

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

مطالعه اثر وزن مولکولی پلی دی ال-لاکتیک اسید بر پارامترهای حافظه شکلی به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

محمد امینی^۱، عباس منتظری هدهش^۲

مقاله پژوهشی

۱- دانشجوی مهندسی و علم مواد، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.

A_montazeri@kntu.ac.ir *

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۸	پلیمرهای حافظه‌دار زیرمجموعه‌ای از مواد هوشمند هستند که می‌توانند شکل اولیه‌شان را بعد از تغییر شکل موقت بازیابی نمایند. این دسته از پلیمرها دارای کاربردهای فراوانی بوده و در سال‌های اخیر نظر بسیاری از صنایع (به‌خصوص پزشکی) را به خود جلب کرده‌اند. هدف اصلی این مطالعه، بررسی تأثیر وزن مولکولی بر پارامترهای مختلف حافظه شکلی پلیمر می‌باشد. علاوه بر این، مکانیزم‌های حاکم بر رفتار حافظه‌داری پلیمرها مورد مطالعه قرار می‌گیرد. محاسبه‌ی دمای انتقال شیشه‌ای و تأثیر این پارامتر بر رفتار حافظه شکلی پلیمر از دیگر اهداف این پژوهش می‌باشند. در این مطالعه، همه مدل‌ها با نرم‌افزار متریالز استودیو ساخته شده و تمامی شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار لمپس انجام شده است. طبق نتایج حاصل، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر با افزایش درجه پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد. ادامه‌ی مطالعات در راستای دستیابی به ریزساختاری بهینه نشان داد که با افزایش وزن مولکولی از ۳۶۰۰۰ g/mol به ۱۰۸۰۰۰ g/mol، پارامتر تثبیت شکل از ۹۰٪ به ۹۴٪ افزایش می‌یابد. برخلاف تثبیت شکل، پارامتر بازیابی شکل روندی نزولی را با افزایش وزن مولکولی دنبال می‌کند. این روند کاهش، ناشی از افزایش نسبت فاز ثابت به فاز بازگشت‌پذیر با افزایش وزن مولکولی پلیمر است.
پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۵	
کلید واژگان:	
پلی‌لاکتیک اسید	
وزن مولکولی	
خاصیت حافظه شکلی	
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی	
دمای انتقال شیشه‌ای	

Investigating the Effect of Poly (D L-Lactic Acid) Molecular Weight on the Shape Memory Parameters: A Molecular Dynamics Study

Mohammad Amini¹, Abbas Montazeri²

1- MSc. in Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

* A_montazeri@kntu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

DOR:

20.1001.1.24233226.1401.16.2.1.0

Keywords:

Poly(lactic Acid)

Molecular Weight

Shape Memory Property

Molecular Dynamics Simulation

Glass Transition Temperature

Abstract

Shape memory polymers are a subset of smart materials that can regain their original shape after a temporary deformation. In recent years, these polymers have been vastly utilized in many industries (especially biomedical). The main purpose of this study was to find the influence of the polymer molecular weight on the various shape memory parameters. Additionally, the mechanisms governing the shape memory behavior of polymers are thoroughly studied. Calculating the glass transition temperature and exploring its role on the shape memory behavior of polymeric materials are the other objectives of the current research. In this study, all models were built via Materials Studio and all the simulations were carried out using LAMMPS software. Based on the obtained results, the glass transition temperature of polymer increases with increasing the degree of polymerization. The attempts made to achieve an optimal microstructure revealed that the shape fixity parameter increases from 90% to 94% with increasing the molecular weight from 36000 g/mol to 108000 g/mol. In contrast to the shape fixity, the shape recovery parameter follows a descending trend with increasing the molecular weight. This is attributed to an increase in the ratio of the fixed phase to its reversible counterpart.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mohammad Amini, Abbas Montazeri, Investigating the Effect of Poly (D L-Lactic Acid) Molecular Weight on the Shape Memory Parameters: A Molecular Dynamics Study, New Process in Material Engineering, 2022, 16(2), 1-11.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر توجه زیادی معطوف به ساخت مواد هوشمند جدید و به کارگیری آن‌ها برای کاربردهای خاص شده است. پلیمرهای حافظه‌دار، دسته‌ای از این مواد هستند که می‌توانند با قرار گرفتن در معرض یک محرک خارجی، شکل اصلی خود را بعد از یک تغییر شکل اولیه بازیابی کنند [۱-۲]. پلی‌لاکتیک اسید یک پلیمر دارای خاصیت حافظه‌ی شکلی است که به کمک حرارت، فعال شده و شکل اصلی خود را بازیابی می‌کند [۳]. این پلیمر به سبب داشتن خاصیت زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری، به‌طور گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف پزشکی از جمله نخ‌های جراحی^۱ [۴]، داربست‌ها^۲ و استنت‌های قلبی عروقی^۳ [۵] مورد استفاده قرار می‌گیرد. طول عمر نخ‌های جراحی و ایمپلنت‌های آرتوپدی^۴ و همچنین نرخ تخریب مواد تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها نقش مهمی را در به کارگیری آن‌ها ایفا می‌کند. ممکن است که سینتیک تغییر شکل به‌وسیله‌ی اثرات تخریب که در مواد رخ می‌دهد (یعنی کاهش طول زنجیره و وزن مولکولی) تحت تأثیر قرار گیرد. لازم به ذکر است که وزن مولکولی بر روی بسیاری از خواص پلیمر از جمله دمای انتقال شیشه‌ای، ضریب خود نفوذی، استحکام کششی و فشاری تأثیر می‌گذارد [۶-۸]. در این راستا، سنتنژ و همکاران^۵ [۹] تغییر شکل فشاری تک محوره وابسته به زمان را برای نمونه‌های پلی‌لاکتیک اسید با وزن‌های مولکولی مختلف مورد آزمایش قرار دادند. آن‌ها مدلی پیشنهاد کردند که تأثیر وزن مولکولی و تخریب مولکولی را بر عملکرد خزشی پلی‌لاکتیک اسید شیشه‌ای توصیف می‌کند. لیو و همکاران^۶ [۱۰] به کمک مشاهدات تجربی، تأثیر ویسکوزیته و وزن مولکولی را بر روی خواص حافظه شکلی پلی‌لاکتیک اسید مورد بررسی قرار دادند؛ اما مکانیزم حاکم بر این فرایند مبهم بوده و نیاز به مطالعه‌ی بیشتر دارد.

برای توصیف مکانیزم ترمومکانیکی پلیمر حافظه‌دار روش‌های محاسباتی میکروسکوپی بسیاری مطرح شده است. بر اساس نتایج گزارش شده، آسودگی تنشی و

ساختاری^۷، مکانیزم‌های مولکولی اولیه‌ی اثر حافظه‌داری و وابستگی‌اش به زمان هستند [۱۱-۱۲]. به‌منظور تسهیل دستیابی به اطلاعات میکروسکوپی پلیمرها، می‌توان برهم کنش اتم‌ها در مولکول‌های منفرد در یک زنجیره‌ی پلیمری را در نظر گرفت؛ اما دستیابی به اطلاعات مذکور با روش‌های محاسباتی میکروسکوپی بسیار دشوار بوده نیاز به روش‌های محاسباتی دیگر می‌باشد. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یک تکنیک قدرتمند برای پیش‌بینی خواص ترمومکانیکی پلیمرها در مقیاس مولکولی است. در این راستا، وانگ و همکاران^۸ رفتار انتقال شیشه‌ای و خواص مکانیکی (مانند مدول یانگ و ضریب پواسون) پلی اتیلن ترفتالات^۹ را به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی نموده و مکانیزم‌های حاکم را مورد مطالعه قرار دادند [۱۳]. در پژوهش دیگری [۱۴]، چرخه‌های ترمومکانیکی حافظه‌داری بر روی پلی ایزوپرن^{۱۱} اعمال شده و به‌منظور شناخت مکانیزم‌های مرتبط با حافظه‌داری، تغییر انرژی در طی این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج مطالعات این گروه از محققین، به نظر می‌رسد که بازیابی کرنش در دمای بالا تحت تأثیر نیروهای انتروپی باشد که این نیروها در دمای پایین غیرفعال هستند. تحقیق بعدی در این زمینه توسط قبادی و همکاران انجام شد. آن‌ها به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، رفتار حافظه‌داری پلی‌لاکتیک اسید را مورد بررسی قرار دادند. این پژوهشگران نشان دادند که درصد بازیابی شکل به شدت تحت تأثیر میزان کرنش اعمال شده در مرحله‌ی بارگذاری می‌باشد؛ به طوری که در این مطالعه، درصد بازیابی شکلی برای کرنش‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ درصد به ترتیب برابر با ۸۱، ۶۲ و ۴۲ درصد به دست آمد [۱۵]. در ادامه مون و همکاران^{۱۱} [۱۶]، انرژی داخلی پلی‌استایرن را هنگام تغییر شکل اندازه‌گیری کرده و نتیجه گرفتند که تغییر شکل دو جهته در دمای بالا تغییر مشهودی در انرژی داخلی پلیمر حافظه‌دار ایجاد نمی‌کند؛ بنابراین بازیابی شکل در دمای بالا، در اثر عاملی غیر از تغییر انرژی داخلی صورت می‌گیرد که این عامل را به تغییرات انتروپی نسبت دادند. در

تحقیق دیگری شی و همکاران^{۱۲} رفتار حافظه شکلی پلی اورتان را به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار دادند. طبق نتایج آن‌ها خاصیت حافظه شکلی پلیمر تا حد زیادی به خود تجمعی مولکولی^{۱۳} و نفوذ مولکولی نشأت گرفته از حرارت وابسته است [۱۷]. در تحقیق دیگری عبدالله و همکاران اثر هیدرولیز را بر روی دمای انتقال شیشه‌ای و خواص حافظه شکلی مخلوط پلیمری پلی کپرولاکتون/استایرن^{۱۴} مورد بررسی قرار داده و نشان دادند با تخریب پلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای و خواص حافظه شکلی پلیمر افت می‌کند [۱۸].

در مطالعات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای محاسبه‌ی دقیق برهم‌کنش‌های واندروالس و کلومبیک، از پتانسیل لnard-جونز استفاده می‌شود [۱۹-۲۰]. پتانسیل لnard-جونز یک پتانسیل تقریبی برای توصیف برهم‌کنش میان دو ذره (اتم یا مولکول) است که در فاصله‌های دور، نیروی جاذبه و در فاصله‌های نزدیک، نیروی دافعه دارند [۲۱-۲۲]. به منظور انجام این مدل از شبیه‌سازی، باید ابتدا از معادلات حرکت انتگرال‌گیری شود. الگوریتم مورد استفاده در انتگرال‌گیری از معادلات نیوتونی، ورله سرعتی می‌باشد. شایان ذکر است که سرعت اولیه مولکول‌ها، معمولاً با استفاده از توابع توزیع گوسی تعیین می‌شود [۲۳-۲۴].

پارامترهای متعددی بر روی رفتار حافظه شکلی پلیمر تأثیر می‌گذارد که بررسی آن به کمک آزمون‌های تجربی پرهزینه بوده و در برخی موارد میسر نیست. وزن مولکولی یکی از مهم‌ترین پارامترهای مذکور بوده که به آن پرداخته نشده است. در این تحقیق، وابستگی خواص ترمومکانیکی پلی‌لاکتیک اسید^{۱۵} به وزن مولکولی آن به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار می‌گیرد. نتایج حاصل می‌تواند به سنتز یک پلیمر دارای حافظه شکلی با وزن مولکولی بهینه کمک شایانی کند. به این منظور، در ابتدا دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر با وزن‌های مولکولی مختلف محاسبه شده و در ادامه مقادیر تثبیت و بازیابی شکل ثبت و آنالیز می‌گردد. بیشتر تحقیقات انجام شده بر روی پلیمرهای دارای حافظه‌ی شکلی به بررسی تجربی تغییرات پارامترهای

تثبیت و بازیابی شکل اختصاص یافته است و به مکانیزم حاکم بر آن پرداخته نشده است. شایان ذکر است که مشاهدات تجربی نمی‌تواند خواص ترمومکانیکی پلیمرها را در مقیاس میکروسکوپی بررسی کند؛ بنابراین، استخراج مکانیزم حاکم بر رفتار حافظه شکلی پلیمر از دیگر اهداف این مطالعه می‌باشد.

۲- جزئیات شبیه‌سازی

شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار لمپس انجام شد [۲۵]. همچنین به منظور ساخت مدل‌ها، نرم‌افزار متریالز استودیو به کار گرفته شد [۲۶]. به منظور شبیه‌سازی برهم‌کنش‌های پیوندی و غیرپیوندی در داخل زنجیره‌های پلیمری از پتانسیل CVFF استفاده گردید. برای محاسبه‌ی دقیق برهم‌کنش‌های واندروالس و کلومبیک، از پتانسیل لnard-جونز با شعاع قطع برابر با 12 \AA استفاده شد [۲۷]. علاوه بر این، به منظور کنترل دما و فشار از ترموستات و باروستات نوزهوور استفاده شد. برای مدل کردن پلیمر، جعبه‌های شبیه‌سازی با ابعاد $4,67 \times 4,67 \times 4,67 \text{ nm}$ ساخته شد. در این مطالعه، هر سلول محاسباتی حاوی پنج زنجیره‌ی پلیمری است که 9015 اتم را شامل بوده و وزن مولکولی آن برابر با 72000 g/mol می‌باشد (شکل ۱). باکس حاوی ۵ زنجیره با درجه پلیمریزاسیون 200 (PD-200) به عنوان مبنا در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر درجه پلیمریزاسیون بر خواص ترمومکانیکی پلیمر، دو مدل دیگر با درجه پلیمریزاسیون کمتر (PD-100) و بیشتر (PD-300) ساخته شد. در این پژوهش، تعداد منومرهای تشکیل دهنده‌ی یک زنجیره پلیمری به عنوان درجه پلیمریزاسیون در نظر گرفته شده است.

قبل از شروع شبیه‌سازی ترمومکانیکی اصلی، ضروری است که مدل‌های ساخته شده به تعادل برسند. بدین منظور، ابتدا جعبه‌های شبیه‌سازی با استفاده از الگوریتم گرادیان مزدوج^{۱۶} از نظر هندسی بهینه می‌شوند. سپس به منظور کمینه کردن انرژی پتانسیل، یک فرایند آیل سیکلی بر روی سل‌های محاسباتی انجام می‌شود. در این چرخه‌ی طراحی شده، دما با گام زمانی 0.25 fs از 298 K تا 600 K افزایش

انتقال (T_{trans})^{۲۰} برسد، شکل اولیه خود را بازیابی می‌کند [۳۰]. بازیابی شکل پس از N سیکل برابر با برآیند بازیابی‌ها در هر سیکل می‌باشد. این پارامتر که برای تشریح میزان بازیابی شکل در یک سیکل ارائه می‌شود پارامتر بازیابی شکل یا نرخ بازیابی کرنش^{۲۱} نام دارد. این پارامتر با R_r نشان داده شده و از طریق رابطه ۲ قابل محاسبه است که در آن ϵ_p کرنش باقی‌مانده پس از حرارت دادن، ϵ_m کرنش ماکزیمم در طی برنامه‌دهی و N تعداد چرخه‌ها می‌باشد [۳۱].

$$R_r(N) = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p(N)}{\epsilon_m - \epsilon_m(N-1)} \times 100\% \quad (2)$$

۳- صحت‌سنجی مدل پلیمری

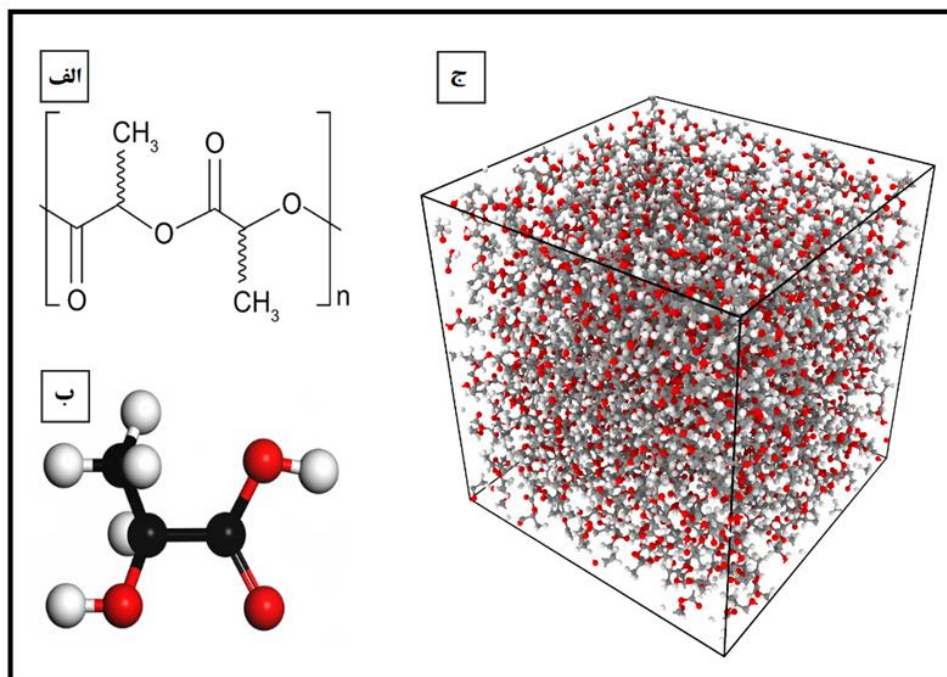
علاوه بر مقایسه‌ی چگالی مدل‌های پلیمری ساخته شده با نتایج تجربی، رفتار تنش-کرنش سلول پلیمر خالص نیز به‌عنوان یک خاصیت کلیدی برای اعتبارسنجی مدل محاسباتی مورد بررسی قرار گرفت. این آزمون با اعمال کشش تک محوره با نرخ کرنش ثابت $1 \times 10^{-10} S^{-1}$ با هنگرد NPT در دمای ۲۹۸ K و با گام زمانی ۱ fs انجام گرفت. در طی این آزمون، بر دو جهت جانبی فشار صفر اعمال شد [۳۲]. نمودار تنش کرنش حاصل از میانگین ۱۰ اجرا مجزا در شکل (۲) نمایش داده شده است. با توجه به این نمودار، مدول یانگ پلی‌لاکتیک اسید خالص ۳/۷۲ GPa به دست آمد. علاوه بر این، تنش و کرنش تسلیم آن به ترتیب برابر با ۲۱۰ MPa و ۶/۵٪ محاسبه شد. این نتایج با داده‌های حاصل از مطالعه پیشین انجام شده بر روی خواص مکانیکی پلی‌لاکتیک اسید [۳۳] که بر اساس آن مدول یانگ در بازه‌ی ۳/۴۵-۱ GPa و کرنش تسلیم در بازه‌ی ۱۰-۲٪ قرار می‌گیرد، مطابقت دارد. شایان ذکر است که به علت تفاوت در نرخ کرنش اعمال شده در مطالعه‌ی تجربی و شبیه‌سازی، تنش تسلیم به دست آمده در مقایسه با نتایج تجربی، بزرگ‌تر تخمین زده شده است. [۳۴].

یافته و سپس به دمای اتاق برمی‌گردد. به این صورت که در گام اول، هنگرد NPT در دمای ۲۰۰ K و در فشار ثابت محیط (۰/۱ MPa) به مدت ۰/۴ns بر مدل اعمال می‌شود. سپس جعبه شبیه‌سازی به کمک هنگرد NVT برای ۱ns تا دمای ۶۰۰ K حرارت داده شده و به مدت ۰/۸ ns در این دما نگه داشته می‌شود. در نهایت جعبه به مدت ۱ns تا دمای ۲۰۰ K سرد می‌شود. با تکرار چرخه‌ی آنیل پیشنهاد شده ساختار به خوبی به تعادل ساختاری مورد نظر می‌رسد. در این مطالعه تنش باقی‌مانده بعد از اعمال ۴ سیکل از سیستم حذف شد. بعد از اعمال فرایند آنیل و حذف تنش باقی‌مانده، چگالی پلیمر خالص در دمای اتاق برای مدل PD-200 به $1/23 g/cm^3$ رسید که تطابق خوبی با مقدار تجربی به دست آمده ($1/24 g/cm^3$) [۲۷-۲۸] دارد. بعد از گام آسوده‌سازی، چرخه‌ی حافظه شکلی می‌تواند انجام شود. چگالی مدل‌های پلیمری در جدول (۱) آورده شده است.

برای شناسایی خواص حافظه شکلی پلیمرها نیاز به تعریف و طراحی یک سری از پارامترهاست که در بین آن‌ها پارامتر تثبیت شکل^{۱۷} و بازیابی شکل^{۱۸} از اهمیت بیشتری برخوردارند. هنگامی که یک ماده پلیمری دارای حافظه شکلی به بالای دمای انتقال برده می‌شود، می‌توان تغییر شکل زیادی در آن ایجاد کرد که قسمت اعظم آن با کاهش دما به پایین دمای انتقال تثبیت می‌شود. این پارامتر که برای تشریح میزان تثبیت شکل در یک سیکل ارائه می‌شود، پارامتر تثبیت شکل یا نرخ تثبیت کرنش^{۱۹} نام دارد. این پارامتر با R_f نشان داده شده و از طریق رابطه (۱) قابل محاسبه است که در آن ϵ_m کرنش ماکزیمم در طی برنامه‌دهی، ϵ_u میزان کرنش بعد از سرد کردن و باربرداری و N تعداد چرخه‌ها می‌باشد [۲۹].

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m} \times 100\% \quad (1)$$

اگر پلیمر دارای حافظه شکلی که با سرد کردن یک تغییر شکل را در خود حفظ کرده است، به دمایی بالاتر از دمای

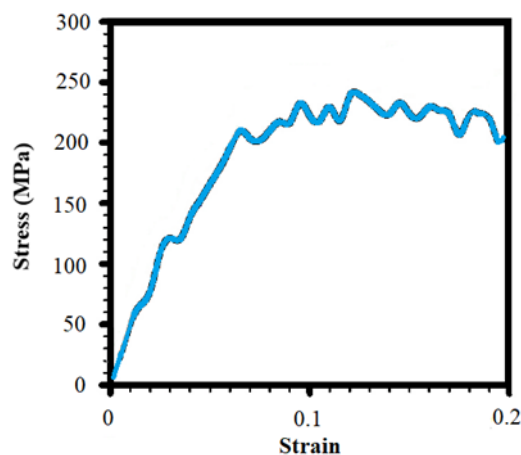


شکل (۱): (الف) ساختار شیمیایی پلی لاکتیک اسید، (ب) مولکول لاکتیک اسید (مشکی: کربن، قرمز: اکسیژن، سفید: هیدروژن) و (ج) جعبه شبیه‌سازی پلی لاکتیک اسید خالص.

است که تأثیر بسیاری بر اثر حافظه‌داری می‌گذارد [۳۵]–۳۶]. این دما، پلیمر را به دو حالت شیشه‌ای و لاستیکی تقسیم‌بندی می‌کند. وابستگی دمای انتقال شیشه‌ای به ترکیب شیمیایی، وزن مولکولی، تقید و تقارن زنجیره‌ها و برخی ویژگی‌های دیگر ماکرومولکول‌ها به‌طور مکرر و جامع مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به نتایج حاصل، وزن مولکولی بر دمای انتقال شیشه‌ای پلی لاکتیک اسید تأثیر دارد [۳۷]. فاکس و همکاران^{۲۲} [۳۸] تئوری حجم خالی^{۲۳} را برای توصیف انتقال شیشه‌ای پیشنهاد کردند. بر اساس این تئوری، افزایش دما تأثیر قابل توجهی بر افزایش حجم مولکول‌ها در زیر دمای انتقال شیشه‌ای ندارد؛ اما یک جهش در حجم خالی پلیمر در بالای دمای انتقال شیشه‌ای وجود دارد. ترسیم منحنی حجم مخصوص برحسب دما روش دیگری برای دستیابی به دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشد که در این پژوهش به کار گرفته شده است. در این روش، ساختار آسوده‌سازی شده تا دمای ۵۰۰ K در فشار ۵ MPa ۰/۱ با استفاده از هنگرد NPT به مدت ۱ ns گرم شده و به تعادل می‌رسد. سپس، تحت شرایط هم‌فشار، ساختار

جدول (۱): وزن مولکولی و چگالی اولیه هر یک از مدل‌های ساخته شده.

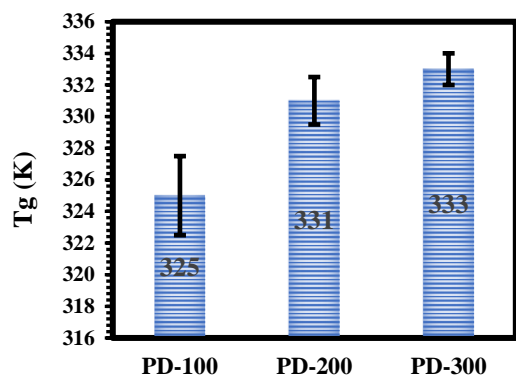
نام مدل	PD-100	PD-200	PD-300
وزن مولکولی (g/mol)	۳۶۰۰۰	۷۲۰۰۰	۱۰۸۰۰۰
چگالی (g/cm ³)	۱/۲۴	۱/۲۳	۱/۲۳



شکل (۲): منحنی‌های تنش کرنش سلول واحد پلی لاکتیک اسید خالص در دمای 298K

۴- دمای انتقال شیشه‌ای

دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر یک شاخص ترمودینامیکی مهم



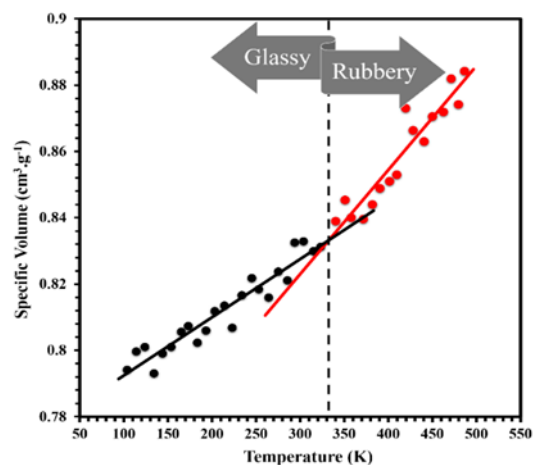
شکل (۴): میانگین و انحراف معیار (۵ بار تکرار) دمای انتقال شیشه‌ای پلی لاکتیک اسید با وزن‌های مولکولی مختلف.

۵- محاسبه‌ی پارامترهای حافظه‌ی شکلی و بررسی تأثیر وزن مولکولی بر آن‌ها

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، به‌منظور دستیابی به بینشی عمیق‌تر بر روی مکانیزم‌های مؤثر بر خواص حافظه‌ی شکلی پلیمر، مجموعه‌ای از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی انجام شد. چرخه‌ی ترمومکانیکی بر پایه‌ی این روش شامل مراحل پیش‌رو می‌باشد: الف) گرمایش از $T_i = 200\text{ K}$ تا $T_h = 500\text{ K}$ در 0.4 ns (ب) نگهداری در دمای T_h به مدت 0.4 ns (پ) کشش نمونه‌ها تا کرنش 0.5 در دمای T_h با نرخ کرنش 10^{10} s^{-1} (ت) آسوده‌سازی با هنگرد NVT به مدت 0.4 ns در دمای T_h (ث) سرمایش از T_h تا T_i در 0.4 ns (ج) ثابت نگه‌داشتن دما در T_i به مدت 0.2 ns با استفاده از هنگرد NVT (چ) باربرداری و آزادسازی تنش داخلی با استفاده از هنگرد NPT در T_i به مدت 0.5 ns و در نهایت (ح) آسوده‌سازی به‌صورت NPT انحرافی^{۲۵} در T_h به مدت 8 ns (به‌عنوان مرحله‌ی بازیابی شکل). گام زمانی در کل فرایند برابر با 1 fs در نظر گرفته شد.

به‌منظور اعتبارسنجی کد نوشته شده، ابتدا مقادیر تثبیت و بازیابی شکل برای پلیمر خالص، محاسبه شده و با مقادیر تجربی موجود به دست آمده مقایسه شد. این مقادیر به کمک رابطه‌های ۱ و ۲ و با داشتن مقادیر مختلف کرنش $\epsilon_m = 0.5$ ، ϵ_u و ϵ_p قابل محاسبه است. شکل (۵) نمودار کرنش و دما برحسب زمان را برای یک سیکل حافظه‌داری برای مدل PDLA نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً ذکر

حرارت دیده تا دمای 100 K با نرخ سرمایش 50 K/ns سرد می‌شود. نقطه‌ی تلاقی دو خط رگرسیون در مناطق لاستیکی و شیشه‌ای، T_g را تعیین می‌کند. فرایند مذکور در شکل (۳) نشان داده شده است که بر اساس آن T_g برابر با 331 K محاسبه شد که کاملاً نزدیک به مقدار به دست آمده از آنالیز مکانیکی-دینامیکی (328 K) [۲۷] می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود با افزایش وزن مولکولی، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها افزایش می‌یابد. دلیل این مطلب آن است که افزایش گره‌خوردگی^{۲۴} مولکول‌ها افزایش فاز تثبیت شده را در پی خواهد داشت. با توجه به پارامتر R-square که دقت اندازه‌گیری را نشان می‌دهد می‌توان دریافت که با افزایش درجه پلیمریزاسیون میزان دقت دمای انتقال به دست آمده بیشتر می‌شود؛ به‌طوری‌که این مقدار برای مدل‌های PD-100، PD-200 و PD-300 به ترتیب برابر با 0.96 ، 0.97 و 0.98 محاسبه شد. این موضوع از آنجا ناشی می‌شود که زنجیره‌های کوتاه با افزایش دما و رسیدن به حالت لاستیکی نوسان بیشتری در تغییر حجم نسبت به زنجیره‌های بلندتر از خود نشان می‌دهند.



شکل (۳): محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای پلی لاکتیک اسید از طریق نمودار حجم ویژه-دما.

شد؛ در اولین مرحله ی سیکل ترمومکانیکی تک جهته، مدل تا $K = 500$ افزایش دما خواهد داشت (الف). در ادامه بعد از آسوده سازی تحت هنگرد NVT (ب)، مدل تا کرنش ۵۰٪ تحت کشش قرار گرفته (پ) و مجدداً تحت همان هنگرد قبلی به آسایش می رسد (ت). بعد از سرد کردن (ث)، مدل در ابتدا تحت هنگرد NVT در دمای TI به آسایش رسیده (ج) و باربرداری انجام می پذیرد (چ). در طی مرحله ی باربرداری، مدل اندکی تغییر اندازه را تجربه می کند. با توجه به تغییر کرنش در راستای محور Z در طی فرایند باربرداری و با استفاده از رابطه (۱) می توان درصد تثبیت شکل را در ابتدا (در نقطه ۱) محاسبه نمود. برای مدل پلیمر پایه (PD-200)، مقدار ϵ_u برابر با ۰/۴۶ به دست آمد که با جایگزینی آن در رابطه (۱)، مقدار ۹۲٪ برای R_f محاسبه می شود. در ادامه با شروع مرحله ی گرمایش مجدد تحت شرایط NPT هیدرواستاتیک^{۲۶} (ح)، مدل، افزایش طول اندکی در راستای محور Z را تجربه می کند (نقطه ی ۲ تا ۳) که این افزایش طول به افزایش تحرک زنجیره ها نسبت داده می شود. در نهایت، با نگه داشتن نمونه در دمای 500K تحت شرایط انحرافی بعد از 8ms ، با استفاده از رابطه ۲ بازیابی شکلی ۷۶٪ برای مدل PDLLA حاصل می شود (د) که به مقدار تجربی آن (۸۱٪) نزدیک است [۲۷].

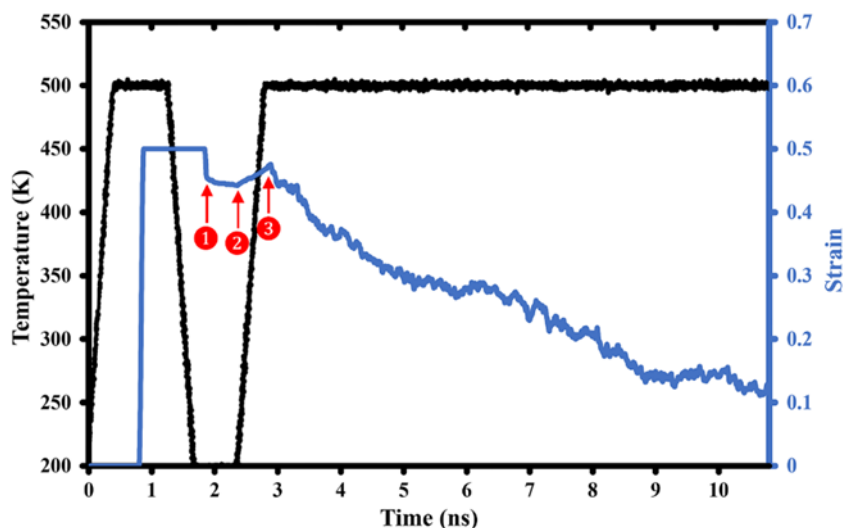
فرایند بازیابی شکل بر اساس انتقال شیشه ای -لاستیکی رخ می دهد. در حالت شیشه ای تمام حرکات سگمنت های پلیمر، فریز شده و یخ زده است. انتقال به حالت لاستیکی، با افزایش فعالیت حرارتی همراه بوده و چرخش حول باند سگمنت ها را افزایش می دهد. این حالت، زنجیره ها را قادر می سازد که یک پیکربندی تعادلی بدون باز شدن گره ها اختیار کنند. پیکربندی "کوئیل تصادفی"^{۲۷} شکل اصلی ماکرومولکول ها می باشد؛ زیرا که از لحاظ انتروپی محتمل ترین حالت را دارد. نقاط اتصال عرضی فیزیکی تشکیل شده به وسیله ی گره خوردگی های بین مولکولی، فاز تثبیت شده در پلی لاکتیک اسید بوده و تعیین کننده ی شکل اصلی است. از طرف دیگر کوئیل های تصادفی موجود بین نقاط اتصال عرضی فیزیکی، فاز بازگشت پذیر در

پلی لاکتیک بود و تعیین کننده ی شکل انتقالی هستند. در واقع انتقال شیشه ای -لاستیکی منجر به تبدیل کوئیل های تصادفی به زنجیره های کشیده شده و بالعکس می شود که انتقال از شکل انتقالی به اصلی را در پی خواهد داشت [۳۹]. ژانگ و همکاران گزارش کردند که ایجاد نسبتی بهینه از فاز ثابت و فاز بازگشت پذیر (مثل کوئیل های تصادفی که وزن مولکولی اندکی دارند) در ریزساختار پلیمر کلید دستیابی به اثر حافظه شکلی می باشد [۳۹]. این گروه از محققین، تأثیر وزن مولکولی بر پارامترهای حافظه شکلی پلی ال-لاکتیک اسید را به کمک شبیه سازی دینامیک مولکولی و با به کارگیری پتانسیل PCFF مورد بررسی قرار دادند. آن ها همچنین تغییرات مورفولوژی این پلیمر نیمه بلوری در یک سیکل حافظه شکلی را به عنوان مکانیزم حاکم بر رفتار حافظه شکلی پلیمر گزارش کردند [۳۹]. از آنجایی که نواحی بلوری در مدل های ساخته شده توسط این محققین در نظر گرفته نشده است لذا نتایج حاصل با خطا همراه می باشد. با در نظر گرفتن این موضوع، در این مطالعه، مدل پلی دی ال-لاکتیک اسید ساخته شد که پلیمری کاملاً آمورف بوده و عدم وجود نواحی بلوری در آن منجر به حذف خطاهای موجود می شود. همچنین تغییرات انتروپی مبنای مکانیزم حاکم بر رفتار حافظه شکلی در نظر گرفته شد. شایان ذکر است که در پژوهش حاضر، به منظور محاسبه برهم کنش بین اتم ها از پتانسیل CVFF استفاده شد. پتانسیل CVFF سازگاری بیشتری با مدل پلی لاکتیک اسید ساخته شده در نرم افزار متریالز استدیو دارد و می تواند نتایج دقیق تری را به همراه داشته باشد.

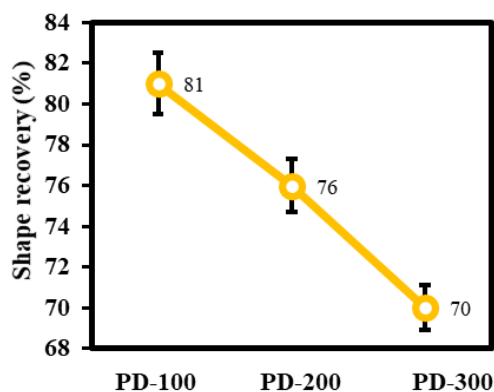
شکل های (۶) و (۷) میزان تثبیت و بازیابی شکل پلی لاکتیک اسید در وزن های مولکولی مختلف را نشان می دهند. با توجه به نتایج به دست آمده، میزان بازیابی شکل برای مدل PD-100 برابر با ۹۰٪ می باشد. شایان ذکر است که با افزایش وزن مولکولی، درصد تثبیت شکل برای مدل های PD-200 و PD-300 به ترتیب ۲٪ و ۴٪ افزایش می یابد. با مشاهده تغییرات پارامتر بازیابی شکل می توان پی برد که این فاکتور، روند متفاوتی را نسبت به تثبیت شکل

انتروپیی بیشتری می‌تواند در پی انتقال از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی آن ایجاد شود. همچنین مشخص شد که تغییرات انتروپیی بیشتر، منجر به افزایش بازیابی شکل می‌شود. با در نظر گرفتن این نکته که یک پلیمر در حالت کریستالی، ساختار متراکم‌تر و چگالی بالاتری نسبت به حالت آمورف اش دارد، از مطالب بیان شده می‌توان نتیجه گرفت از آنجایی که پلیمر آمورف محدودیت حرکتی کمتر و در نتیجه انتروپیی بیشتری نسبت به پلیمر کریستالی دارد، میزان بازیابی شکل پلیمر در حالت آمورف بیشتر خواهد. پس می‌توان استنباط نمود که افزایش وزن مولکولی پلیمر، میزان بلورینگی آن را بیشتر می‌کند که این امر، متعاقباً کاهش میزان بازیابی شکل را در پی خواهد داشت.

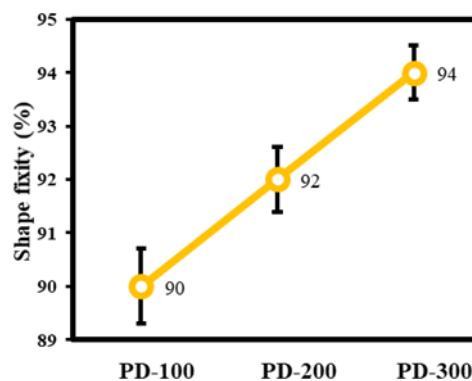
دنبال می‌کند؛ به عبارت دیگر، این مقدار از ۸۱٪ برای مدل PD-100 به ۷۶٪ و ۷۹٪ به ترتیب برای مدل‌های PD-200 و PD-300 کاهش می‌یابد. در شبیه‌سازی سیکل حافظه‌داری پلی‌لاکتیک اسید، مدل‌های با وزن مولکولی بالاتر، زنجیره‌های بلندتر و نقاط اتصال عرضی فیزیکی بیشتری دارند؛ بنابراین با افزایش وزن مولکولی، تثبیت شکل پلیمر بیشتر خواهد شد. از طرف دیگر، هنگامی که وزن مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد، سگمنت‌های فعال مولکولی نسبت پایین‌تری از کل زنجیره‌ها را به خود اختصاص می‌دهند که این امر کاهش بازیابی شکل را در پی خواهد داشت [۳۹]. در پژوهش اخیر انجام شده توسط نویسندگان [۲۷] نشان داده شد که هرچه انتروپیی یک ساختار بیشتر باشد، تغییرات



شکل (۵): چرخه ترمومکانیکی پلی‌لاکتیک اسید. شماره (۱) مربوط به مرحله‌ی باربرداری و تثبیت شکل، شماره (۲) مربوط به مرحله‌ی حرارت دهی مجدد و شماره (۳) آغاز مرحله‌ی بازیابی شکل را نشان می‌دهد.



شکل (۷): روند تغییرات درصد بازیابی شکل با افزایش وزن مولکولی پلی‌لاکتیک اسید (میانگین و انحراف معیار حاصل از ۵ آزمون).



شکل (۶): روند تغییرات درصد تثبیت شکل با افزایش وزن مولکولی پلی‌لاکتیک اسید (میانگین و انحراف معیار حاصل از ۵ آزمون).

۶- نتیجه گیری

در این مطالعه، اثر حافظه شکلی پلی لاکتیک اسید آمورف تحت کشش تک جهته مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مدل‌های پلیمری به کمک نرم‌افزار متریالز استودیو ساخته شده و شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار لمپس انجام شد. به منظور صحت‌سنجی مدل‌های پلیمری ساخته شده، دمای انتقال شیشه‌ای و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، رفتار حافظه شکلی پلیمر، به کمک پارامترهای تثبیت و بازیابی شکل محاسبه گردید. نتایج حاصل از این تحقیق در زیر لیست شده است:

- افزایش وزن مولکولی پلیمر منجر به تغییر دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود؛ به طوری که مقدار آن از ۳۲۵ K برای مدل PD-100 به ترتیب به ۳۳۱ K و ۳۳۳ K برای مدل‌های PD-200 و PD-300 افزایش می‌یابد.
- در واقع، ازدیاد وزن مولکولی با افزایش فاز تثبیت شده در پلیمر، حرکت نسبی زنجیره‌ها را محدود می‌کند که این موضوع دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر را در پی خواهد داشت.
- وزن مولکولی تأثیر به‌سزایی بر پارامترهای حافظه شکلی می‌گذارد.
- برخلاف پارامتر تثبیت شکل که با افزایش وزن مولکولی بهبود می‌یابد، پارامتر بازیابی شکل به علت افزایش نسبت فاز ثابت به فاز بازگشت‌پذیر کاهش می‌یابد.
- با دو و سه برابر شدن وزن مولکولی، میزان بازیابی شکل به ترتیب ۲٪ و ۴٪ افزایش و میزان بازیابی شکل ۵٪ و ۱۱٪ کاهش می‌یابد.
- بازیابی شکل از تغییرات انتروپی ناشی می‌شود. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام شده در این مطالعه، ابزار بسیار مناسبی برای پیش‌بینی خواص حافظه شکلی پلیمرهای حافظه‌دار خواهد بود. در این راستا، تأثیر تغییرات نرخ کرنش و افزودن نانوفیلر به زمینه پلیمری بر پارامترهای حافظه شکلی می‌تواند موضوع‌های ارزشمندی برای مطالعات آتی باشد.

۷- تقدیر و تشکر

نویسندگان از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) بابت حمایت مالی از این پژوهش قدردانی می‌کنند (شماره گزنت: ۹۸۰۰۳۱۹۴)

۸- فهرست منابع

- [1] H. Meng & G. Li, "A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites", *Polymer*, vol. 54, no. 9, pp. 2199-2221, 2013.
- [2] W. Nie, C. Peng, X. Zhou, L. Chen, W. Wang, Y. Zhang, ... & C. He, "Three-dimensional porous scaffold by self-assembly of reduced graphene oxide and nano-hydroxyapatite composites for bone tissue engineering", *Carbon*, vol. 116, pp. 325-337, 2017.
- [3] M. Amini & S. Wu, "Designing a polymer blend nanocomposite with triple shape memory effects", *Composites Communications*, vol. 23, pp. 100564, 2021.
- [4] A. P. Gupta & V. Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-Polylactide: A critique", *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 10, pp. 4053-4074. 2007.
- [5] Y. Saito, T. Tanaka, A. Andoh, H. Minematsu, K. Hata, T. Tsujikawa, ... & Y. Fujiyama, "Novel biodegradable stents for benign esophageal strictures following endoscopic submucosal dissection", *Digestive Diseases and Sciences*, vol. 53, no. 2, pp. 330-333, 2008.
- [6] M. Amini, S. Kalantari & A. Khavandi, "Analysis of tensile failure mode and the mechanism dominated over polymer composite degradation", *Journal of Science and Technology of Composites*, vol. 6, no. 4, pp. 601-608, 2020.
- [7] M. Amini & A. Khavandi, "Evaluation of the water absorption content effect on the dielectric properties and tensile strength of polymer composites", *Journal of Science and Technology of Composites*, vol. 6, no. 2, pp. 300-309, 2019.
- [8] M. Amini & A. Khavandi, "Evaluation of the electrical properties and mechanical behavior of insulator's composite core in harsh environments", *Materials Research Express*, vol. 5, no. 11, pp. 115306, 2018.
- [9] S. H. Söntjens, T. A. Engels, T. H. Smit & L. E. Govaert, "Time-dependent failure of amorphous poly-d, l-lactide: Influence of molecular

- modified Lennard-Jones potential function", *Heat and mass transfer*, vol. 47, no. 5, pp. 579-588, 2011.
- [20] D. Toghraie Semiromi & A. R. Azimian, "Nanoscale Poiseuille flow and effects of modified Lennard-Jones potential function", *Heat and mass transfer*, vol. 46, no. 7, pp. 791-801, 2010.
- [21] D. Toghraie Semironi & A. R. Azimian, "Molecular dynamics simulation of liquid-vapor phase equilibrium by using the modified Lennard-Jones potential function", *Heat and mass transfer*, vol. 46, no. 3, pp. 287-294, 2010.
- [22] M. Tohidi & D. Toghraie, "The effect of geometrical parameters, roughness and the number of nanoparticles on the self-diffusion coefficient in Couette flow in a nanochannel by using of molecular dynamics simulation", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 518, pp. 20-32, 2017.
- [23] P. Alipour, D. Toghraie, A. Karimipour & M. Hajian, "Modeling different structures in perturbed Poiseuille flow in a nanochannel by using of molecular dynamics simulation: Study the equilibrium", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 515, pp. 13-30, 2019.
- [24] M. Tahmasebipour, R. Ahmadi M. Modarres, "Analysis of thermo-mechanical behavior of gold nanowire by using molecular dynamics method", in *Persian, New Process in Material Engineering*, vol. 13, no. 1, pp. 91-101, 2019.
- [25] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics", *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1-19, 1995.
- [26] Biovia DS. *Materials Studio. R2* (Dassault Systèmes BIOVIA, San Diego); 2017.
- [27] M. Amini, K. Hasheminejad & A. Montazeri, "Experimentally guided MD simulation to enhance the shape memory behavior of polymer-based nanocomposites: Towards elaborating the underlying mechanism", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 138, pp. 106055, 2020.
- [28] S. Farah, D. G. Anderson & R. Langer, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review", *Advanced drug delivery reviews*, vol. 107, pp. 367-92, 2016.
- [29] H. Lian, W. Chang, Q. Liang, C. Hu, R. Wang, L. Zu & Y. Liu, "A shape memory polyurethane based ionic polymer-carbon nanotube weight", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 13, pp. 69-77, 2012.
- [10] X. L. Lu, W. Cai, Z. Gao & W. J. Tang, "Shape memory effects of poly (L-lactide) and its copolymer with poly (ϵ -caprolactone)", *Polymer Bulletin*, vol. 58, no. 2, pp. 381-391, 2007.
- [11] Y. Liu, K. Gall, M. L. Dunn, A. R. Greenberg & J. Diani, "Thermomechanics of shape memory polymers: uniaxial experiments and constitutive modeling", *International Journal of Plasticity*, vol. 22, no. 2, pp. 279-313, 2006.
- [12] T. D. Nguyen, H. J. Qi, F. Castro & K. N. Long, "A thermoviscoelastic model for amorphous shape memory polymers: incorporating structural and stress relaxation", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 56, no. 9, pp. 2792-2814, 2008.
- [13] Y. H. Wang, W. H. Wang, Z. Zhang, L. Xu & P. Li, "Study of the glass transition temperature and the mechanical properties of PET/modified silica nanocomposite by molecular dynamics simulation", *European Polymer Journal*, vol. 75, pp. 36-45, 2016.
- [14] J. Diani & K. Gall, "Molecular dynamics simulations of the shape-memory behaviour of polyisoprene", *Smart Materials and Structures*, vol. 16, no. 5, pp. 1575, 2007.
- [15] E. Ghobadi, M. Heuchel, K. Kratz & A. Lendlein, "Influence of the addition of water to amorphous switching domains on the simulated shape-memory properties of poly (L-lactide)", *Polymer*, vol. 54, no. 16, pp. 4204-4211, 2013.
- [16] J. Moon, J. Choi & M. Cho, "Programmed shape-dependence of shape memory effect of oriented polystyrene: A molecular dynamics study", *Polymer*, vol. 102, pp. 1-9, 2016.
- [17] S. Shi, Q. Liu, T. Xu & M. Oeser, "Study on the effect of transition temperature on shape memory behavior in polyurethane based on molecular dynamics simulation", *Materials Research Express*, vol. 6, no. 11, pp. 115323, 2019.
- [18] A. Ben Abdallah, F. Gamaoun, A. Kallel & A. Tcharkhtchi, "Molecular weight influence on shape memory effect of shape memory polymer blend (poly (ϵ -caprolactone)/ styrene-butadiene-styrene)", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, no. 5, pp. 49761, 2021.
- [19] D. T. Semiromi & A. R. Azimian, "Molecular dynamics simulation of non-droplets with the

۹- پی نوشت

- [1] Surgical Sutures
 [2] Scaffold
 [3] Stent
 [4] Orthopedic Implant
 [5] Söntjens et al
 [6] Lu et al
 [7] Structural and Stress Relaxation
 [8] Wang et al
 [9] Poly (Ethylene Terephthalate)
 [10] Polyisoprene
 [11] Moon et al
 [12] Shi et al
 [13] Molecular Self-Aggregation
 [14] Poly (Caprolactone)/Styrene
 [15] Poly (D L-Lactic) Acid (PDLA)
 [16] Conjugate Gradient
 [17] Shape Fixity
 [18] Shape Recovery
 [19] Strain Fixity Rate
 [20] Transition Temperature
 [21] Strain Recovery Rate
 [22] Fox et al
 [23] Free Volume
 [24] Entanglement
 [25] Deviatoric
 [26] Hydrostatic
 [27] Random Coil
- composite", RSC advances, vol. 7, no. 73, pp. 46221-46228, 2017.
- [30] C. Likitaporn, P. Mora, S. Tiptipakorn & S. Rimdusit, "Recovery stress enhancement in shape memory composites from silicon carbide whisker-filled benzoxazine-epoxy polymer alloy", Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 29, no. 3, pp. 388-396, 2018.
- [31] N. Mirtschin & T. Pretsch, "Programming of one-and two-step stress recovery in a poly (ester urethane)", Polymers, vol. 9, no. 3, pp. 98, 2017.
- [32] D. Hossain, M. A. Tschopp, D. K. Ward, J. L. Bouvard, P. Wang & M. F. Horstemeyer, "Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene", Polymer, vol. 51, no. 25, pp. 6071-6083, 2010.
- [33] S. Farah, D. G. Anderson & R. Langer, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review", Advanced drug delivery reviews, vol. 107, pp. 367-392, 2016.
- [34] K. Hasheminejad & A. Montazeri, "Enhanced interfacial characteristics in PLA/graphene composites through numerically-designed interface treatment", Applied Surface Science, vol. 502, pp. 144150, 2020.
- [35] M. Amini & A. Khavandi, "Synergistic effects of mechanical and environmental loading in stress corrosion cracking of glass/polymer composites", Journal of Composite Materials, vol. 53, no. 24, pp. 3433-3444, 2019.
- [36] M. Amini & A. Khavandi, "Degradation of polymer-based composites in corrosive media: experimental attempts towards underlying mechanisms", Mechanics of Time-Dependent Materials, vol. 23, no. 2, pp. 153-172, 2019.
- [37] R. H. Gee, N. Lacevic & L. E. Fried, "Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization", Nature Materials, vol. 5, no. 1, pp. 39-43, 2006.
- [38] T. G. Fox Jr & P. J. Flory, "Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight", Journal of Applied Physics, vol. 21, no. 6, pp. 581-591, 1950.
- [39] X. J. Zhang, Q. S. Yang, X. Liu, J. J. Shang & J. S. Leng, "Atomistic investigation of the shape-memory effect of amorphous poly (L-lactide) with different molecular weights", Smart Materials and Structures, vol. 29, no. 1, pp. 015040, 2019.