجود کلوخه‌های نانوذرات در ریزساختار قابل مشاهده است. اگرچه این امر ممکن است کمی خواص مکانیکی را تحت تاثیر قرار دهد، اما خواص حافظه‌شکلی بهتری را برای این نمونه ایجاد می‌کند. زیرا مسیری از نانوذرات اکسید آهن در کنار هم قرار می‌گیرند که این امر باعث می‌شود خواص مغناطیسی بهتر انتقال پیدا کند و به دنبال آن در تحریک غیرمستقیم خواص حافظه‌شکلی بهتری گزارش شد.

۳-۳- خواص مکانیکی

بررسی خواص مکانیکی برای کامپوزیت‌های چاپ شده با FDM در مود بارگذاری کششی با در نظر گرفتن اثر نانوذرات اکسید آهن انجام شده است. شکل ۳ و جدول ۲ نتایج آزمون کشش را با ارائه نمودارهای تنش-کرنش و داده‌های کمی نشان می‌دهند.



شکل ۳) نمودار تنش کرنش برای نانوکامپوزیت‌های $PETG-ABS-Fe_3O_4$

جدول ۲) نتایج کمی استخراج شده از آزمون خواص مکانیکی

ماده	استحکام کششی (مگاپاسکال)	ازدیاد طول (%)
$ABS-PETG-Fe_3O_4$ (30-70-10)	۲۷/۰۵	۱۳/۹
$ABS-PETG-Fe_3O_4$ (30-70-15)	۲۶/۳۰	۱۲/۸
$ABS-PETG-Fe_3O_4$ (30-70-20)	۲۰/۹۴	۱۳/۵

طبق نتایج با افزایش میزان اکسید آهن، استحکام کششی و ازدیاد طول کاهش می‌یابد که این افت خواص مکانیکی در نمونه

- bionanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, 2019. 97: p. 658-668.
6. Zhang, F., et al., Magnetic programming of 4D printed shape memory composite structures. 2019, Elsevier.
7. Huang, J., et al., Design of multi-stimuli-responsive shape memory biobased PLA/ENR/Fe₃O₄ TPVs with balanced stiffness-toughness based on selective distribution of Fe₃O₄. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018. 7(2): p. 2304-2315.

۱۰ آمپر انجام شد. داده‌های کمی مربوط به عملکرد حافظه‌شکلی این نمونه‌ها نیز در جدول ۴ خلاصه شده است.

جدول 4) نتایج کمی استخراج شده از آزمون حافظه‌شکلی تحت تحریک مغناطیسی

ماده	ثبیت شکل (%)	بازیابی شکل (%)
ABS-PETG-Fe ₃ O ₄ (30-70-10)	۱۰۰	۶۳/۷۷
ABS-PETG-Fe ₃ O ₄ (30-70-15)	۱۰۰	۸۸/۴۸
ABS-PETG-Fe ₃ O ₄ (30-70-20)	۱۰۰	۹۳/۳۳

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان نانوذرات اکسید آهن، میزان بازیابی شکل افزایش می‌یابد و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی به ترتیب بازیابی شکل ۶۳/۷۷٪، ۸۸/۴۸ و ۹۳/۳۳٪ را از خود نشان می‌دهند.

۴- نتیجه‌گیری

پلیمرهای دارای خاصیت حافظه‌شکلی، دسته‌ای از مواد هوشمند هستند که تحت تاثیر محرک خارجی، پس از ایجاد تغییر شکل در آن‌ها، قابلیت بازگشت به شکل اولیه خود را دارند. محرک خارجی می‌تواند گرما، نور، میدان مغناطیسی و میدان الکتریکی باشد. اثر حافظه‌شکلی القاشده توسط گرما متداول‌تر است که در آن بازگشت به شکل اولیه با گذشتن از یک دمای بحرانی (دمای انتقال شیشه‌ای) انجام می‌شود. اما از طرفی اضافه شدن قابلیت تحریک غیرمستقیم می‌تواند کاربرد مواد هوشمند در حوزه‌های مختلف به ویژه پزشکی را بهبود دهد. به همین منظور در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های هوشمند حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی اکسید آهن فرآوری شد و خواص حافظه‌شکلی با دو پروتوکل بازیابی مستقیم و غیرمستقیم اعمال شد که نتایج بیانگر بازیابی کامل با روش مستقیم و غیرمستقیم برای هر سه نانوکامپوزیت بود. علاوه بر این، با افزایش مقدار نانوذرات اکسید آهن میزان بازیابی شکل ۱۰۰٪ در زمان کمتری کامل شد. نتایج خواص مکانیکی نیز نشان داد که نمونه حاوی ۱۰ و ۱۵٪ وزنی اکسید آهن دارای استحکام کششی بالاتر نسبت به آمیزه ABS-PETG است که دلیل آن توزیع مناسب نانوذرات در زمینه پلیمری است.

مراجع

- Lendlein, A. and S. Kelch, Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. 41(12): p. 2034-2057.
- Wischke, C., A.T. Neffe, and A. Lendlein, Controlled drug release from biodegradable shape-memory polymers. *Shape-Memory Polymers*, 2009, p. 177-205.
- Tibbits, S., 4D printing: multi-material shape change. *Architectural Design*, 2014. 84(1): p. 116-121.
- Momeni, F. and N. Hassani, SMM; Liu, X.; Ni, J. A Review of 4D Printing. *Mater*, 2017. 122: p. 42.
- Calvo-Correas, T., et al. „Biocompatible thermo- and magneto-responsive shape-memory polyurethane