

# Polimeri a memoria di forma (SMP)

Principi della memoria di forma

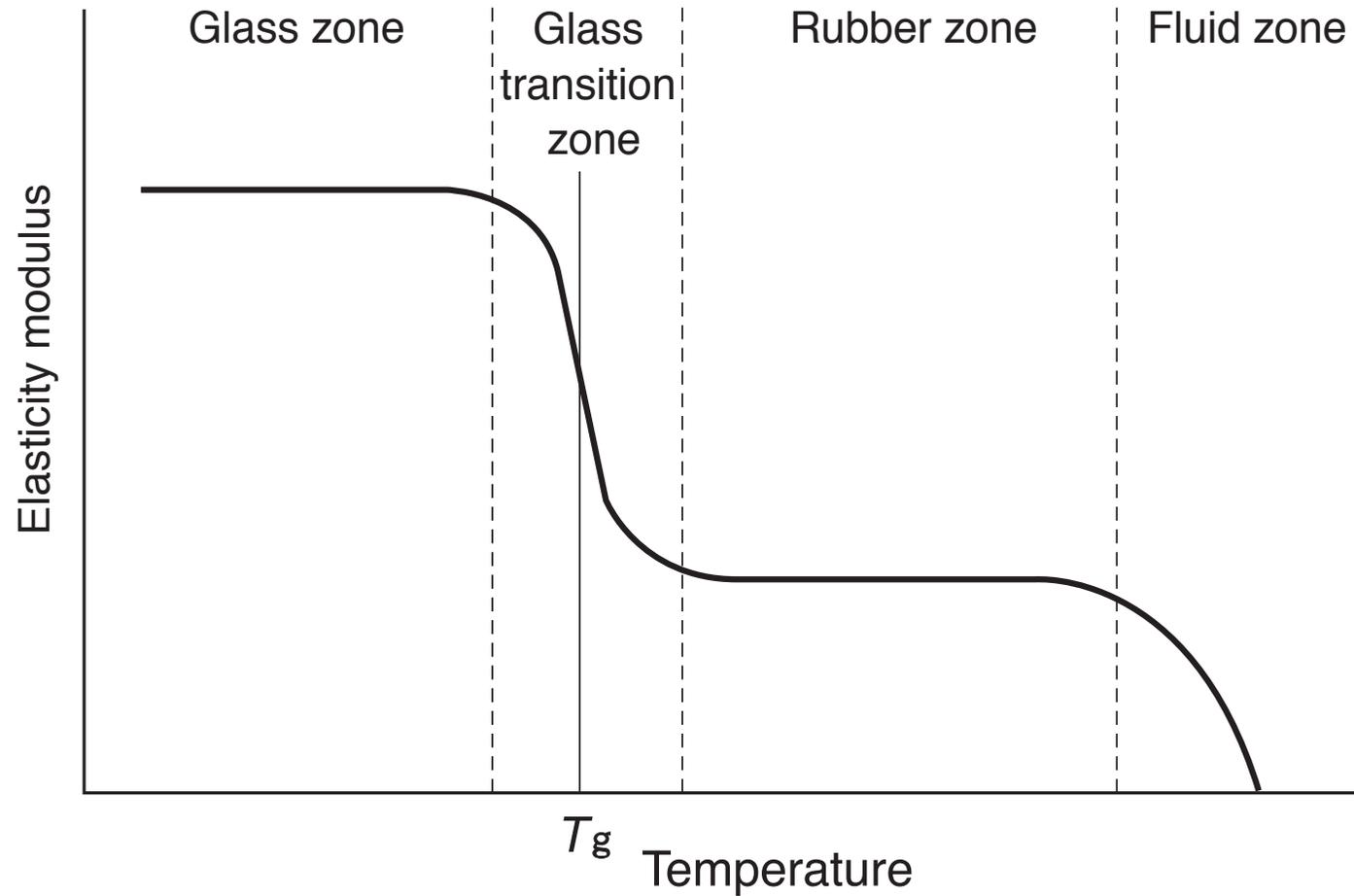
Applicazioni

Produzione e tipi di polimeri

# Polimeri a memoria di forma

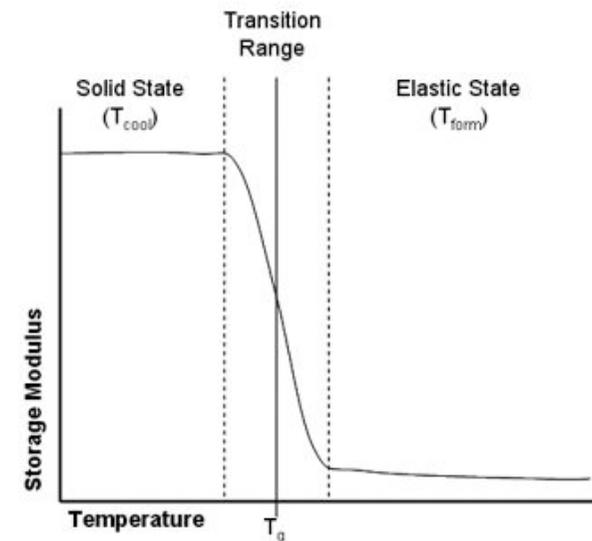
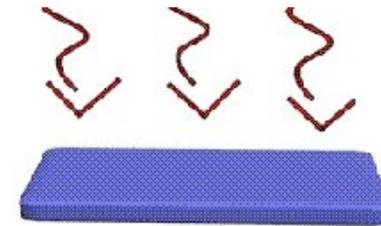
- I polimeri hanno moduli elastici che vanno dalla bachelite (andiamo verso i vetri) alle gomme più soffici.
- I polimeri a memoria di forma (SMP: Shape Memory Polymers) hanno entrambe le caratteristiche
- Esibiscono una temperatura di transizione vetrosa con brusco cambio del modulo di elasticità
- Ad alta temperatura sono soffici e possono venir modellati (cambiando la loro forma)
- Scendendo sotto la  $T_g$  ritornano rigidi ma mantengono la forma imposta
- Ritornando ad alta  $T$  riprendono la forma originale

# Dipendenza dalla T del modulo elastico



# Caratteristiche SMP

- Cambio radicale da polimero molto rigido a uno stato più elastomerico
- Possiamo deformare il polimero sopra la  $T_g$  fino al 200% e congelare la nuova forma sotto la  $T_g$
- Se riscaldiamo di nuovo sopra la temperatura cosiddetta di switching il polimero senza vincoli, ritorna alla sua forma originale
- La  $T_g$  può variare tra i  $-30^\circ\text{C}$  e i  $+260^\circ\text{C}$
- Numero di cicli senza limiti



# Come funzionano gli SMP

- Abbiamo bisogno di un polimero funzionalizzato per fissare temporaneamente una deformazione meccanica
- In genere si usano polimeri termosensibili
- I polimeri termoplastici a memoria di forma sono composti da almeno due fasi o blocchi distinti
  - uno con la temperature di transizione più alta ( $T_{perm}$ ) stabilizza la forma permanente come una rete fisica
  - la seconda fase ha una  $T_{trans}$  più bassa (può essere una  $T_g$  o di fusione) e serve da switch
  - $T_{trans} < T_{perm}$ , si deformano tra  $T_{trans}$  e  $T_{perm}$
- $T_{switch}$  è la temperatura intermedia alla quale si possono deformare e viene stabilita tramite test termomeccanico

# Velocità di deformazione/recupero della forma

- Velocità di fissaggio della forma (deformata); dipende dall'abilità del segmento switching (o soft) nel fissare la deformazione meccanica (definita al numero di ciclo N)
- Velocità di recupero della forma tra due cicli N-1 ed N

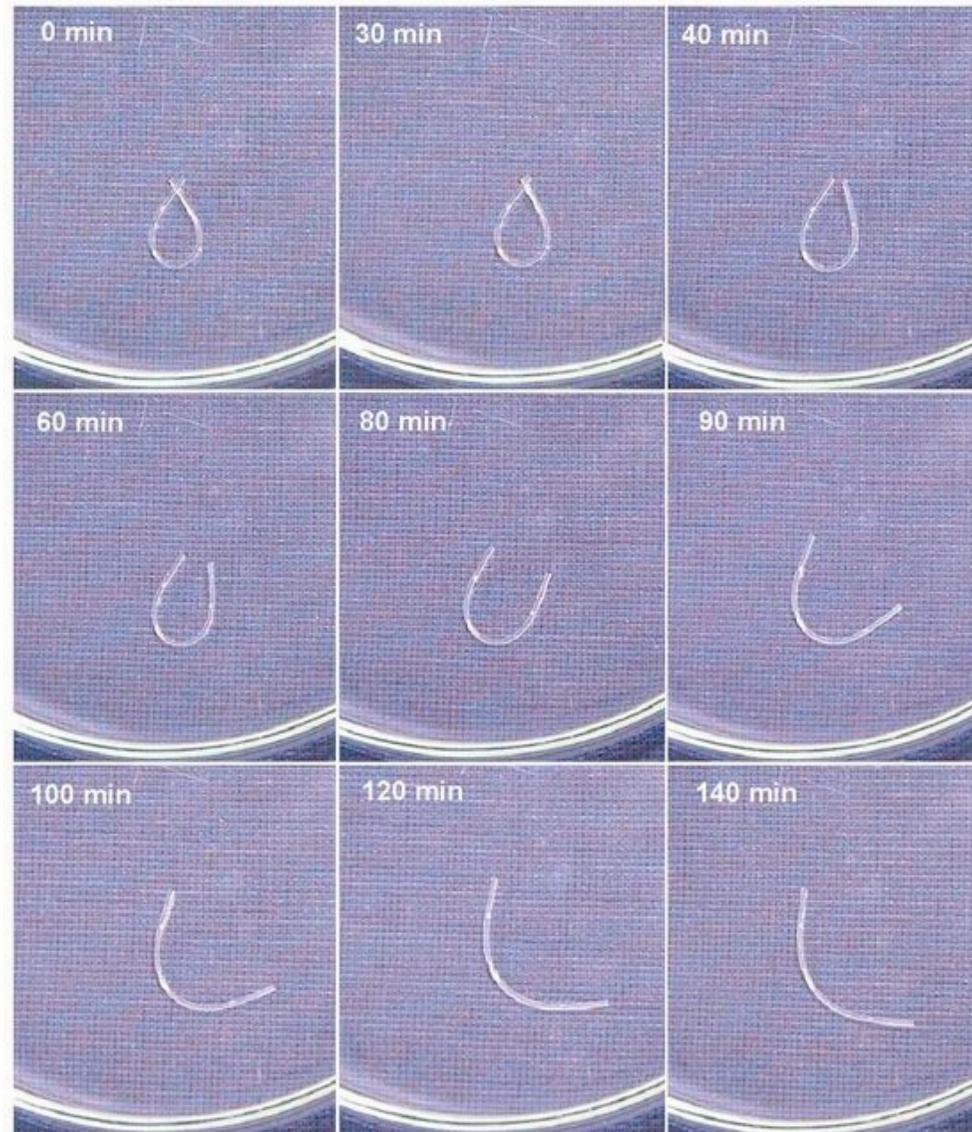
$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m}$$

deformazione a bassa T      deformazione imposta

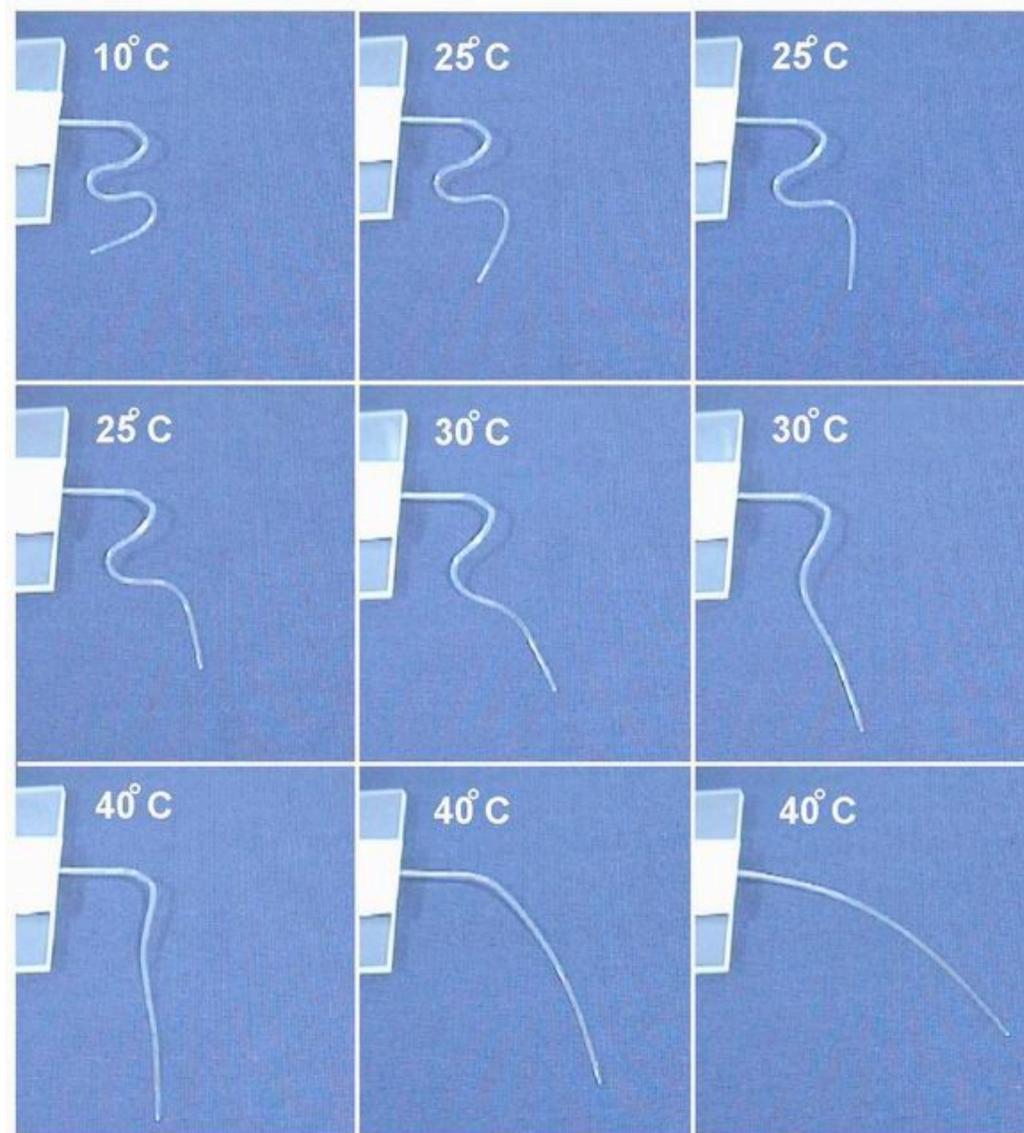
deformazione ad alta T

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N-1)}$$

# Recupero della forma

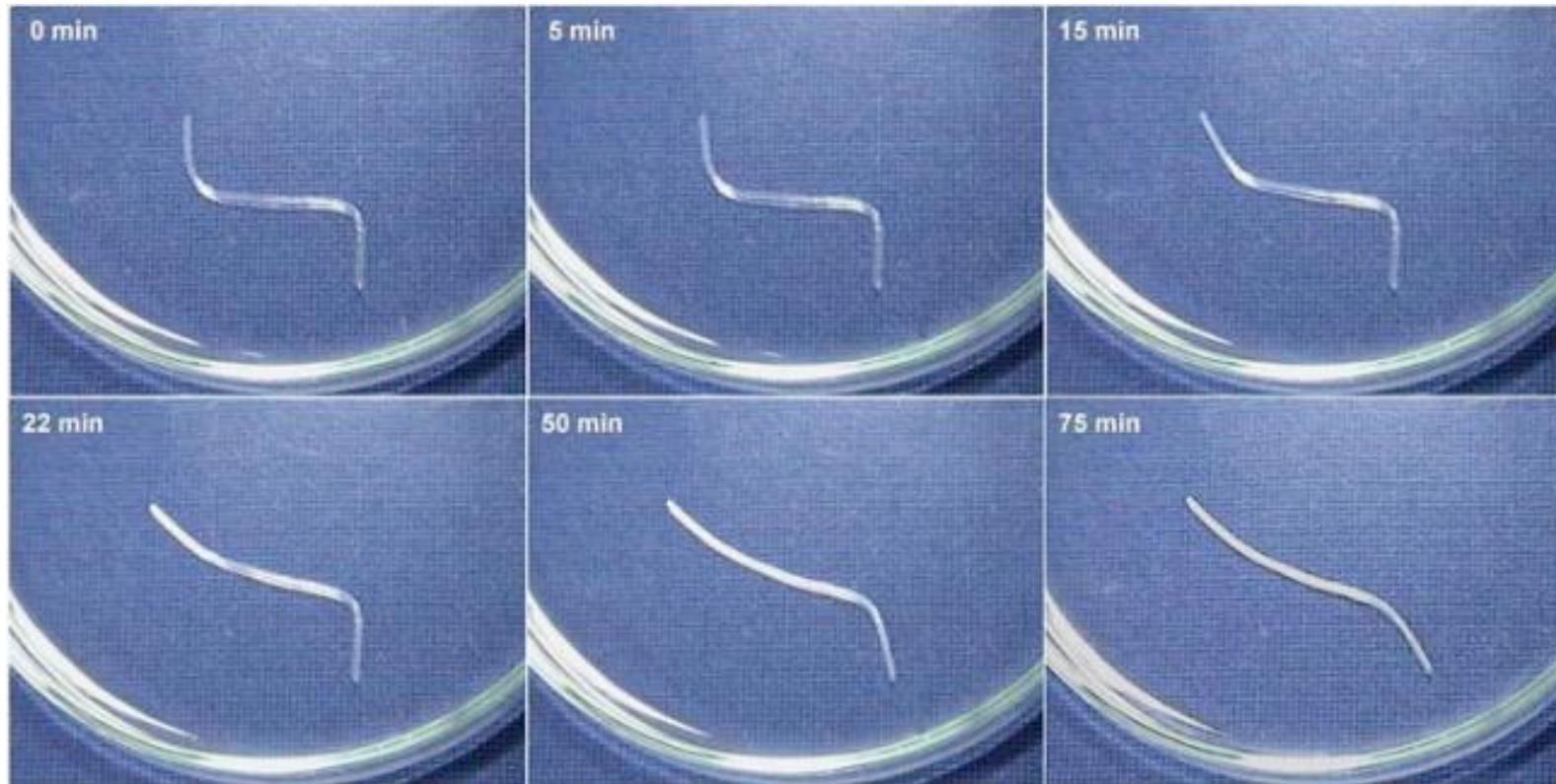


# Recupero della forma controllato



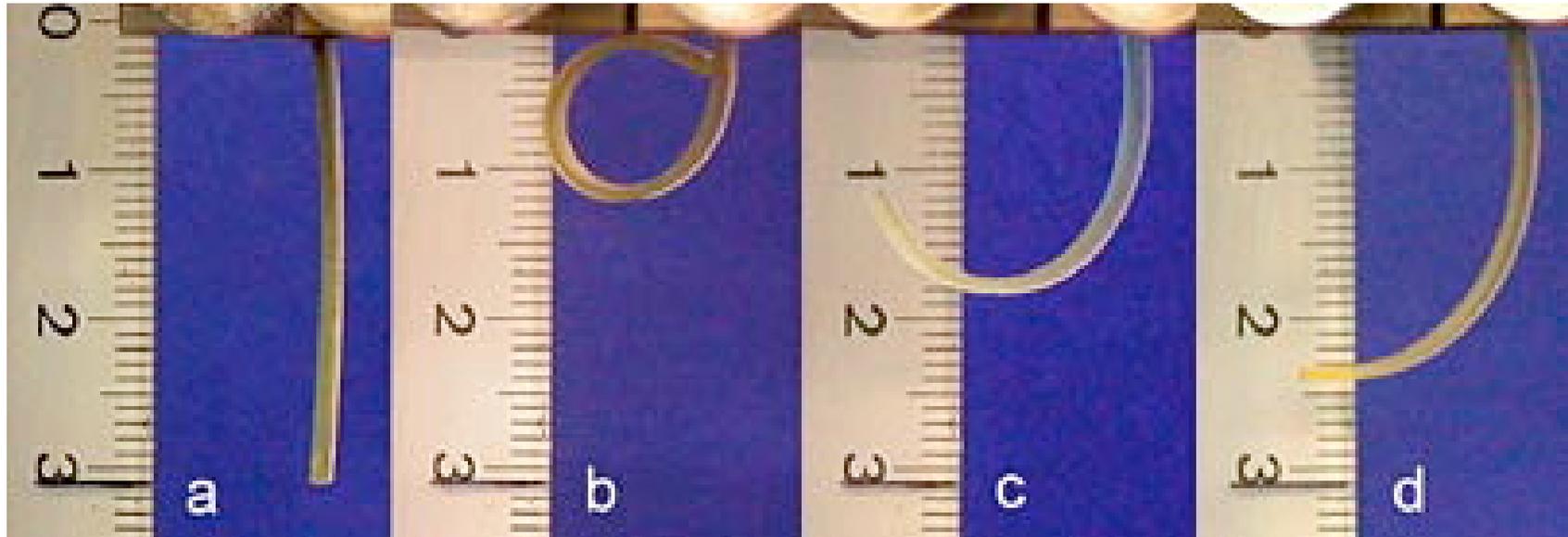
## Altro esempio (con un FG-SMP)

- Utilizzando functionally graded shape memory polymers, possiamo controllare il modo in cui la forma viene recuperata, passando attraverso forme intermedie predeterminate



## Il recupero della forma con radiazione UV

- Alcuni polimeri possono recuperare la forma in maniera controllata tramite radiazione UV, invece che calore

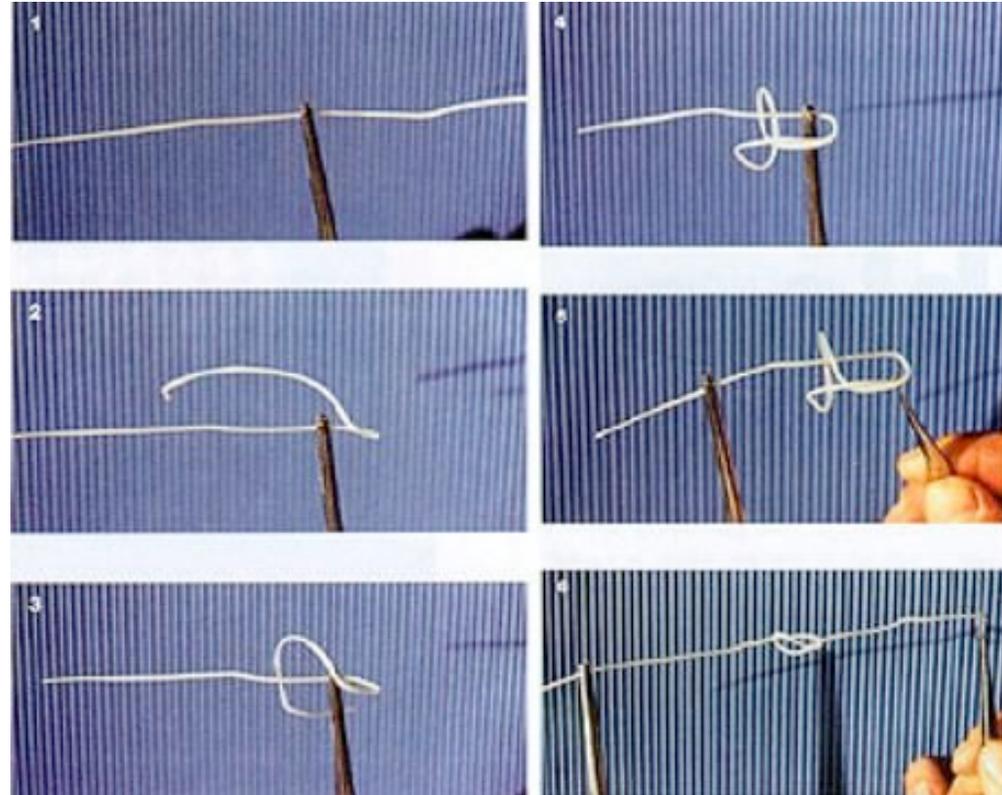
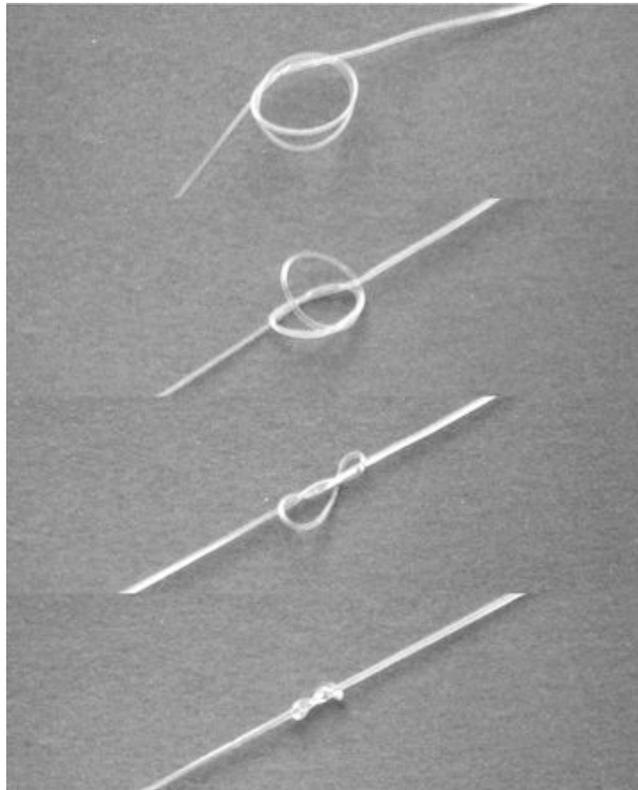


# Applicazioni

# Tipi di applicazioni

- Come polimeri a memoria di forma (dal recupero della forma ad attuatori, morphing oppure per impaccare strutture più grandi)
- Come matrici per compositi che diventano a memoria di forma
- Come polimeri biodegradabili per il campo biomedico
- Come materiali a gradiente funzionale per controllare il recupero della forma
- I settori di maggiore applicazione sono:
  - campo biomedico
  - campo aerospaziale
  - campo tessile (tessuti intelligenti)

# Fili per sutura biodegradabili



20°C

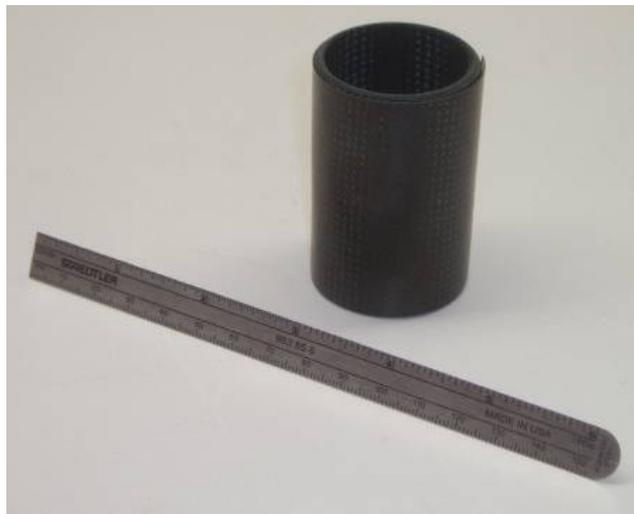
37°C

41°C

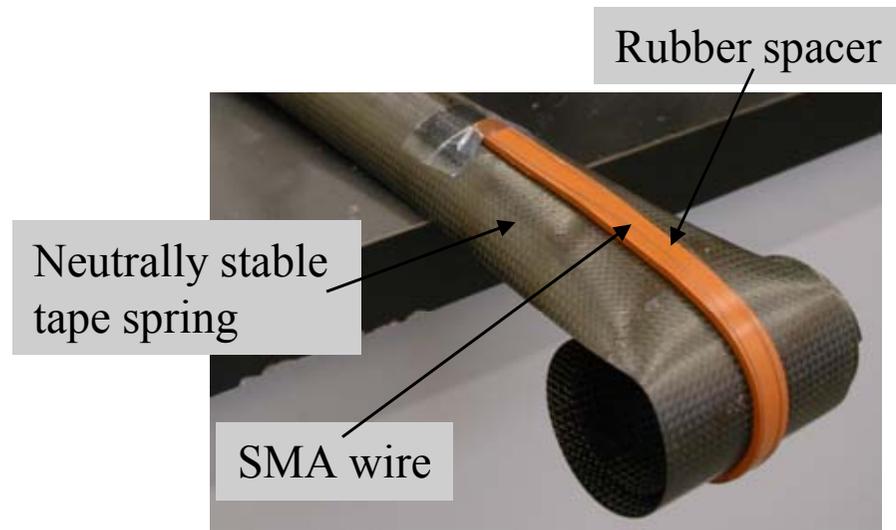
## Fili per sutura biodegradabili

- Permette di controllare la forza esercitata dal filo, non troppa per evitare necrosi del tessuto, ma sufficiente per chiudere il tessuto
- Il filo polimerico è anche biodegradabile e si evita un'operazione per la rimozione nel caso di punti interni. Anche i costi dell'operazione calano
- Deformazioni fino a 400% sono raggiunte
- Si tratta di un copolimero con una parte rigida e un segmento mobile (switching) collegate in catena lineare. Un oligo( $\epsilon$ -caprolattone)diolo (soft) e un oligo( $\rho$ -dioxanone)diolo cristallizabile (hard).
- Ad alta temperatura (41 °C) recupera la forma permanente

# Esempi: matrici per compositi (nastri)



# Sistemi espandibili a nastro



Packaged configuration

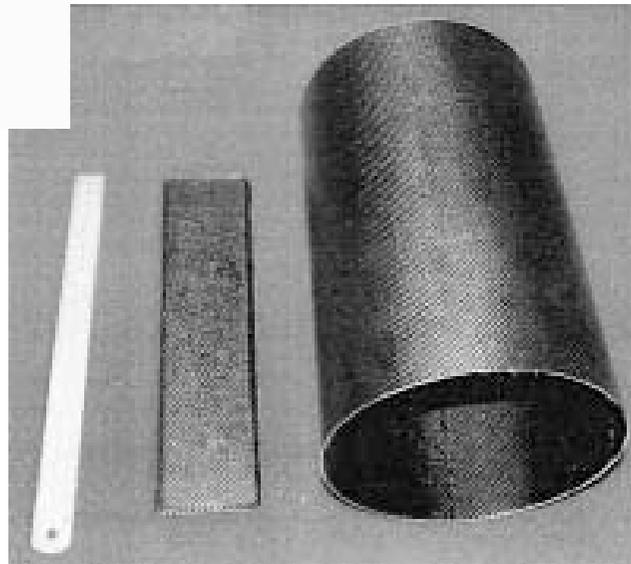
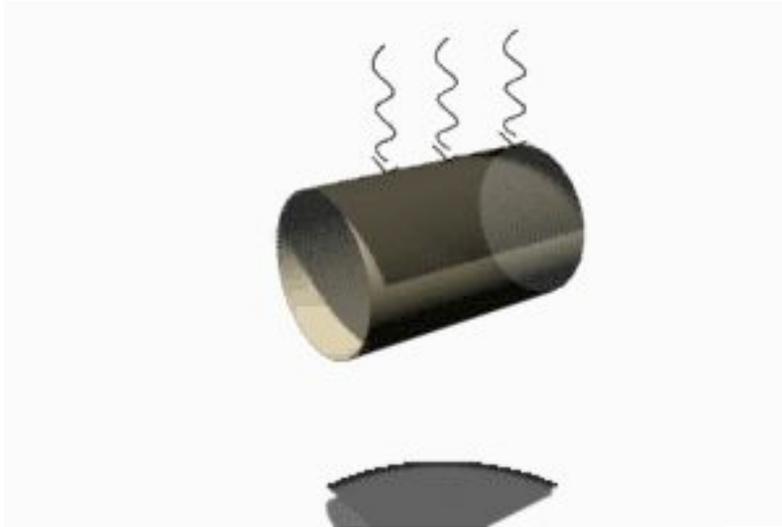
(a)



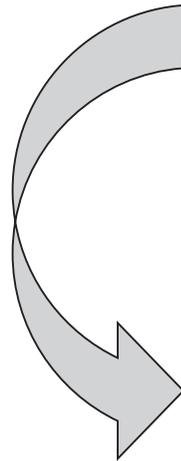
Extended configuration

(b)

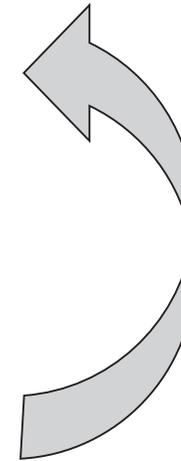
# Sistemi espandibili per lo spazio



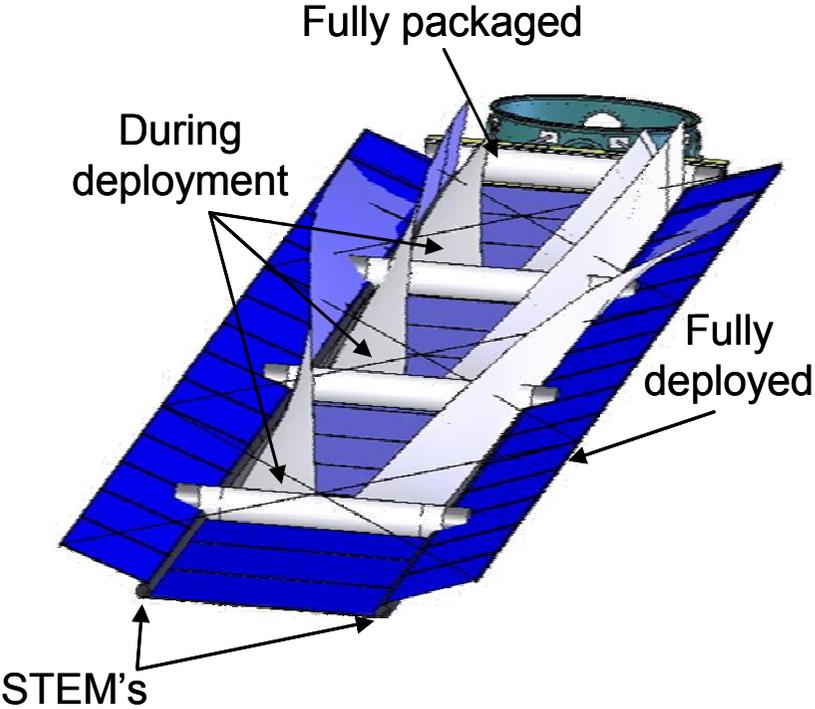
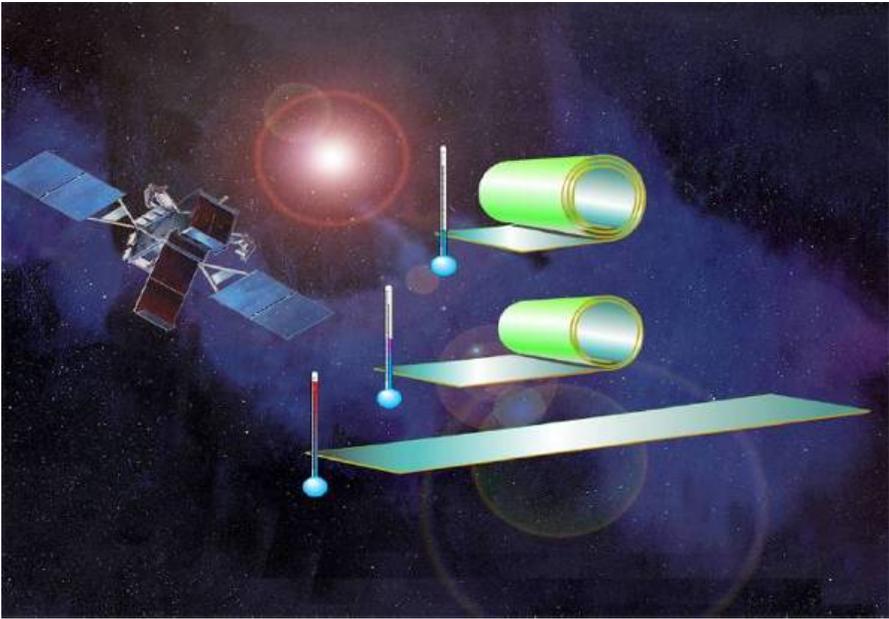
Expanded into original shape in the space



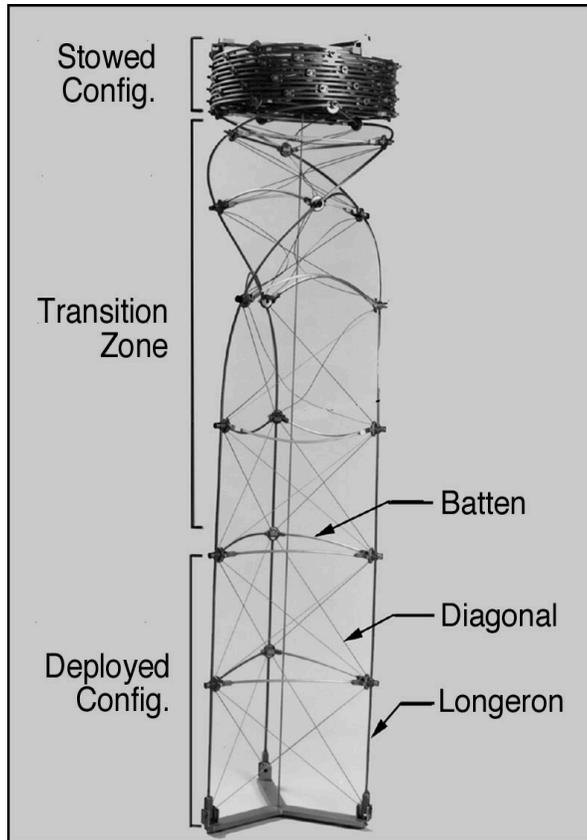
Folded compactly to transport to the space



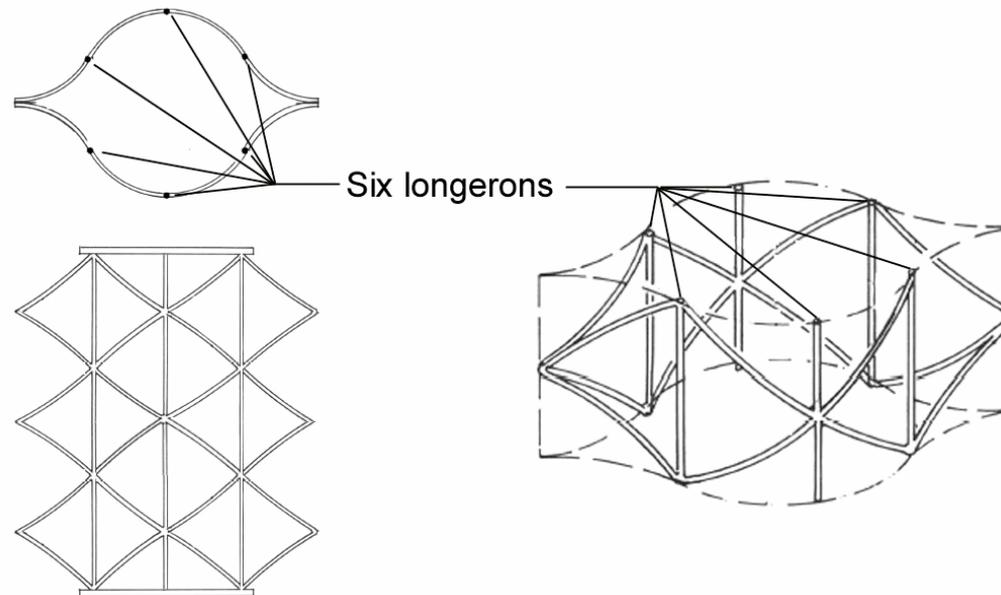
# Rapdar Solar Array



# Elastic Memory Composites (EMC) nello spazio



(a) Able Engineering's CoilABLE™ boom

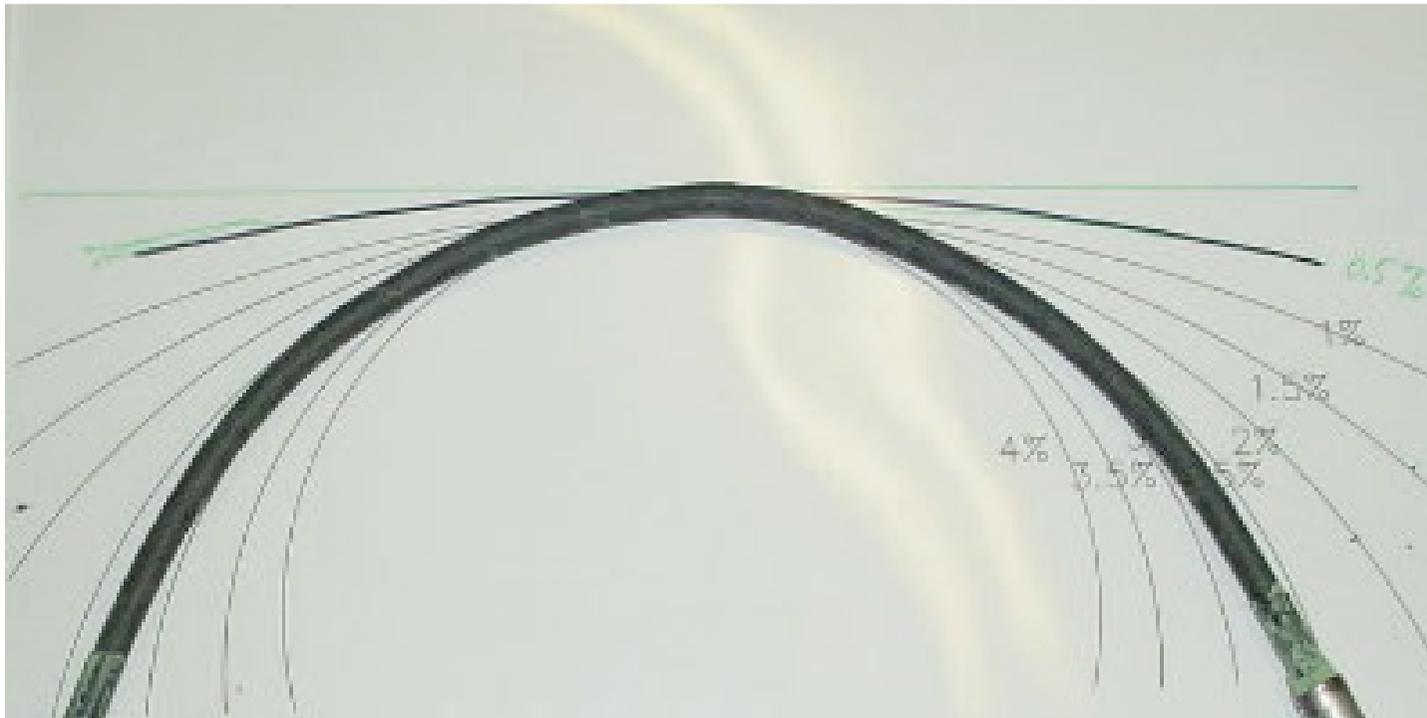


(b) Astro Aerospace's six-longeron collapsible/rollable boom

Deformazioni fino a 2-5% nel packaging (1% nei CFC tradizionali)

# Longheroni in EMC

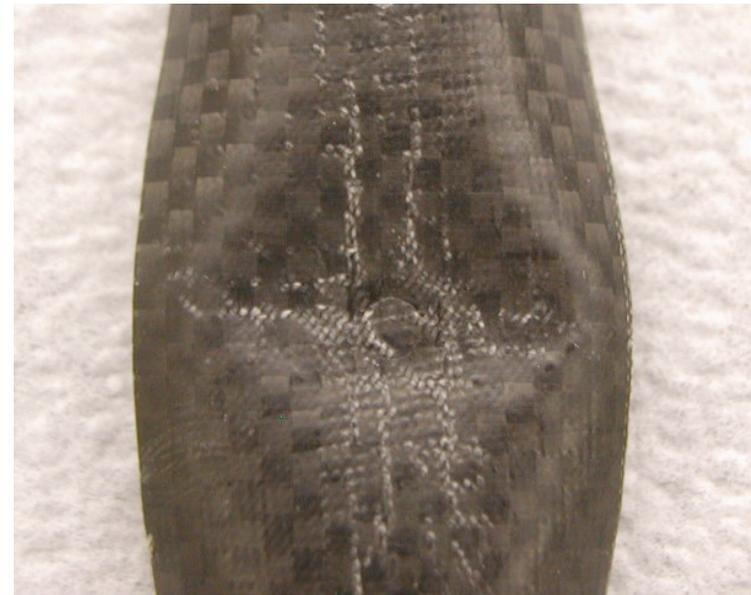
- Esempio, longherone con il 3% di deformazione:



Longeron Type	Longeron Diameter (in.)	Measured Results		Critical Strain (%)	Max Strain (%)	E <sub>RT</sub> (psi)	E <sub>RT</sub> (GPa)	Strain Limited Truss Index (N <sup>2/3</sup> m <sup>5/3</sup> /kg)
		EI <sub>RT</sub> (lb-in <sup>2</sup> )	EI <sub>ET</sub> (lb-in <sup>2</sup> )					
Unreinforced	0.25	3210	2822	0.06	0.1	1.67E+07	115.4	159
"Sock" Reinforced	0.28	3450	2580	0.05	1.0	1.23E+07	84.7	600
Tape Reinforced	0.30	3687	3340	0.09	2.5	9.27E+06	63.9	916
Braid Around Non EMC Core	0.25	1193	357	0.19	1.6	6.22E+06	42.9	522
Four-Square Braid	0.25	2024	549	0.19	1.1	1.06E+07	72.8	578
Braid Around EMC Core	0.25	1524	390	0.19	1.1	7.95E+06	54.8	478

$$\frac{(\epsilon_p E)^{\frac{2}{3}}}{\rho}$$

## La struttura portante del FalconSAT 3



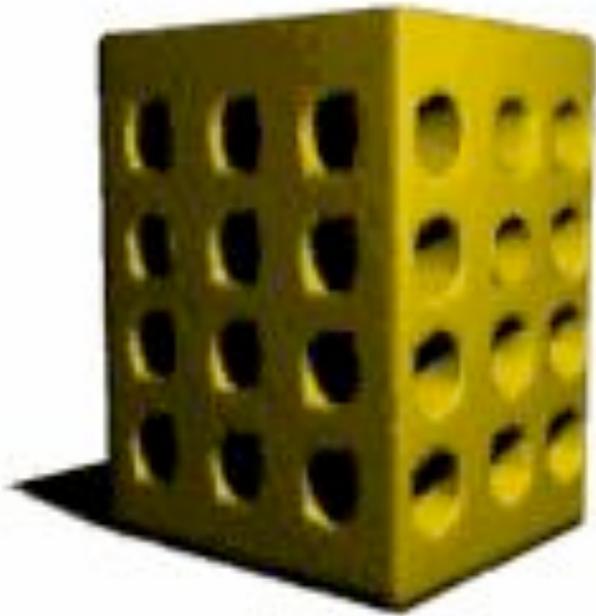
# Morphing applications (compositi)

- Poter cambiare completamente la forma degli oggetti (non solo un'ala intelligente in SMA)



## Altre applicazioni

- Schiume espandibili in loco



# Produzione

- I metodi di produzione sono quelli dei copolimeri e poliuretani. Quindi si differenziano principalmente se termoplastici o termoindurenti
- La forma permanente viene impressa dallo stampo con la reticolazione durante la fabbricazione
- Si possono fabbricare come:
  - pezzi interi (bulk) tramite injection molding (screw) o in genere in stampi
  - compositi per impregnazione, layout e reticolazione in autoclave
  - tessuti con i sistemi di filatura
  - compositi per braiding e successivi trattamenti in autoclave

# Tipi di polimeri

- Poliuretani da polioli e isocianati ( $T_g$  tra  $-40$  e  $120$  °C, controllando la struttura molecolare, il peso molecolare e la composizione)
  - metilene bis(4-fenilisocianato) (MDI) per la parte hard
  - 1,4-butandiolo per la parte soft o switch
- Copolimeri a blocchi:
  - polietilentereftalato + polietilenossidi
- Composti con polimeri SMP e particelle inorganiche:
  - SiC, nerofumo, nanotubi
- Particolato magnetico in SMP termoplastici (es. magnetite in polieteruretano, TFX oppure biodegradabile copolimero PDC, poli-p-dioxanone e poli- $\epsilon$ -caprolattone)

# Esempi SMP

- TFX, polieteruretane sintetizzato da metilene bis-p-cicloesilisocianato ( $H_{12}$ MDI), 1,4 butandiolo (BD) e politetrametilene glicole (PTMG)
- Copolimero multiblocco PDC: PPDO, poli-p-dioxanone; TMDI, 2,2(4),4-trimetilesanodiisocianato; PCL, poli- $\epsilon$ -caprolattone

