

Polimeri a memoria di forma (SMP)

Principi della memoria di forma

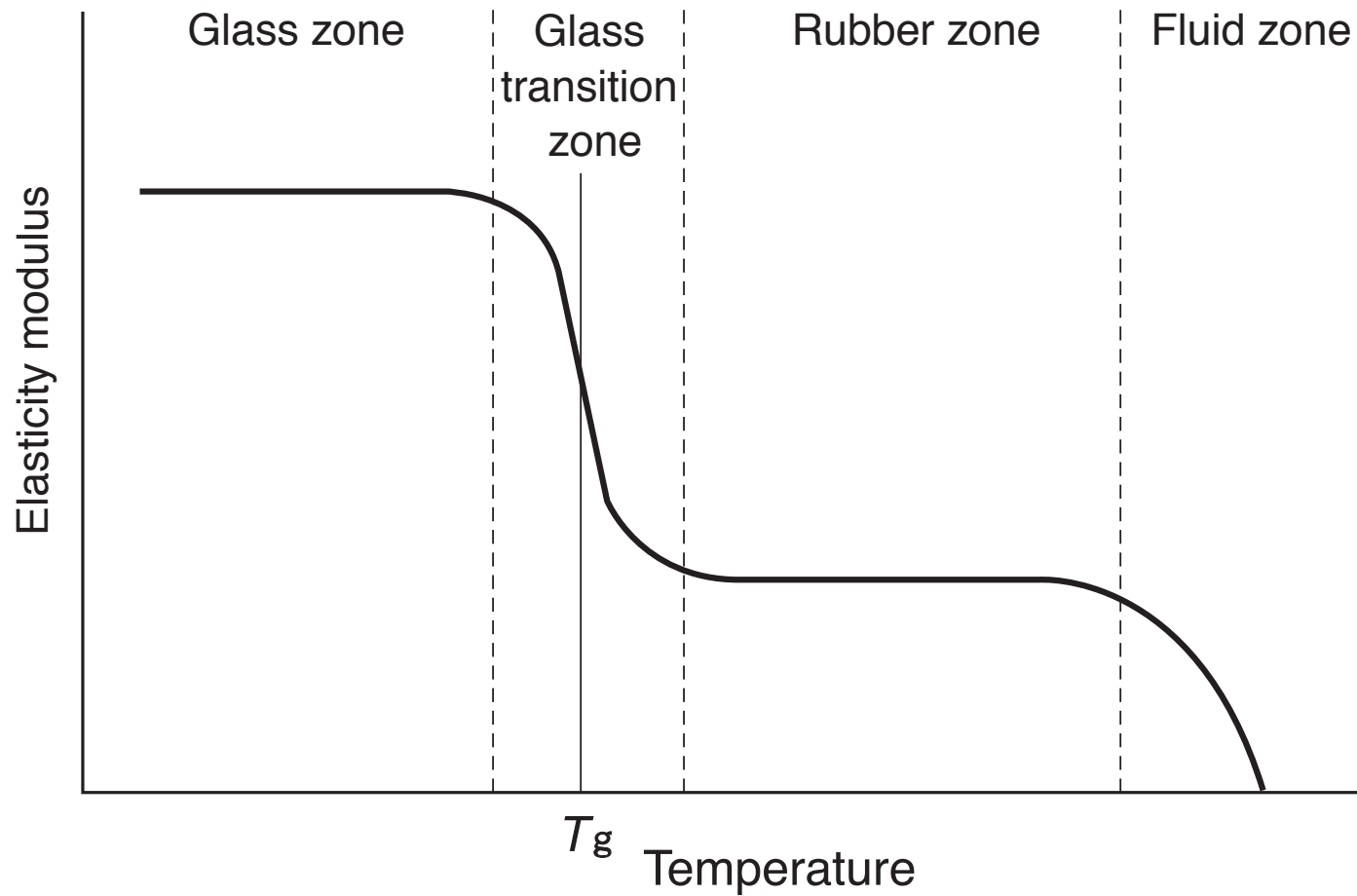
Applicazioni

Produzione e tipi di polimeri

Polimeri a memoria di forma

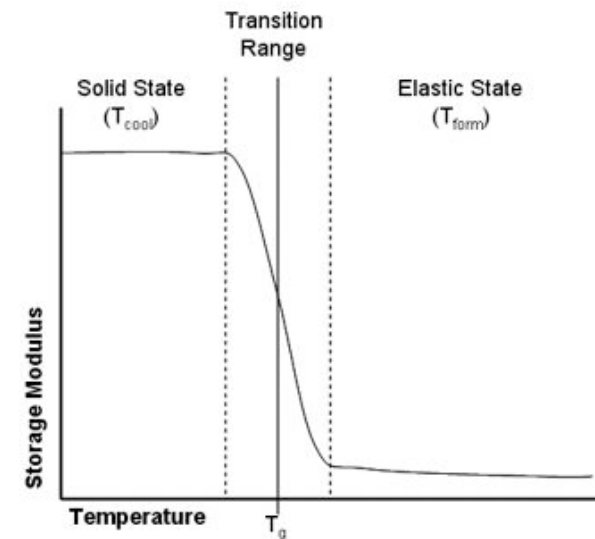
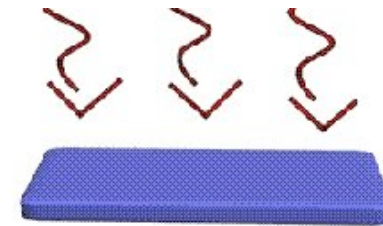
- I polimeri hanno moduli elastici che vanno dalla bachelite (andiamo verso i vetri) alle gomme più soffici.
- I polimeri a memoria di forma (SMP: Shape Memory Polymers) hanno entrambe le caratteristiche
- Esibiscono una temperatura di transizione vetrosa con brusco cambio del modulo di elasticità
- 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°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

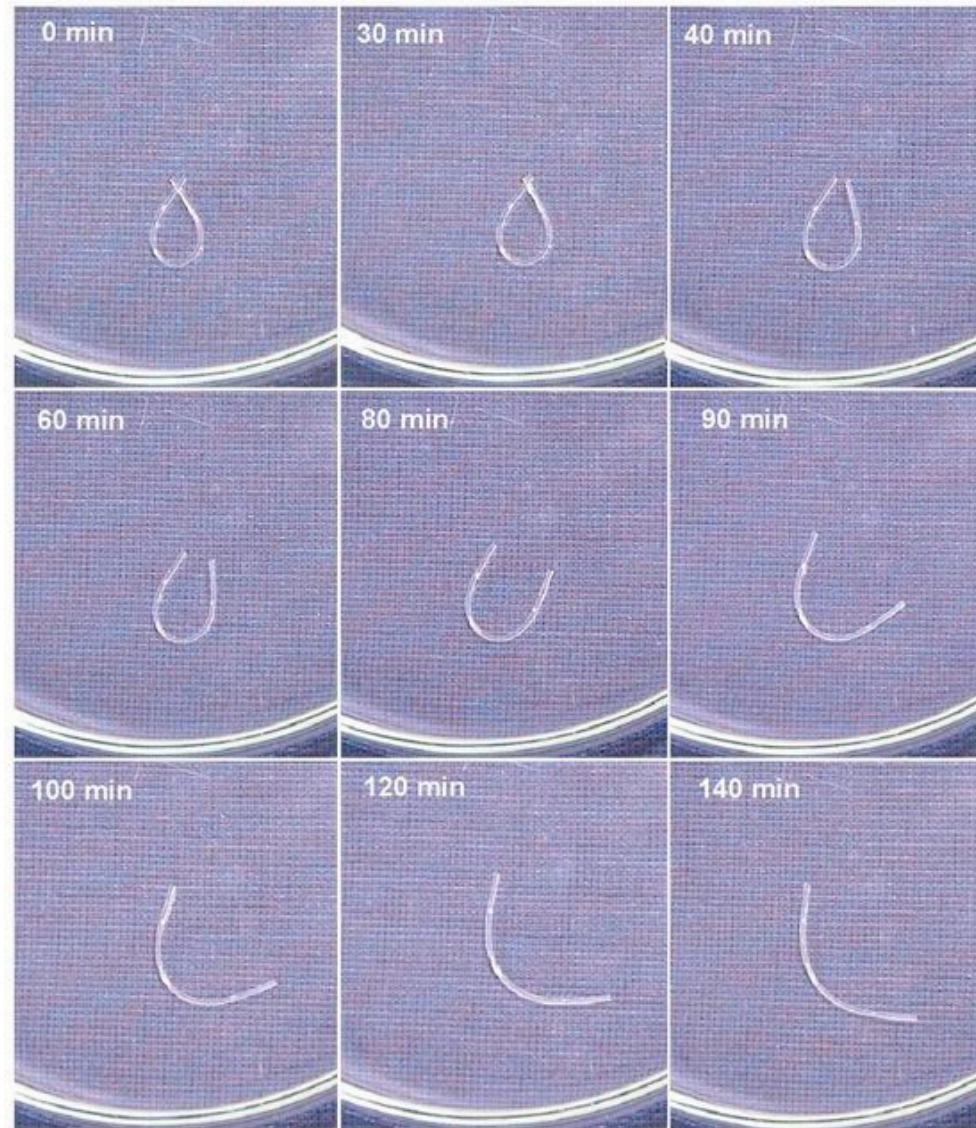
$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m}$$

deformazione a bassa T deformazione imposta

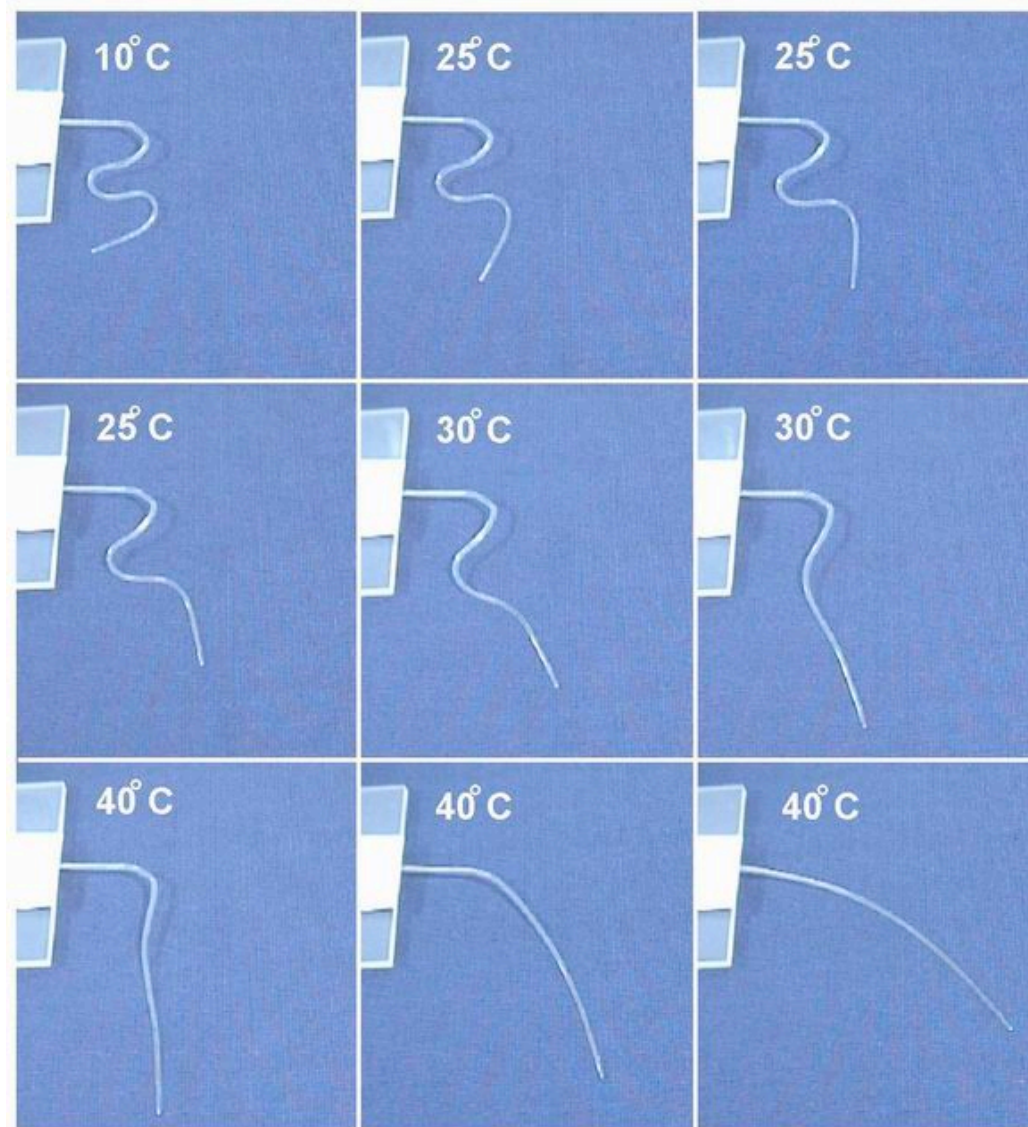
deformazione ad alta T

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

Recupero della forma

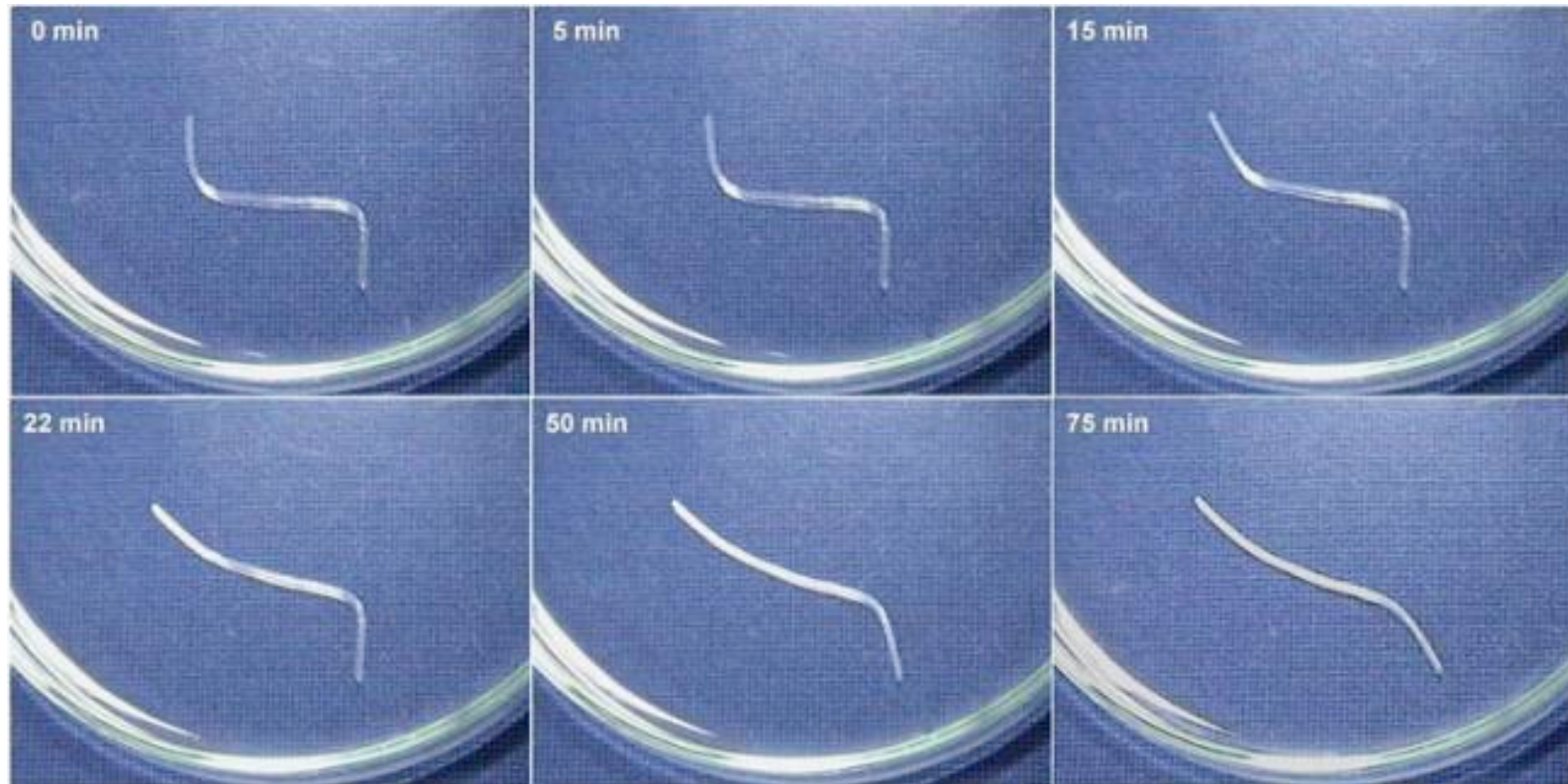


Recupero della forma controllato



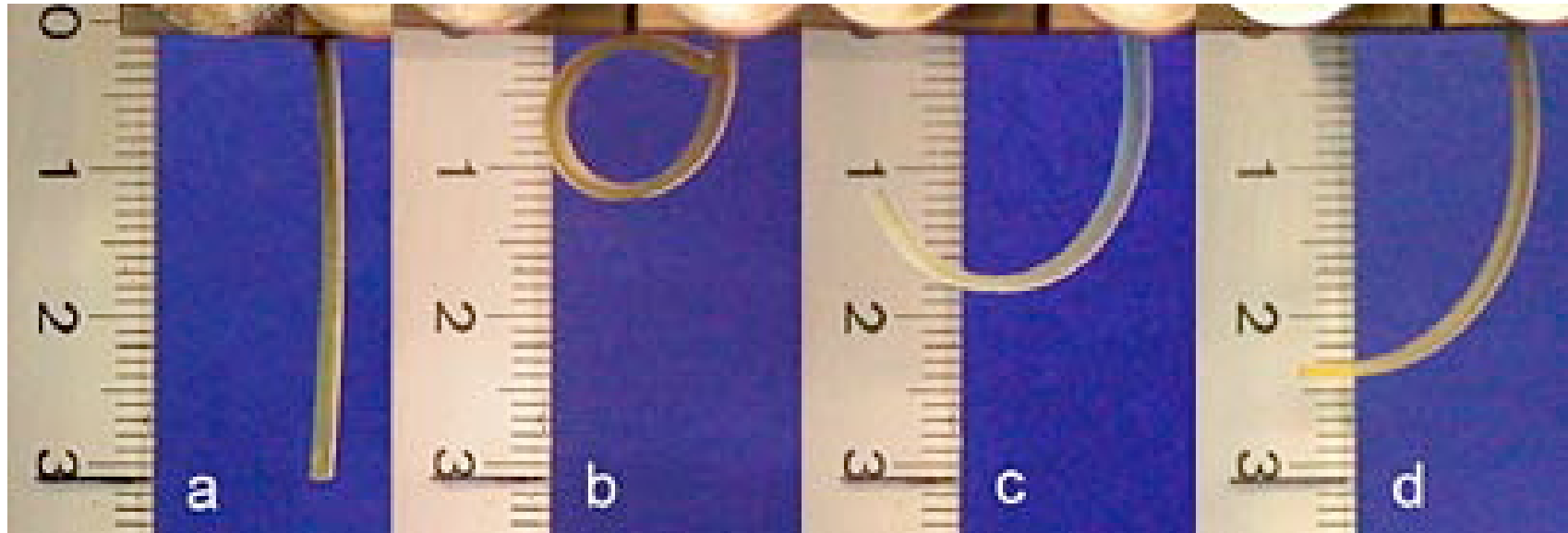
Altro esempio (con un FG-SMP)

- 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

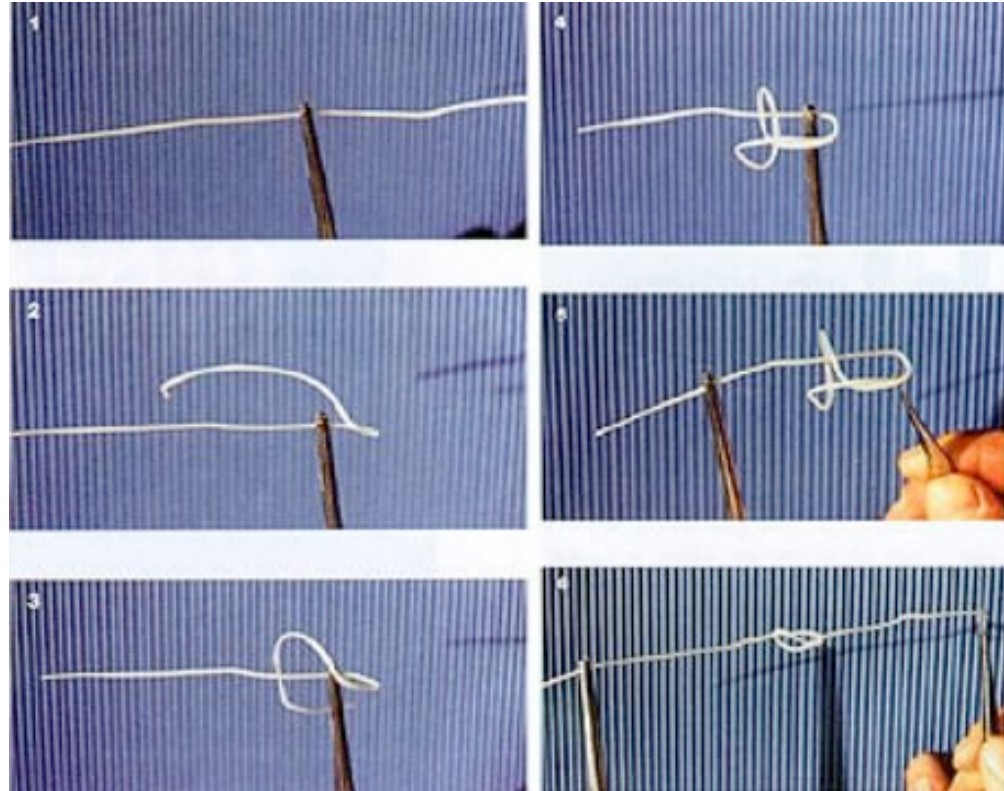
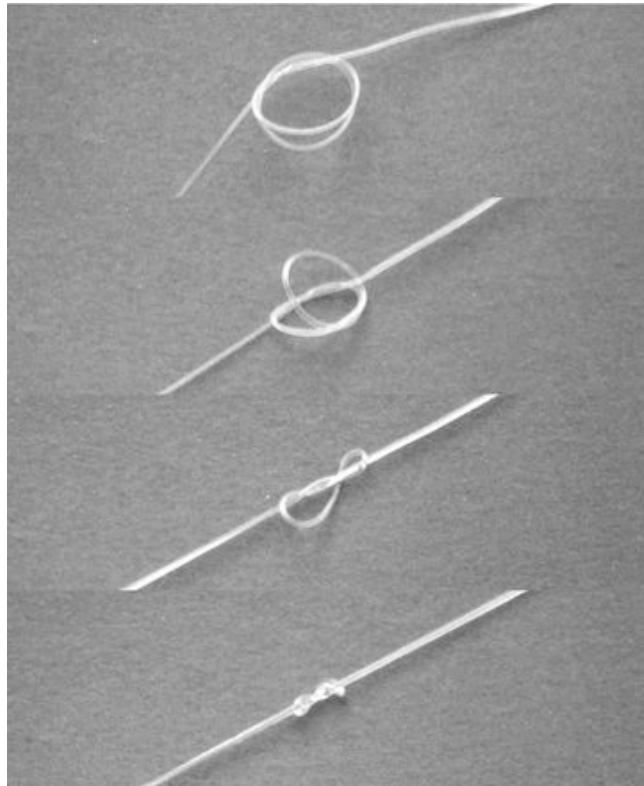


Applicazioni

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

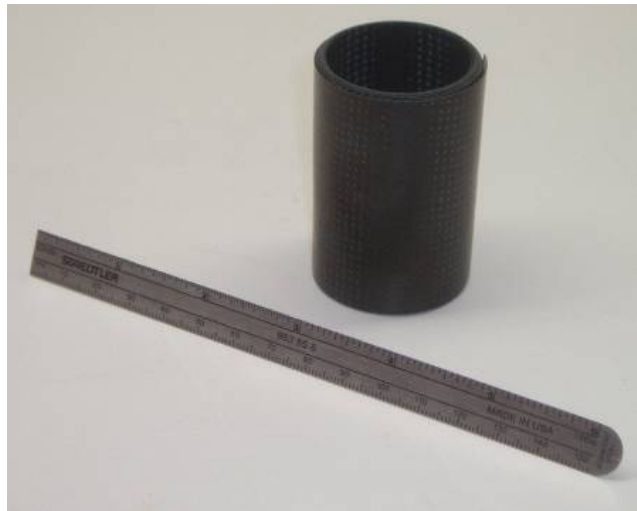
37°C

41°C

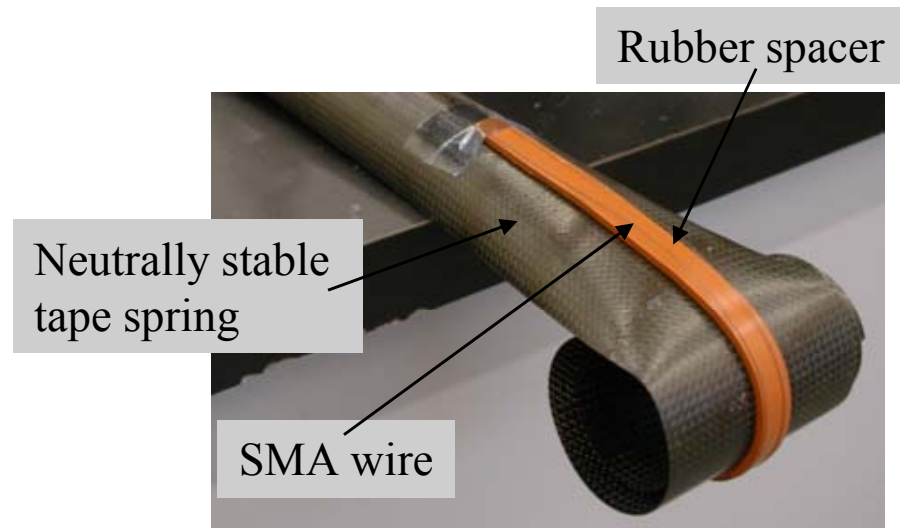
Fili per sutura biodegradabili

- 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(ϵ -caprolattone)diolo (soft) e un oligo(ρ -dioxanone)diolo cristallizabile (hard).
- Ad alta temperatura (41 °C) recupera la forma permanente

Esempi: matrici per compositi (nastri)



Sistemi espandibili a nastro



Packaged configuration

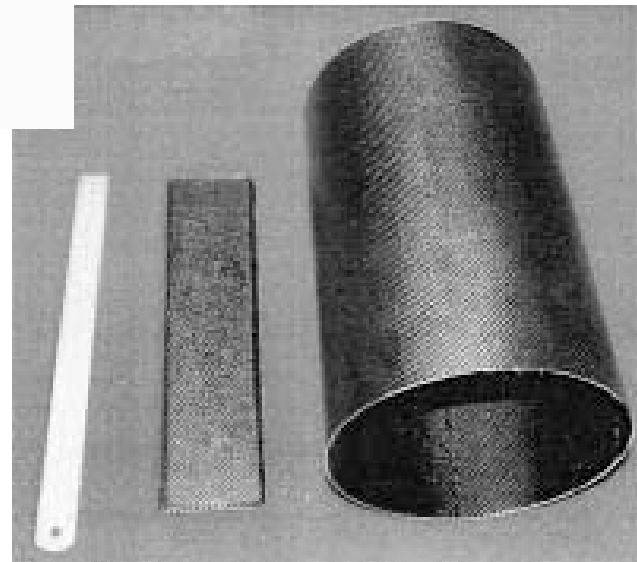
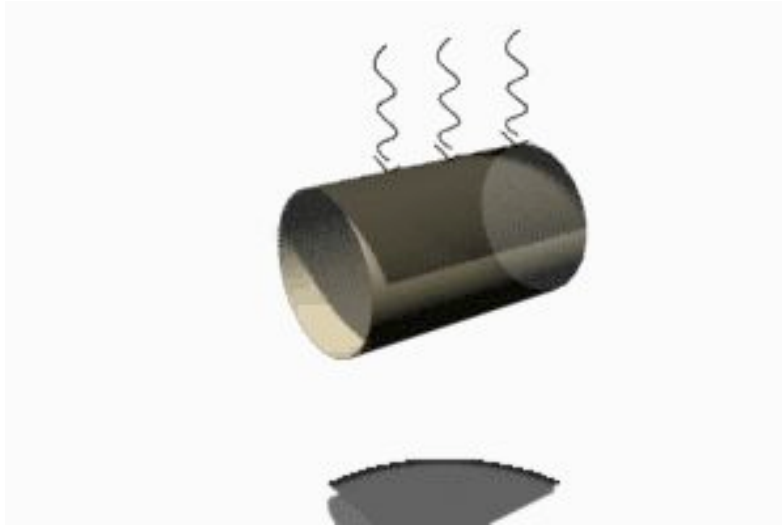
(a)



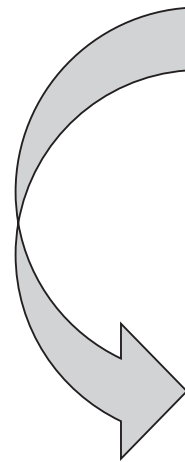
Extended configuration

(b)

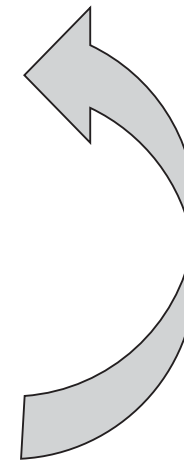
Sistemi espandibili per lo spazio



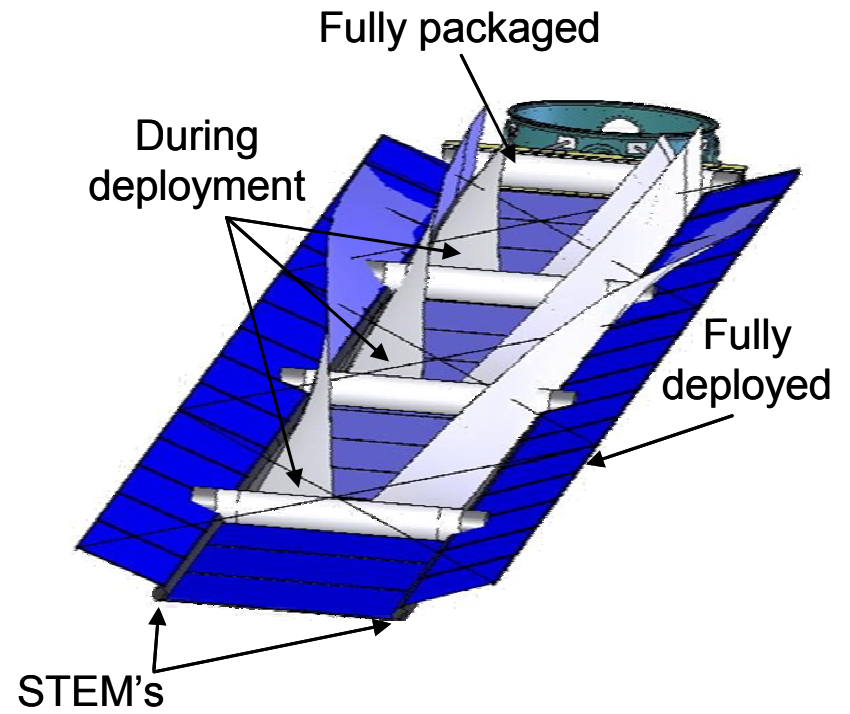
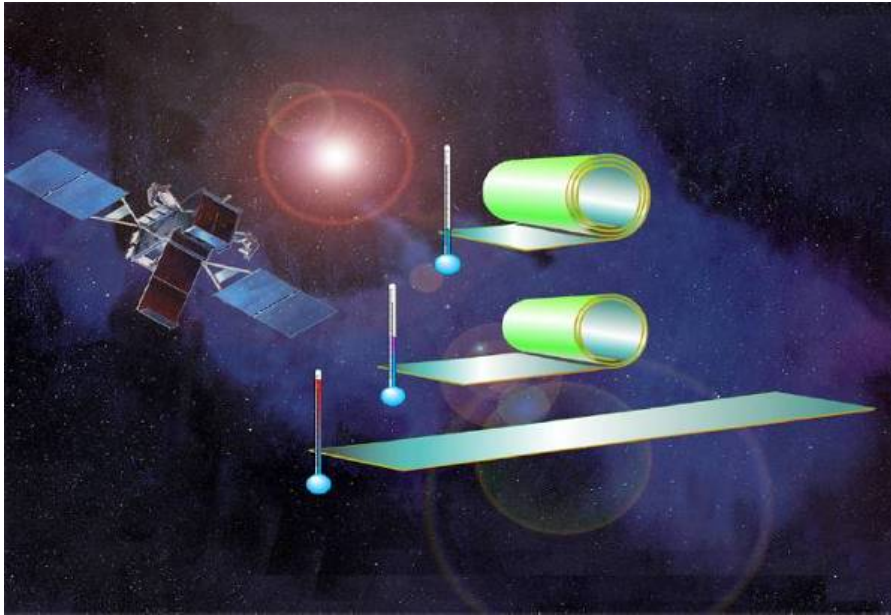
Expanded into original shape in the space



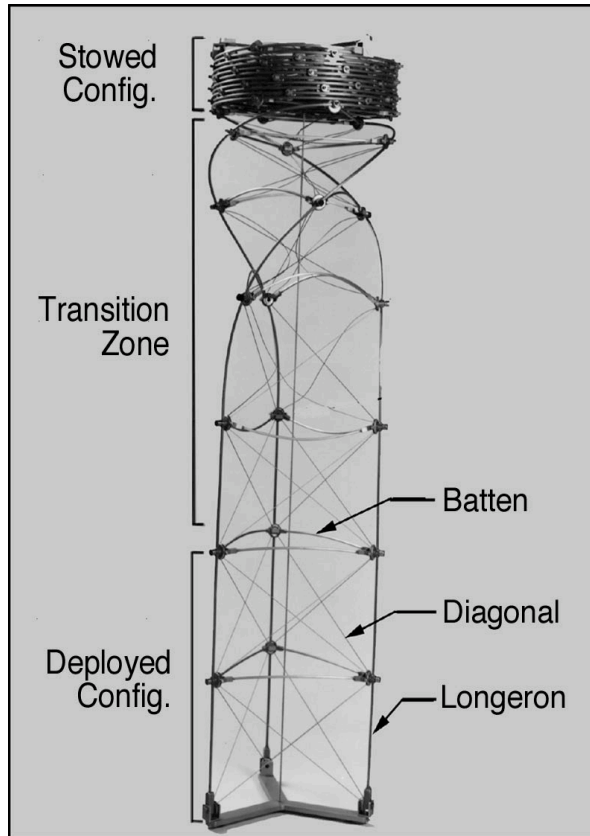
Folded compactly to transport to the space



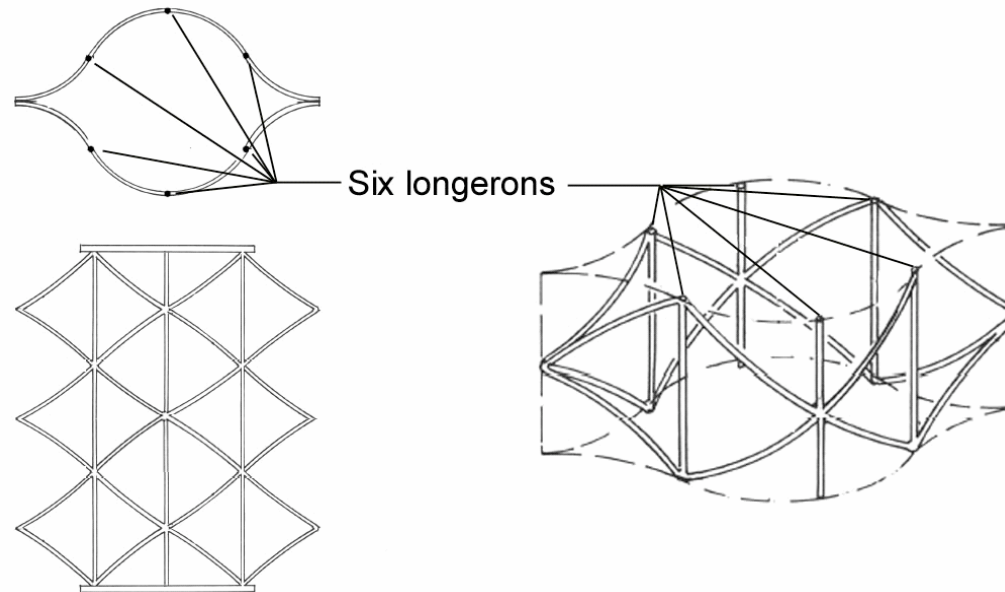
Rapdar Solar Array



Elastic Memory Composites (EMC) nello spazio



(a) Able Engineering's CoilABLE™ boom

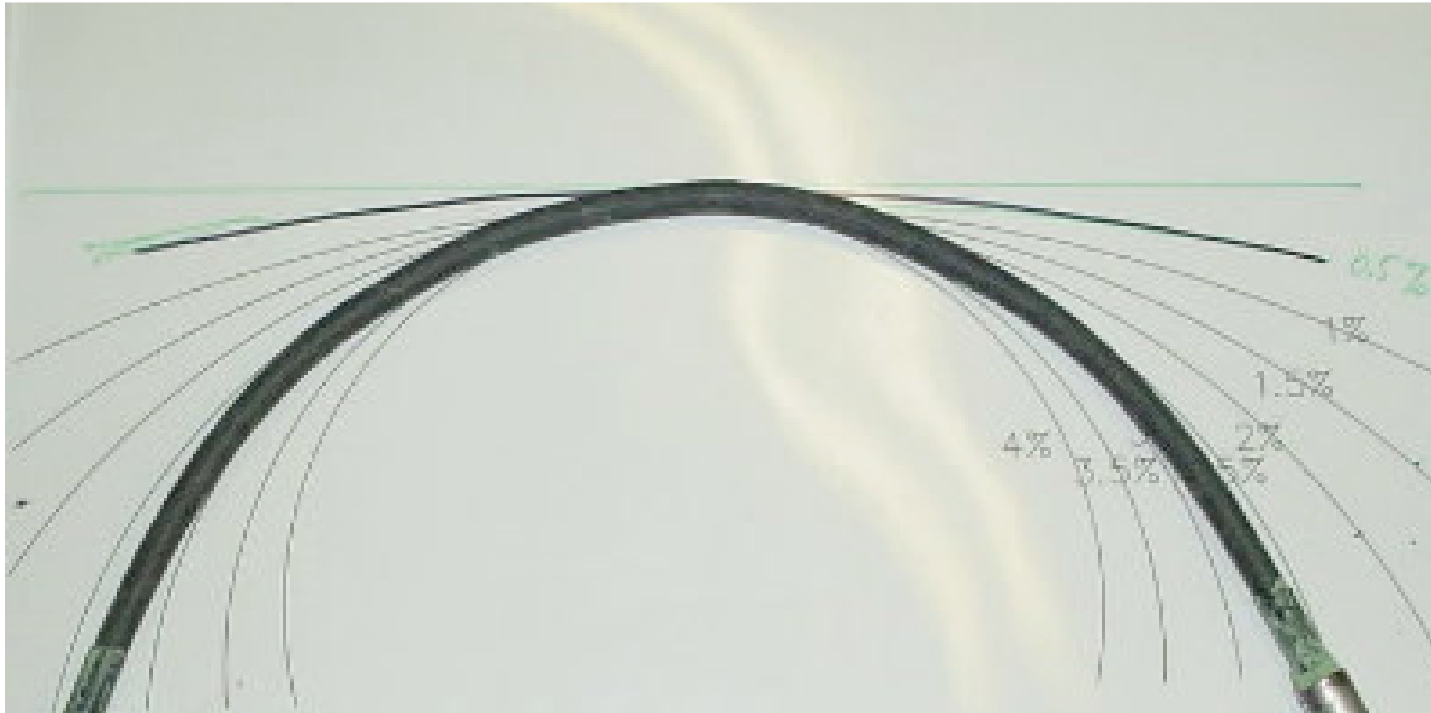


(b) Astro Aerospace's six-longeron collapsible/rollable boom

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 _{RT} (psi)	E _{RT} (GPa)	Strain Limited Truss Index (N ^{2/3} m ^{5/3} /kg)
		EI _{RT} (lb-in ²)	EI _{ET} (lb-in ²)					
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



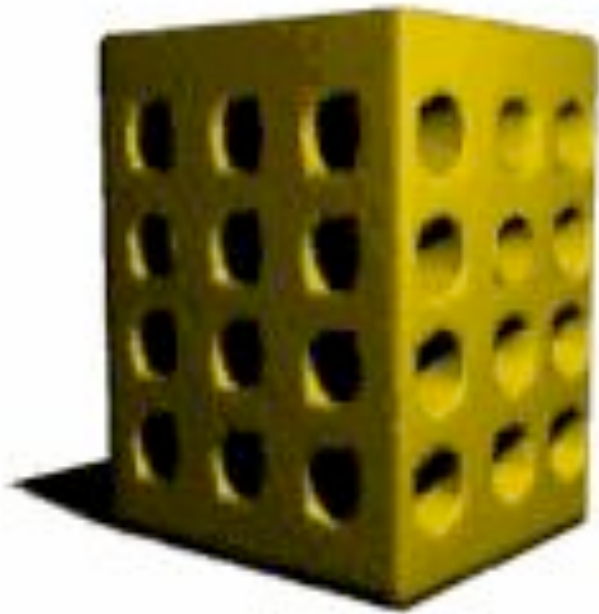
Morphing applications (compositi)

- 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- ϵ -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- ϵ -caprolattone

