



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Effetto della temperatura su modulo di Young e coefficiente di Poisson
di un polimero a memoria di forma**

**Effects of temperature on Young's modulus and Poisson's ratio of a
shape memory polymer**

Relatore: Chiar.mo/a

Prof. **Marco Sasso**

Correlatore:

Ing. **Mattia Coccia**

Tesi di Laurea di:

Andrea Micheli

A.A. 2020 / 2021

INDICE

1	INTRODUZIONE.....	1
1.1	I POLIMERI A MEMORIA DI FORMA (SMP)	1
1.2	LO SHAPE MEMORY EFFECT (SME).....	3
2	MATERIALE, MACCHINE E TECNICHE UTILIZZATE	5
2.1	LO SHAPE MEMORY POLYURETHANE (SMPU).....	6
2.2	PRODUZIONE DEL PROVINO.....	6
2.3	TEST DI TRAZIONE MONOASSIALE.....	9
2.4	DIGITAL IMAGE CORRELATION (DIC).....	10
2.5	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC).....	13
2.6	IL CICLO TERMOMECCANICO	13
3	RISULTATI.....	16
3.1	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC).....	17
3.2	TEST DI TRAZIONE MONOASSIALE.....	17
3.3	TEST TERMOMECCANICI.....	22
4	CONCLUSIONI.....	25
	BIBLIOGRAFIA.....	27
	SITOGRAFIA.....	30

1 INTRODUZIONE

Questa tesi si pone lo scopo di valutare come si modifica il comportamento meccanico, quindi nello specifico di come variano il modulo di Young e il coefficiente di Poisson, in una termoplastica di poliuretano a memoria di forma (SMPU) al variare della temperatura.

I polimeri a memoria di forma (Shape Memory Polymers o SMP) vengono definiti come quei polimeri che hanno l'abilità di tornare da uno stato deformato (detta "forma temporanea" o "transitoria") a quello originale (detta "forma permanente") tramite uno stimolo esterno (attivazione) e viceversa². In particolare, si nota che se esposti ad un determinato tipo di sollecitazione, la caratteristica struttura chimica degli SMP permette loro di cambiare forma. Questo fenomeno è detto *Shape Memory effect* (SME). Nella presente trattazione, come nella maggior parte delle applicazioni, verrà utilizzato il carico termico quale input per attivare lo SME.

Un ulteriore aspetto che verrà trattato è quello che riguarda l'influenza della velocità di deformazione sul modulo di Young. Per valutare e quantificare la capacità degli SMP di ritornare alla loro forma originale, dopo essere stati deformati, è necessario sottoporli ad uno specifico ciclo termomeccanico. Tale ciclo restituisce due importanti valori sperimentali: lo *shape fixity ratio* (R_f), che fornisce una stima della capacità del materiale di mantenere la forma transitoria, e lo *shape recovery ratio* (R_r), che valuta la tendenza dello SMP a tornare alla forma originale^{6, 7}. Entrambi i fattori esposti caratterizzano lo *Shape Memory Effect* del polimero esaminato.

1.1 I POLIMERI A MEMORIA DI FORMA (SMP)

I polimeri a memoria di forma, insieme ai polimeri mutaforma, sono una sottoclasse dei materiali stimolo-reattivi². Nello specifico, un polimero mutaforma (dall'inglese *shape-changing*) cambia la propria forma gradualmente, ad esempio restringendosi o piegandosi, finché rimane esposto ad uno specifico stimolo. Una volta cessato quest'ultimo, il polimero ritorna alla sua forma originale. Questo processo può essere ripetuto numerose volte e la geometria del moto, cioè come il materiale si muove quando stimolato, è determinata dalla struttura tridimensionale del polimero nel suo stato iniziale¹.



Figura 1: Esempio di una materiale mutaforma (*shape-changing*) che sta gradualmente assumendo la sua forma transitoria mentre è sottoposto ad un particolare stimolo esterno (parte inferiore). La parte superiore è un rendering digitale dell'oggetto.

Al contrario, i polimeri a memoria di forma non hanno una trasformazione già codificata nella loro struttura geometrica ma richiedono una ben precisa sequenza di programmazione. Essa consiste in una iniziale deformazione applicata da una forza esterna, al termine della quale il campione assume una forma temporanea. Successivamente, attraverso un processo di vetrificazione, il polimero viene bloccato in questo stato transitorio. La deformazione così raggiunta è metastabile, cioè rimane finché non si applica un certo stimolo al polimero. Questo metodo di programmazione permette agli SMP di assumere un serie di configurazioni più versatili e complesse dei precedenti². La peculiarità di questi polimeri di recuperare la deformazione impressagli, se opportunamente eccitati, è detta effetto a memoria di forma (SME). Lo spunto per azionare tale meccanismo può essere di varia natura e nello specifico si può imputare ad un carico termico, a particolari condizioni di umidità¹⁷, a sollecitazioni elettriche¹⁹ o elettromagnetiche¹⁸, alla luce²⁰ e a variazione del pH in cui è immerso il polimero²¹.

La maggior parte degli SMP sono del tipo *dual-shape* cioè materiali che possono presentare solamente due forme distinte: quella originale e quella transitoria. Sono state sviluppate anche diverse tecniche per creare polimeri capaci di “ricordare” tre o più forme delle quali, se ne riporta un esempio in seguito solamente per completezza di trattazione. Una strategia utilizzata è quella di creare un materiale eterogeneo e composito nel quale ogni fase ha una temperatura di transizione vetrosa e/o di cristallizzazione differente. Così

facendo è possibile programmare il polimero facendogli assumere diverse forme transitorie attraverso sequenze più complesse e articolate².



Figura 2: Esempio di un SMP *dual-shape* nella sua forma originale (a), deformata (b) e dopo che ha recuperato la deformazione (c).

1.2 LO SHAPE MEMORY EFFECT (SME)

Gli SMP, al contrario degli altri polimeri, sono in grado di recuperare la maggior parte della loro deformazione plastica, fino ad un 400%, grazie ad un micro-moto Browniano¹⁴ azionato, in questa trattazione, da un riscaldamento fino ad una temperatura di 10-20 °C superiore a quella di transizione vetrosa¹⁴.

Lo *shape memory effect* non è una caratteristica propria del materiale ma è strettamente collegato all'assetto molecolare del polimero. Nello specifico si possono osservare due tipi di strutture gli *hard segments*, responsabili della “memorizzazione” della forma originale del polimero, e i *soft segments* che permettono di ottenere una deformazione una volta oltrepassata la temperatura di transizione¹. Per quanto riguarda i polimeri, questa soglia termica, oltre la quale si attiva lo SME e il materiale cambia le sue proprietà, è detta temperatura di transizione vetrosa (T_g)²². Tuttavia, l'attivazione dell'effetto a memoria di forma non dipende solamente dalla struttura chimica del materiale ma anche da una corretta ed opportuna sequenza di programmazione, che viene effettuata attraverso una serie di stimoli³.

Una sequenza di programmazione completa si divide in due macrofasi distinte, una di deformazione, nella quale viene impresso un allungamento, ed una di recupero, dove il polimero torna alla sua forma originale. Nella prima, dopo aver portato lo SMP ad una temperatura superiore a quella di transizione vetrosa ($T > T_g$, dove con T si intende l'attuale temperatura del materiale), le proprietà meccaniche del polimero vengono modificate e, grazie all'applicazione di un carico meccanico esterno, gli viene impressa una deformazione. Successivamente, mantenendo la condizione deformata presentata

poco fa, si effettua un raffreddamento fino a scendere al di sotto della temperatura di transizione vetrosa ($T < T_g$) così da “congelare” il materiale nella forma temporanea. Nella seconda fase la forma originaria del polimero può essere recuperata rimuovendo il carico meccanico e scaldando nuovamente oltre la temperatura di transizione, senza la necessità di applicare vincoli o forze esterne.

Lo *Shape Memory Effect*, inoltre, è prevalentemente un fenomeno entropico nel quale la forma macroscopica originale e le catene molecolari sono in uno stato termodinamico stabile⁴. Nello specifico, quando viene applicato il carico termico nella sequenza di programmazione si porta il polimero in uno stato di massimo contenuto entropico. In queste condizioni, superata la temperatura di transizione vetrosa, le catene polimeriche del materiale sono più libere di muoversi e, per questo motivo, risulterà più facile applicare una deformazione al materiale. Tuttavia, l’allungamento delle catene polimeriche genera anche una diminuzione nel contenuto entropico nel materiale, che, a questo punto, tornerebbe alla sua forma originale se non fosse ostacolato dal carico applicatogli. Quindi, ricapitolando, se si esercita un carico esterno, la disposizione delle catene polimeriche del materiale cambia, fino ad arrivare ad uno stato più ordinato e con minor contenuto entropico che, di conseguenza, sarà meno stabile del precedente⁵.

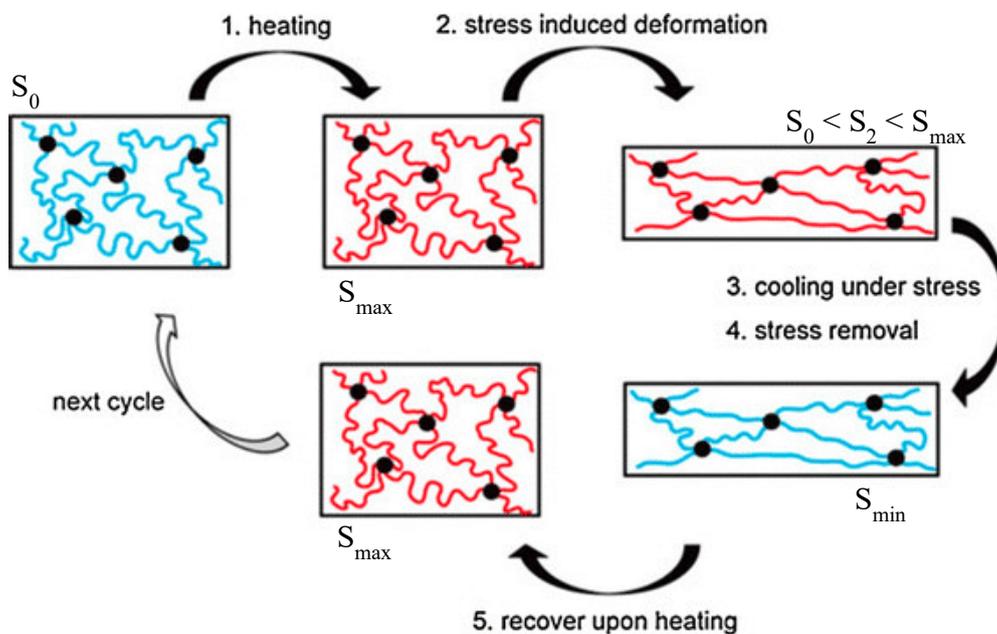


Figura 3: Sequenza di programmazione completa. I segmenti rossi rappresentano le catene polimeriche a temperatura maggiore della temperatura di transizione vetrosa ($T > T_g$). I segmenti blu sono le catene a temperatura minore ($T < T_g$). S rappresenta il contenuto entropico associato ad ogni fase.

Anche la velocità di deformazione ha una notevole importanza in quanto influenza la mobilità relativa tra le varie catene polimeriche, la quale risulterà agevolata alle basse velocità (le macromolecole hanno più “tempo” per scorrere tra loro). Continuando con la sequenza di programmazione, il raffreddamento al di sotto della temperatura di transizione vetrosa provoca sia una riduzione della mobilità delle catene polimeriche, sia un abbassamento dell’entropia. A questo punto, le catene polimeriche tenderebbero a tornare nella loro forma originale, cioè quella con il massimo contenuto entropico, ma la maggiore rigidità della struttura chimica, dovuta alla temperatura che è scesa al di sotto della soglia vetrosa, lo impedisce fissando così il materiale nella forma temporanea. Nella seconda fase, quando il materiale viene nuovamente scaldato e portato al di sopra della T_g , le catene polimeriche tornano più labili e acquisiscono una mobilità tale da permettergli di recuperare la deformazione e di tornare alla forma originale, ossia a quella con il massimo contenuto entropico⁴.

2 MATERIALE, MACCHINE E TECNICHE UTILIZZATE

In questo capitolo verrà presentato il materiale studiato nella fase sperimentale, lo *Shape memory polyurethane* (2.1), e come, con esso, è stato prodotto un provino standard tramite stampaggio ad iniezioni oltre ad una breve trattazione sulla tecnica stessa di fabbricazione (2.2). Nella sezione successiva, la 2.3, si parlerà del setup utilizzato sia per i test a trazione che per quelli termomeccanici. Seguirà una descrizione incentrata sulle tecniche impiegate per l’analisi sia delle proprietà meccaniche del materiale, in particolare si parlerà di che cos’è e come funziona la DIC (2.4), sia di quelle termodinamiche, cioè verrà trattata la DSC per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del polimero (2.5).

2.1 LO SHAPE MEMORY POLYURETHANE (SMPU)

Nella seguente trattazione è stata utilizzata la termoplastica di poliuretano a memoria di forma come SMP in quanto rappresenta un materiale stimolo-reattivo che può essere usato nello stampaggio ad iniezione. Due sono le principali caratteristiche per le quali è stata fatta questa scelta e, nello specifico, la prima riguarda le ottime prestazioni nella “memoria di forma” mentre la seconda consiste nella possibilità di intervenire facilmente nella sua temperatura di transizione vetrosa (T_g), attraverso opportune modifiche a blocchi di catena⁸. Inoltre, i polimeri a base di poliuretano hanno un’ampia zona di transizione vetrosa, per cui il modulo di Young del polimero si riduce gradualmente fino ad assumere un comportamento simile a quello gommoso⁹.

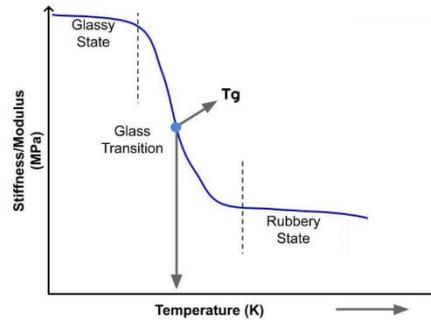


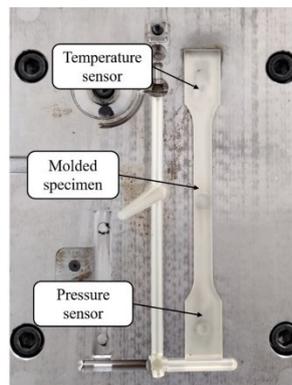
Figura 4: Esempio di andamento del modulo di Young in funzione della temperatura in un polimero amorfo.

2.2 PRODUZIONE DEL PROVINO

I provini per trazione monoassiale in SMPU sono stati prodotti utilizzando un macchinario per lo stampaggio a iniezione (Figura 5). Prima di procedere con la descrizione della lavorazione è importante puntualizzare che i valori dello *shape fixity ratio* e dello *shape recovery ratio* possono essere



(a)



(b)

Figura 5: Macchina per lo stampaggio a iniezione (Arburg® Allrounder 370A) equipaggiata con vite di diametro 30 mm e capace di esercitare una forza di serraggio di 30 ton (a) e provino standard per test di trazione ottenuto dallo stampaggio (b).

notevolmente influenzati da fattori esterni come, ad esempio, umidità²³ e temperatura¹⁵. Per questo motivo, il materiale grezzo, che si presenta in forma granulare, è stato

dapprima fatto asciugare alla temperatura di 70 °C per 12 ore e, successivamente, i grani essiccati sono stati lavorati secondo i parametri riportati nella Tabella 1.

Parameter	Value			Unit
	Nozzle	Transition section	Feed section	
Melt temperature	240	230 to 220	200 to 190	°C
Injection speed	Phase 3	Phase 2	Phase 1	
	25	35	20	cm ³ /s
	22	14	12	cm ³
Holding pressure		800		bar
Holding time		12		s
Screw back pressure		6		MPa
Mold temperature		25		°C
Cooling time		60		s

Tabella 1: parametri per lo stampaggio a iniezione.

Lo stampaggio a iniezione dei materiali termoplastici è una delle tecnologie più diffuse nella trasformazione delle materie plastiche. Il processo è composto da diverse fasi che assieme costituiscono un ciclo^(a). La prima consiste nella chiusura dello stampo mobile della pressa sul piano fisso, con conseguente serraggio delle due metà, mentre, nella seconda, il gruppo di iniezione si accosta allo stampo per iniziare la processo vero e proprio. A questo punto la vite senza fine, posta come in Figura 6, viene fatta ruotare così che, grazie all'attrito generato e al contributo termico fornito dalle resistenze elettriche poste attorno al cilindro riscaldato, provochi la fusione del materiale e lo spinga verso lo stampo. Riempita la cavità, inizia la fase di mantenimento. In essa il polimero viene tenuto sotto pressione allo scopo di compensare con altro materiale l'aumento della densità connesso sia con la diminuzione di temperatura che con la solidificazione^(a). Una volta solidificato il polimero presente nel punto di iniezione, posto sullo stampo, finisce la fase di mantenimento e inizia quella di raffreddamento. Il ciclo termina con l'apertura dello stampo, a raffreddamento finito, e con l'estrazione del provino. Quest'ultimo è conforme alla normativa ISO 527-2 che riguarda le prove di trazione su materie plastiche e, in particolare, ha le dimensioni riportate in Figura 7 (espresse in mm).

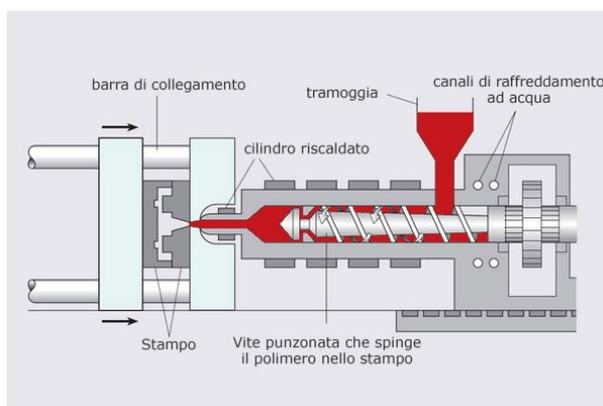


Figura 6: esempio di gruppo iniezione accostato allo stampo.

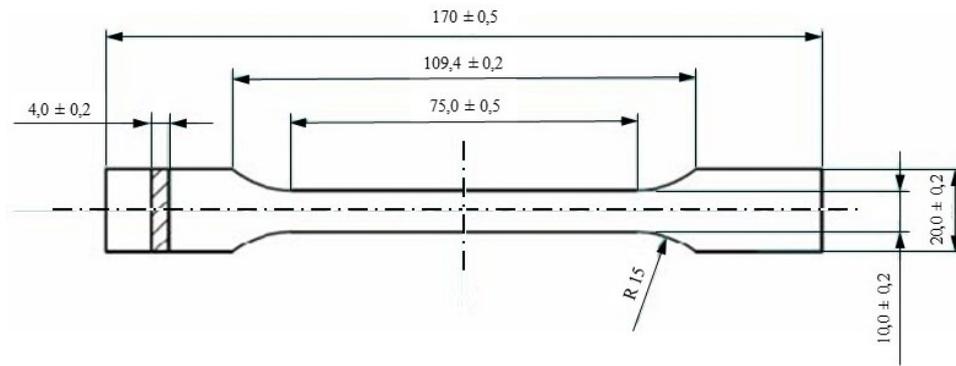


Figura 7: dimensioni in mm del provino prodotto mediante stampaggio ad iniezione.

Secondo diversi studi sullo stampaggio ad iniezione²⁵, i parametri utilizzati per il processo possono influenzare il ciclo produttivo. Al fine di ottenere valori più precisi possibile, si è ritenuto necessario inserire all'interno della cavità per lo stampaggio opportuni sensori in grado di misurare la pressione e la temperatura del processo, in quanto, questi, sono i principali fattori capaci di influenzare la qualità del provino prodotto. Analizzando l'andamento della pressione (p) nella cavità di stampaggio (Figura 8 a) si osserva che durante la fase di mantenimento, la pressione subisce un drastico calo. Questa è una tipica caratteristica dei materiali amorfi. Al fine di ottenere una migliore qualità del provino, a causa della difficoltà nel trasferire la pressione all'interno della cavità di stampaggio, la pressione di mantenimento è stata aumentata, per ridurre il rischio di difetti di ritiro, come anche il tempo di mantenimento è stato incrementato, per ottenere una minore variazione nelle dimensioni del provino.

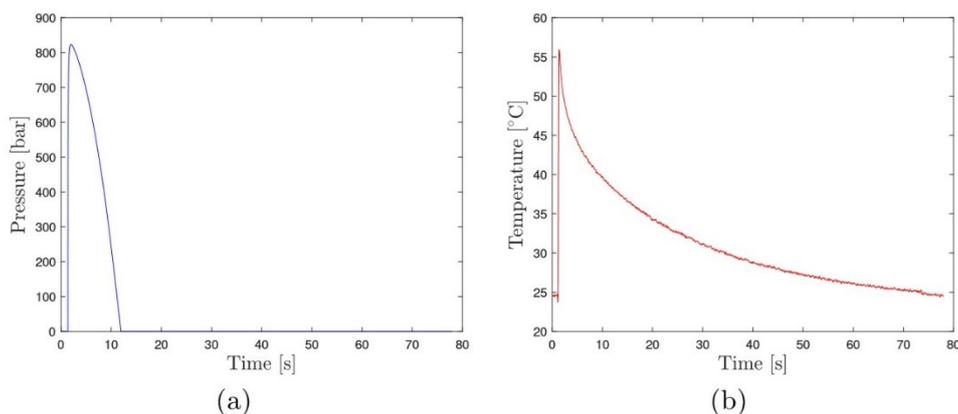


Figura 8: grafici di pressione (a) e temperatura (b) ottenuti misurando tali parametri all'interno della cavità di stampaggio. I sensori di pressione e temperatura utilizzati sono rispettivamente del tipo Priamus® 6002Bx.x-102 e Priamus® 4004Cx.x-101(-H).

Infine, osservando il grafico della temperatura (Figura 8 b), si nota un picco iniziale, che corrisponde all'istante in cui il fuso entra in contatto con il sensore, e una successiva fase di raffreddamento nella quale il polimero torna alla sua temperatura iniziale. Per questo motivo, il tempo di raffreddamento è stato scelto in modo tale da assicurarsi che il provino sia sceso uniformemente al di sotto della temperatura di transizione vetrosa prima che avvenga l'estrazione dallo stampo.

2.3 TEST DI TRAZIONE MONOASSIALE

La caratterizzazione del comportamento meccanico dello SMPU è stata effettuata mediante test di trazione monoassiali e attraverso sequenze di programmazione di cicli termomeccanici. Dal momento che i vari test richiedono una temperatura di processo controllata, essi sono stati effettuati all'interno di una camera climatica. Inoltre, la temperatura è stata registrata e monitorata grazie a termocoppie, del tipo 3 K, applicate direttamente sul provino, così da avere dati più attendibili possibile. Il sistema di acquisizione utilizzato per elaborare i dati in uscita dalle termocoppie è stato un SCXI 1000DC della National Instruments, equipaggiato con un modulo multicanale per il condizionamento del segnale Ni 1102C (Figura 9 a). I vari test effettuati richiedevano l'applicazione di una tensione variabile in maniera quasi-statica oltre alla possibilità di avere differenti deformazioni e velocità di deformazione, perciò, è stata utilizzata una macchina elettromeccanica standard del tipo Zwick/Roell® Z050 (Figura 9 b), alla quale è stata annessa una cella di carico da 500 N con una precisione di 0.01 N, ed è stata impiegata a differenti velocità della traversa.

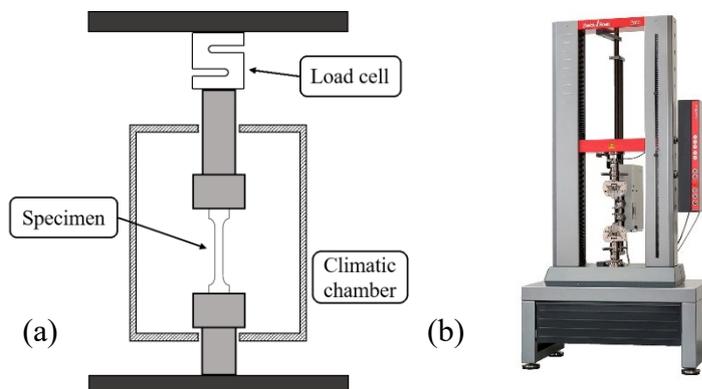


Figura 9: schema setup per test di trazione in camera climatica e per prove cicliche (a) e macchina elettromeccanica standard Zwick/Roell® Z050 (b).

Per analizzare la deformazione alla quale sono stati sottoposti i vari provini è stata impiegata la tecnica *stereo Digital Image Correlation* (DIC), con la quale sono stati estrapolati modulo di Young e coefficiente di Poisson del polimero a differenti temperature (questa tecnica verrà approfondita nella sezione successiva). Nello specifico per l'analisi dei dati è stato impiegato il software MatchID[®] 2021. I test di trazione monoassiale sono stati effettuati tra i 20 °C e i 70 °C, con una velocità di deformazione costante di 10^{-4} s^{-1} , mentre i test termomeccanici ciclici sono stati svolti alle temperature di 50, 60 e 70 °C, con una deformazione fino all'80% nel campo quasi-statico ($10^{-3} \div 10^{-1} \text{ s}^{-1}$). Infine, i risultati del test di trazione monoassiale sono stati indagati utilizzando grafici tensione – deformazione ingegneristiche corrispondenti alle varie temperature di prova (vedi paragrafo 3.2).

2.4 DIGITAL IMAGE CORRELATION (DIC)^(b)

La *digital image correlation* (o DIC) è una tecnica di misurazione dello spostamento di una superficie che può valutare movimenti, forme e deformazioni di oggetti solidi^(b). L'operazione alla base della DIC è quella di tracciare il movimento di una superficie, sulla quale deve prima essere applicata una puntinatura, da una sequenza di immagini. Il processo si divide nelle tre fasi mostrate in Figura 10.

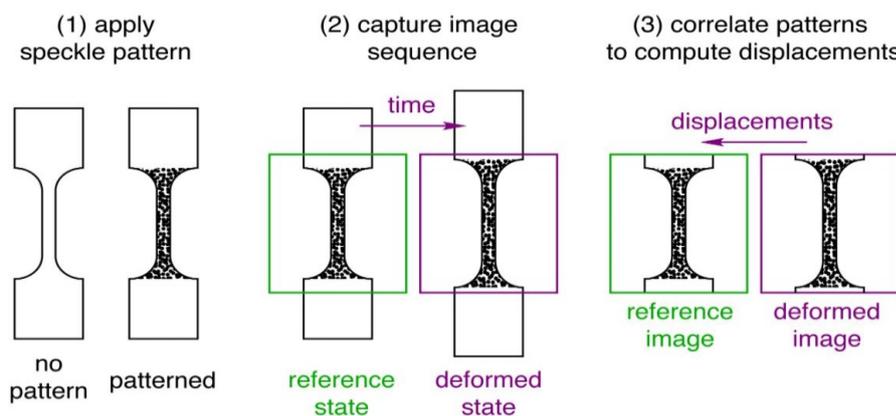


Figura 10: fasi per svolgere un'analisi tramite DIC (immagine presa dalla sitografia b).

La prima consiste nell'applicazione del *pattern*, detto anche *speckle pattern*, sul tratto utile del provino da analizzare (1), la seconda prevede l'acquisizione delle immagini (2) che andranno poi analizzate per determinare le deformazioni nell'ultima fase (3). Nel seguito verranno analizzate nel dettaglio le diverse fasi. Una buona resa della tecnica DIC

è fortemente dipendente da una corretta applicazione dello *speckle pattern* che deve coprire completamente la faccia inquadrata del tratto utile del provino, in quanto area da misurare. La superficie interessata, precedentemente coperta con uno strato di vernice bianco, con lo scopo di fungere da sfondo, è stata, in seguito, puntinata utilizzando uno spray di vernice nera. Questa combinazione di colori, *pattern* nero su sfondo bianco, genera il maggior contrasto in scala di grigi possibile¹⁰ e ciò permette di ridurre al minimo gli errori^(c). Altri due fattori sono stati rilevanti in questa prima fase cioè la densità della puntinatura sul tratto utile del provino, che deve essere all'incirca del 50%^(d), e la stabilità del *pattern* durante le prove, ottenuta evitando che la vernice si asciugasse troppo per ridurre il rischio di crepe sullo strato applicato. Quest'ultimo punto permette anche di trascurare la resistenza a trazione prodotta dalla vernice durante le prove: uno strato denso e secco di colore avrebbe originato tensioni paragonabili a quelle del polimero testato così da vanificare la prova.

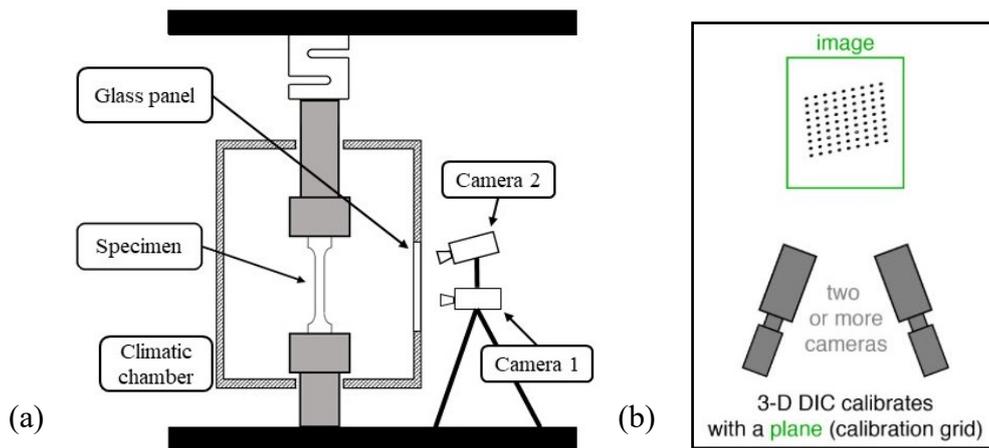


Figura 11: schema setup fotocamere (a) e schema per la calibrazione (b).

L'immagine (b) è stata presa dalla sitografia b.

La seconda fase prevede l'acquisizione delle immagini durante la deformazione del provino. A tale scopo sono state utilizzate due fotocamere digitali Pixelink[®] BU371F (sensore a 8 bit e risoluzione di 1280×1024 pixel) dotate di lenti focali da 50 mm e disposte come in Figura 11 a, con un angolo di inclinazione della “Camera 2” di circa 15°. Prima di iniziare l'acquisizione occorre effettuare una calibrazione. Questa consiste nel fotografare tra le 25 e le 50 volte una piastra di calibrazione in varie posizioni mantenendo fisso il setup delle camere (Figura 11 b), più immagini equivalgono ad una migliore qualità nella calibrazione¹². Nell'ultima fase, che consiste nell'analizzare le immagini ottenute dal test, per prima cosa si identifica una “immagine di riferimento”

dalla quale il software riconoscerà il *pattern*, detto “pattern di riferimento” (Figura 12 a), e lo userà come base per confrontare quelli deformati. Successivamente, si devono selezionare una serie di porzioni delimitate di puntini sul pattern di riferimento chiamate *subsets* (Figura 12 b). Il centro di ogni *subset* è detto *DIC point* e corrispondono ai vari punti rossi in Figura 12 c (non fanno parte del *pattern* ma sono generati dal software). Quelli presenti nell’immagine di riferimento

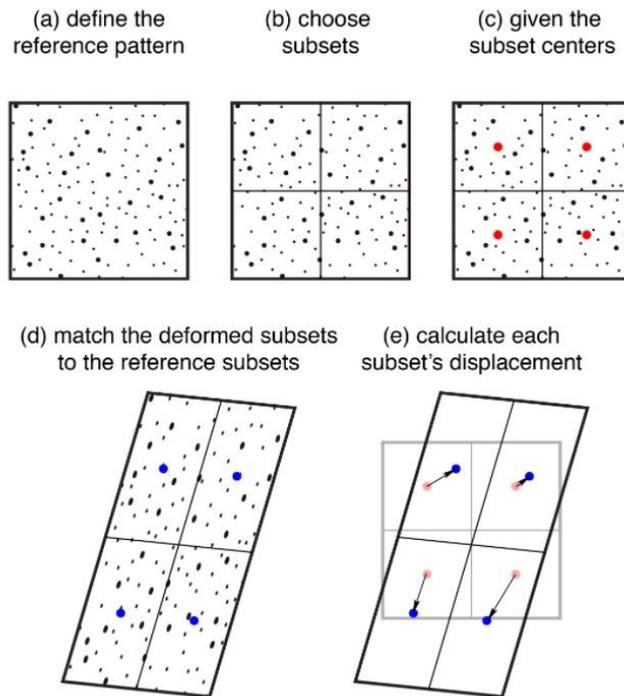


Figura 12: processo di definizione dei DIC point e calcolo dei vettori spostamento (immagine presa dalla sitografia b).

verranno utilizzati come origine dalla quale calcolare lo spostamento. Una volta deformato il provino, i nuovi *subsets* modificati vengono combinati con quelli originali (Figura 12 d), così che la DIC possa calcolare lo spostamento relativo tra i diversi centri associati tra l’immagine di riferimento e quelle deformate (Figura 12 e). Lo spostamento associato ad ogni *DIC point* corrisponde ad un vettore (Figura 12 e). La combinazione tra la possibilità di scomporre un vettore deformazione nelle varie coordinate cartesiane e l’aver libera scelta nella determinazione dei subsets permette alla DIC di identificare anche deformazioni e sollecitazioni concentrate oltre ad altri tipi di fenomeni materiali localizzati. Quest’ultimo aspetto rappresenta un notevole vantaggio rispetto ai tradizionali metodi di misura della deformazione come gli estensimetri che forniscono valori inerenti solamente all’allungamento complessivo del provino.

Inoltre, in un calcolo tramite DIC è fondamentale definire e quantificare la *subset size* e la *step size*, cioè rispettivamente la dimensione di ogni *subset*, in termini di larghezza e altezza, e la distanza tra due centri consecutivi. Nell’analisi svolta in questa tesi è stata utilizzata una *subset size* pari a 25 pixel e una *step size* di 3 pixel in quanto, con questi valori, si è giunti ad un ottimo compromesso tra tempi di processamento dati, aumentano all’aumentare del primo valore, e risoluzione spaziale, inversamente

proporzionale sia alla *subset size* e che alla *step size* (una bassa risoluzione equivale ad una maggiore qualità dell'analisi).

2.5 DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

Una caratteristica fondamentale di un polimero amorfo, e in particolare dello SMPU, è la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Per determinarla è stata utilizzata la DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) a flusso di calore. Come spiegato nella ASTM standard E473, questa è una tecnica nella quale si misura la differenza nella velocità di flusso di calore (*heat flow rate*), tra un campione da analizzare e un riferimento, in funzione della temperatura, mentre i due soggetti sono sottoposti allo stesso programma termico¹³. Facendo riferimento, invece, alla ASTM standard D3418, il campione di SMPU è stato sottoposto ad un flusso di calore (*heat flow*) controllato e funzione della temperatura, nel range compreso tra -20 °C e 250 °C, per ottenere la caratterizzazione termica del materiale¹³. Per effettuare l'analisi in questione è stato utilizzato un calorimetro del tipo Seiko® EXSTAR6000.

Dal provino, ottenuto mediante stampaggio ad iniezione, è stato prelevato un campione di SMPU di circa 10 mg ed è stato posizionato all'interno di un crogiolo di alluminio di diametro 5 mm e altezza 2 mm. Quest'ultimo è stato poi inserito in una cella di calore assieme ad un crogiolo identico, ma senza campione al suo interno, per utilizzarlo come riferimento nella prova. Ogni rilevamento della temperatura è stato eseguito con una frequenza di scansione pari a 20 °C/min, sotto un flusso di azoto secco avente una velocità di flusso di 50 mL/min, durante tutta la durata della sessione di misura. Per avere una maggiore attendibilità dei dati, l'intero test è stato ripetuto almeno tre volte. I risultati ottenuti dalla DSC sono riportati nel capitolo 3.

2.6 IL CICLO TERMOMECCANICO

Per studiare il comportamento dello SMPU, il polimero è stato sottoposto al ciclo termomeccanico schematizzato nel grafico tridimensionale in Figura 13. In letteratura questo tipo di ciclo è stato precedentemente descritto da Lendlein e Kelch (2002)²⁴ e Tobushi et al. (1996)²⁶.

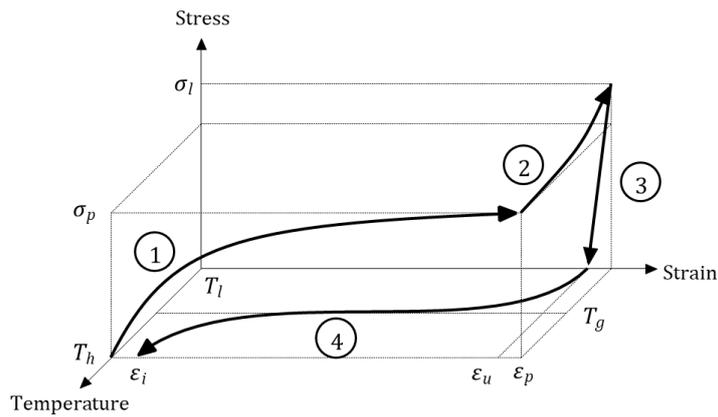


Figura 13: schema tridimensionale di un tipico ciclo termomeccanico al quale viene sottoposto un polimero a memoria di forma dove vengono controllate contemporaneamente la temperatura e una tra tensione e allungamento.

Il test inizia con un primo riscaldamento a temperatura superiore (T_h) a quella di transizione vetrosa (T_g), determinata mediante DSC, e si svolge secondo le seguenti quattro fasi:

1. Carico: il provino, mantenuto alla temperatura T_h (maggiore di T_g) viene deformato fino ad un determinato valore di allungamento ϵ_p . Tale deformazione è stata impressa con l'ausilio della macchina elettromeccanica descritta nella sezione 2.3 ed è stata valutata tramite DIC (sezione 2.4);
2. Raffreddamento: il provino, vincolato a mantenere l'allungamento raggiunto, è velocemente raffreddato sino alla temperatura T_l (inferiore a T_g). In questa fase si imprime al polimero la forma transitoria;
3. Scarico: viene rimosso il carico che bloccava il provino e, eccetto per una piccola parte, esso mantiene la deformazione ottenuta nella fase precedente. Il quantitativo di allungamento ancora presente nel polimero, si vedrà nel seguito che corrisponde alla quasi totalità di quello fornito (ϵ_p), è indicato in questa trattazione con la sigla ϵ_u (Figura 14). Il provino manterrà questa nuova forma finché non si deciderà di procedere con la fase quattro;
4. Riscaldamento: si effettua un nuovo riscaldamento, dalla temperatura T_l alla T_h , senza applicare nessun carico al provino. Il materiale tende a

riacquistare la forma originale, recuperando gran parte della deformazione impressagli nelle fasi precedenti. La deformazione ancora presente alla fine del ciclo è detta ε_{ir} ed indica l'allungamento irrecuperabile.

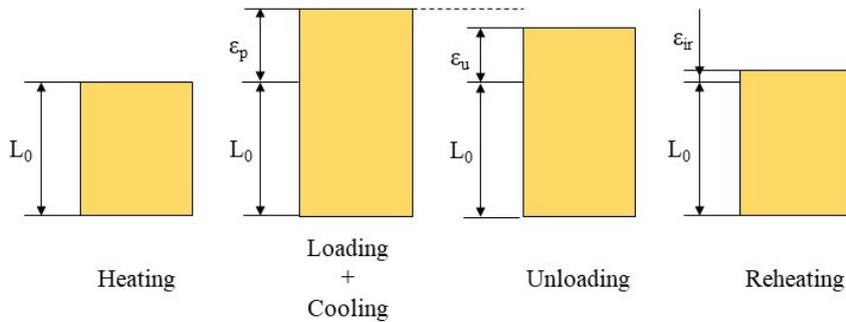


Figura 14: schema di un ciclo termomeccanico.

Le quattro fasi analizzate corrispondono reciprocamente alle quattro curve numerate in Figura 13 che rappresenta, dal punto di vista analitico, l'intero ciclo termodinamico del polimero. Tale ciclo è anche rappresentato in Figura 14 ma, questa volta, dal punto di vista geometrico e macroscopico.

Risulta ora fondamentale, per la caratterizzazione termomeccanica del materiale, l'analisi dei parametri di *shape fixity ratio* (R_f) e di *shape recovery ratio* (R_r). In particolare, dalla fase 3, si può ricavare R_f definito come:

$$R_f = \varepsilon_u / \varepsilon_p \times 100 .$$

Esso rappresenta, come anticipato nella sezione introduttiva, la quantità di deformazione ε_u che il materiale mantiene, dopo la fase di scarico del provino, rispetto a quella totale ε_p impressagli inizialmente. Il valore è espresso in percentuale e, perciò, è compreso tra 0, nel caso di un materiale perfettamente elastico che, quindi, non mantiene nessuna deformazione, e 100, cioè il caso ideale nel quale c'è assenza di recupero.

Lo *shape recovery ratio*, invece, si determina come:

$$R_r = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{ir}}{\varepsilon_p} \times 100$$

e rappresenta la quantità di deformazione che il materiale è capace di recuperare ($\varepsilon_p - \varepsilon_{ir}$) rispetto a quella che gli è stata impressa ε_p . Anche in questo caso, il parametro è compreso

tra 0 e 100. Il primo valore è associato a materiali con un recupero nullo ($\epsilon_p - \epsilon_{ir} = 0$) mentre, il secondo rappresenta il caso ideale in cui ϵ_{ir} è pari a zero.

Al fine di valutare come la quantità di allungamento (*strain*), la velocità di allungamento (*strain rate*) e la temperatura influiscano nei valori di *shape fixity* e *shape recovery ratio*, in questa trattazione sono stati svolti una serie di cicli termodinamici, del tipo descritto sopra, al variare di suddetti parametri. In particolare, gli allungamenti ai quali sono stati sottoposti i provini, che rappresentano le vare ϵ_p , sono stati del 25, 50 e 80% della loro lunghezza iniziale (cioè la lunghezza del tratto utile del provino riportata in Figura 7) mentre gli *strain rate* studiati, ai quali corrispondono differenti velocità della traversa nella macchina per la trazione monoassiale, valgono 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} s^{-1} . Per quanto riguarda la temperatura, tre sono state le T_h analizzate cioè 50, 60 e 70 °C. Esse sono state scelte dopo aver effettuato l'analisi mediante DSC del materiale per determinarne la T_g , che, come vedremo nel capitolo inerente ai risultati delle prove, è di circa 34 °C. A questo punto sono state appositamente selezionate tre temperature abbondantemente superiori a quella di transizione vetrosa allo scopo di trovarsi con certezza nella zona in cui il materiale presenti caratteristiche tipicamente gommose. Infine, il flusso termico fornito nelle fasi di riscaldamento e raffreddamento del provino è stato fissato al valore di 5 °C/min.

3 RISULTATI

In questo capitolo verranno esposti e discussi i risultati ottenuti dalle prove viste nel capitolo precedente. In particolare, nella prossima sezione (3.1) sono riportati i dati in uscita dalla DSC mentre in quella successiva vengono analizzate le varie curve ottenute dalle prove di trazione e i rispettivi moduli di Young e coefficienti di Poisson (3.2). Per finire, nella sezione 3.3 sono riportati i diversi valori di *shape fixity* e *shape recovery ratio* per i test termomeccanici eseguiti secondo le condizioni espone nel capitolo precedente (2.6).

3.1 DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

Come esposto nel capitolo 2.5, per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) dello SMPU è stata utilizzata la tecnica di DSC. L'intero test è stato effettuato nel range di temperature compreso tra $-20\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$ ma, dal momento che l'unico

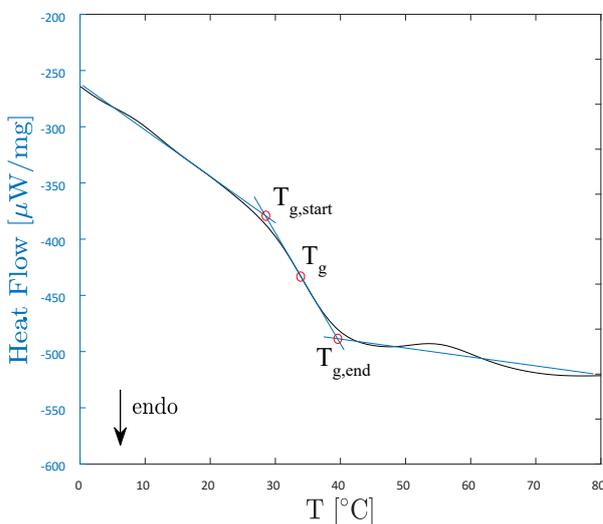


Figura 15: risultati DSC effettuata sullo SMPU.

fenomeno di interesse era il valutare la T_g , risulta utile analizzare solamente l'intervallo $0-80\text{ }^\circ\text{C}$ (riportato in Figura 15). La T_g è stata determinata tracciando tre rette interpolanti gli altrettanti tratti caratteristici del grafico flusso termico – temperatura di un polimero amorfo. Analizzando le rette ottenute risultano rilevanti le temperature corrispondenti alle loro intersezioni. La zona compresa tra le

due intersezioni delle rette interpolanti rappresenta la zona di transizione vetrosa. Per questo motivo chiameremo la temperatura di inizio transizione vetrosa come $T_{g,start}$ ($30.1\text{ }^\circ\text{C}$) mentre quella di fine $T_{g,end}$ ($39.8\text{ }^\circ\text{C}$). Convenzionalmente, la T_g nello SMPU corrisponde alla temperatura in cui si manifesta il punto di flesso nel grafico ottenuto dalla DSC¹⁴, cioè a $34.1\text{ }^\circ\text{C}$.

Osservando le caratteristiche del materiale, è possibile individuare anche altre due zone che si distinguono tra loro per le nette differenze nelle proprietà del materiale: la zona a comportamento vetroso (*glassy region*) e quella a comportamento gommoso (*rubbery region*). La prima si manifesta per temperature minori alla $T_{g,start}$ e, come testimoniato dalle curve $\sigma - \epsilon$ che vedremo nel seguito, in questa regione lo SMPU risulta duro e rigido. Al contrario, nella seconda zona, che va dalla $T_{g,end}$ in poi, il polimero è morbido e flessibile.

3.2 TEST DI TRAZIONE MONOASSIALE

Allo scopo di valutare il comportamento meccanico dello SMPU alle varie temperature, e quindi calcolare il modulo di Young (E) e il coefficiente di Poisson (ν), sono state eseguite numerose prove di trazione monoassiali con il setup sperimentale

descritto nella sezione 2.3 e 2.4. I diversi test si sono svolti alle temperature di 20, 25, 30, 32, 33, 34, 35, 37, 40, 45, 50, 55, 60 e 70 °C in modo tale da avere una buona caratterizzazione del materiale in tutte e tre le zone anticipate nel capitolo precedente. In generale, si può notare una forte diminuzione nella durezza del materiale e un incremento nel coefficiente di Poisson all'aumentare della temperatura²⁷.

Analizzando più nel dettaglio le varie regioni, si osserva come, anche da questo tipo di prova, siano evidenti i diversi comportamenti del polimero al variare della temperatura, testimoniati anche dall'andamento dei parametri meccanici E e ν descritto nel seguito. La prima zona di interesse è quella a comportamento vetroso dove la temperatura risulta minore della $T_{g,start}$. Rientrano in questo gruppo le temperature delle prove a 25 °C e 30 °C descritte dai grafici tensione (σ) – deformazione (ϵ) di Figura 16 a. Esse presentano un iniziale e breve tratto elastico che culmina con il raggiungimento della tensione di snervamento e, in seguito, un lungo tratto di deformazione plastica che inizia con il manifestarsi della strizione localizzata (Figura 16 b).

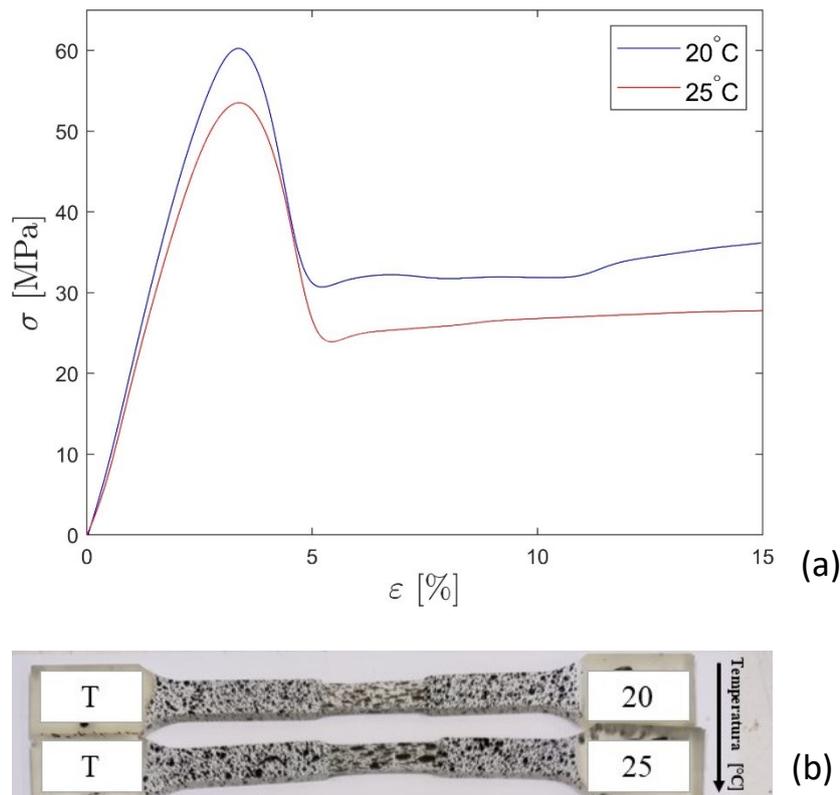


Figura 16: grafico tensione – deformazione SMPU a 20 °C e 25°C (a) e provini corrispondenti alle due prove eseguite (b).

La seconda regione è quella di transizione vetrosa. Essa comprende i test effettuati alle temperature prossime alla T_g e, in particolare, a 30, 32, 33, 34, 35 e 37 °C. Questa è

la regione in cui la differenza di comportamento del materiale, all'aumentare della temperatura, è più evidente. Infatti, osservando ancora una volta le curve tensione – deformazione, si nota che il tratto iniziale elastico scompare quasi completamente a fronte di un aumento nella temperatura dello SMPU di soli due gradi (ci si riferisce alla netta differenza tra le curve a 32 °C e 34 °C di Figura 17 a). Osservando, invece, i provini utilizzati nelle prove (Figura 16 b) si nota che la strizione localizzata, chiaramente presente a 30 °C e 32 °C, tende a svanire per temperature leggermente maggiori, come 35 °C e 37 °C.

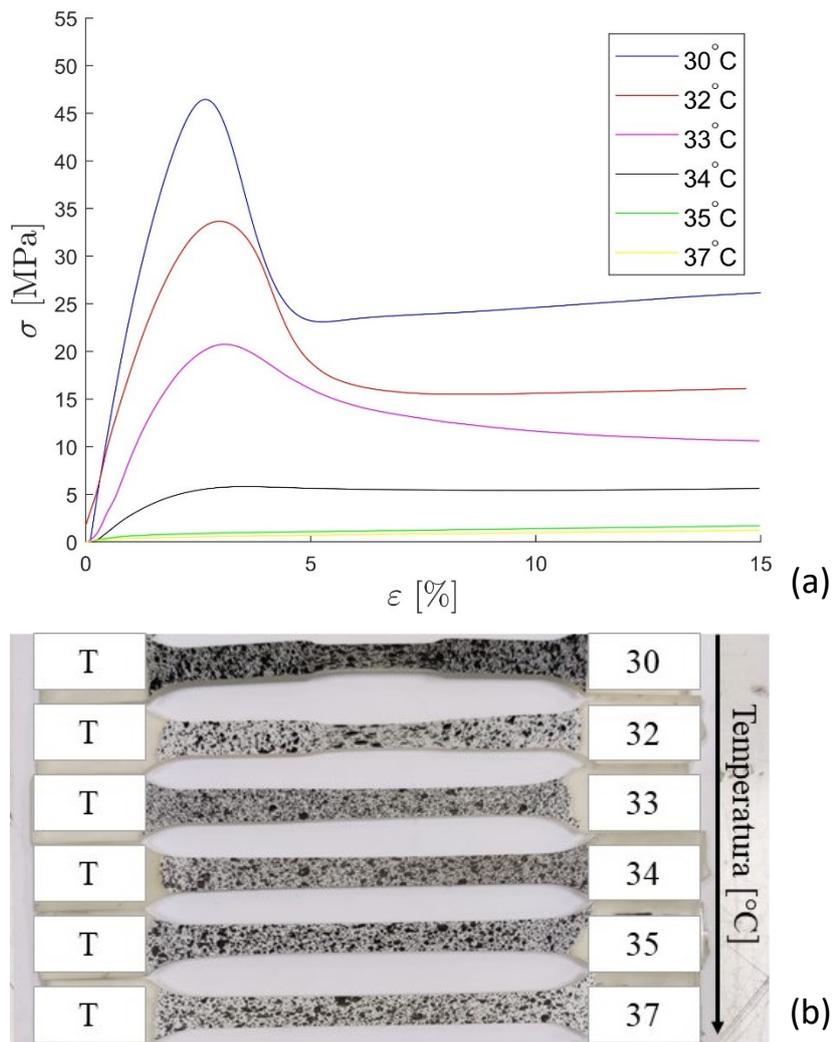


Figura 17: grafico tensione – deformazione SMPU a 30, 32, 33, 34, 35 e 37°C (a) e provini associati alle corrispondenti prove eseguite (b).

Oltre la $T_{g,fin}$, si trova il range termico nel quale il polimero amorfo assume un comportamento tipicamente gommoso. Infatti, osservando le curve $\sigma - \epsilon$ dello SMPU (Figura 18 a) si può constatare che il tratto lineare elastico che era presente nella prima

zona, ora non è quasi più visibile. Ulteriore prova del fatto che il materiale ha raggiunto uno stato gommoso è fornita dalle tensioni agenti sul provino. Queste nella regione a comportamento vetroso erano di circa $50 \div 60$ MPa mentre in questa zona sono diminuite di circa due ordini di grandezza ($0.6 \div 0.7$ MPa), a fronte di un Δ termico di 20°C . Dal punto di vista macroscopico, il comportamento gommoso fa sì che la strizione localizzata non compaia nei provini testati come si può notare in Figura 18 b.

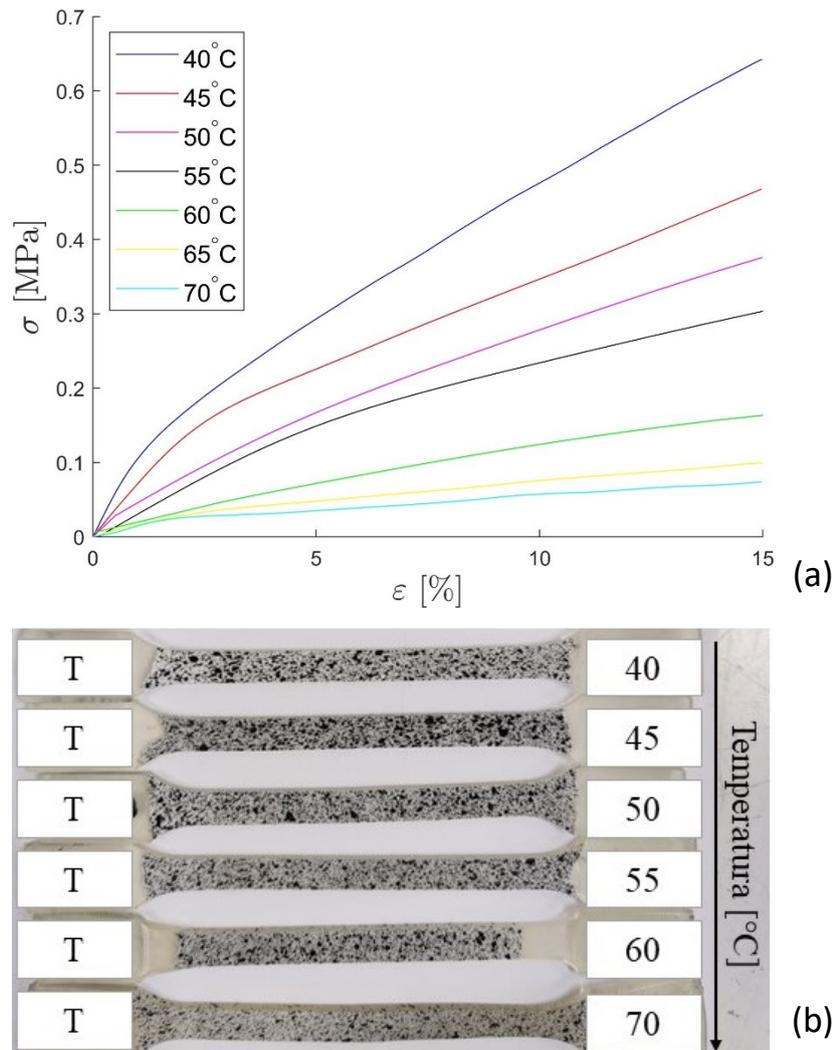


Figura 18: grafico tensione – deformazione SMPU a 40, 45, 50, 55, 60, 65 e 70°C (a) e provini associati alle temperature di 40, 45, 50, 55, 60 e 70°C (b).

Una ulteriore rappresentazione sintetica delle curve tensione – deformazione che evidenzia chiaramente le differenze nei comportamenti del materiale alle diverse temperature è proposta in Figura 19. Inoltre, in Figura 20 sono plottati gli andamenti dei moduli di Young (E) e dei coefficienti di Poisson (ν) associati ai vari test eseguiti. In particolare, si osserva come E sia soggetto ad un drastico calo, di oltre 3 ordini di

grandezza, nell'arco di un Δ di temperature di circa 10 °C. Per questo motivo, anche da questa rappresentazione grafica, è di nuovo possibile individuare le tre zone precedentemente descritte e che corrispondono ai tre diversi comportamenti dello SMPU, cioè quello vetroso, transitorio vetroso e gommoso. Per quanto concerne ν , al contrario del modulo di Young, esso subisce un forte aumento a fronte di una moderata crescita della temperatura e, in particolare, passa da un valore prossimo allo 0.35 a circa 0.48.

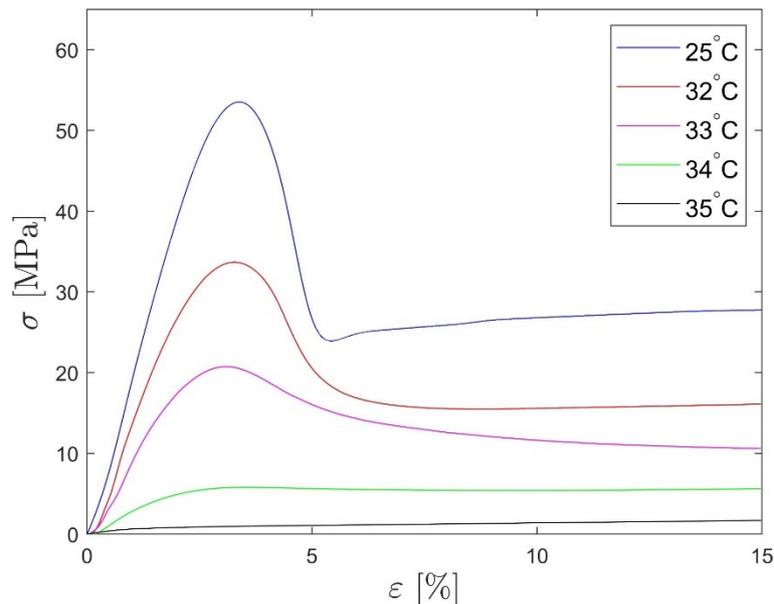


Figura 19: riepilogo di alcune curve $\sigma - \varepsilon$ rappresentative del comportamento globale del polimero.

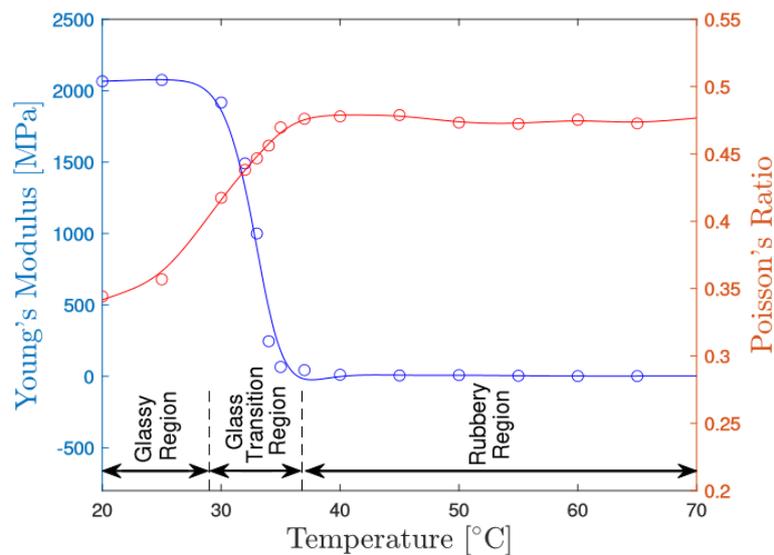


Figura 20: grafico modulo di Young e coefficiente di Poisson di uno SMPU in funzione della temperatura.

3.3 TEST TERMOMECCANICI

L'analisi dei numerosi cicli termomeccanici svolti ha permesso di valutare il comportamento dello SMPU in termini di *shape fixity* e *shape recovery ratio* nelle varie condizioni di studio. I test sono stati condotti alle temperature T_h di 50, 60 e 70 °C ciascuna valutata alle tre differenti velocità di deformazione pari a 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} s $^{-1}$. Nel seguito sono riportati i risultati delle prove descritte in termini di grafici tridimensionali tensione – allungamento – temperatura. Tali grafici descrivono un intero ciclo termomeccanico e, in particolare, la corrispondenza tra le fasi descritte nella sezione 2.6 e le curve disegnate è riportata in Figura 21 a.

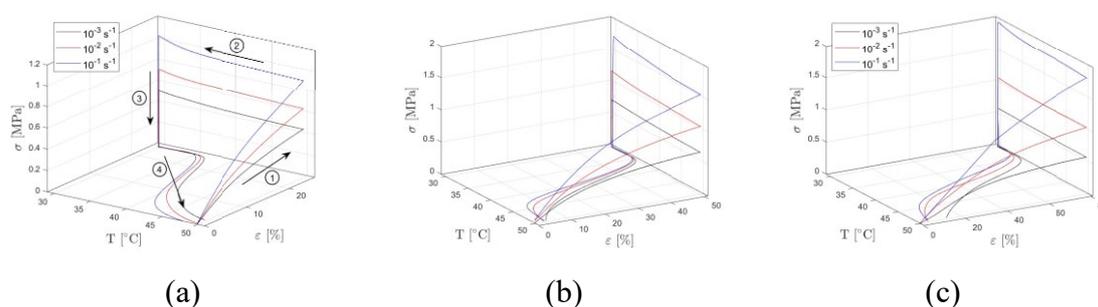


Figura 21: grafici ciclo termomeccanico svolto a 50 °C e con un allungamento imposto ϵ_p del 25, 50 e 80% della lunghezza iniziale del tratto utile rispettivamente per le immagini a, b e c.

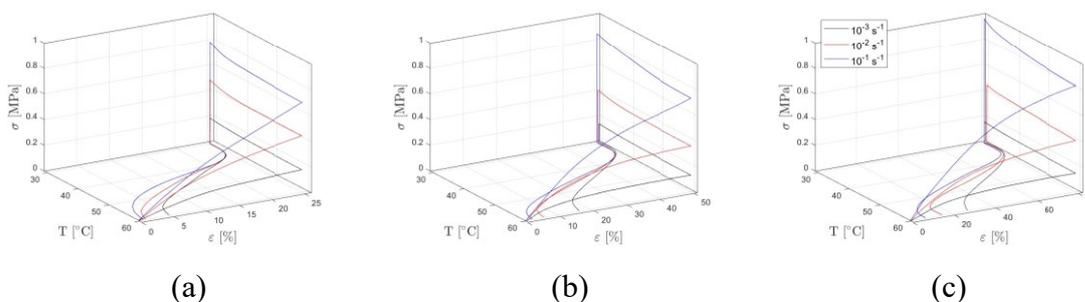


Figura 22: grafici ciclo termomeccanico svolto a 60 °C e con un allungamento imposto ϵ_p del 25, 50 e 80% della lunghezza iniziale del tratto utile rispettivamente per le immagini a, b e c.

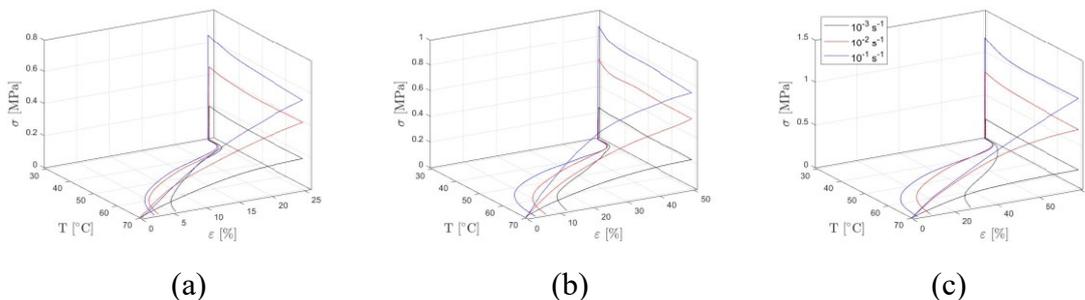


Figura 23: grafici ciclo termomeccanico svolto a 70 °C e con un allungamento imposto ϵ_p del 25, 50 e 80% della lunghezza iniziale del tratto utile rispettivamente per le immagini a, b e c.

Anche da questo tipo di prova si può giungere agli stessi risultati mostrati in Figura 20 ed ottenuti con il test di trazione monoassiale. Infatti, basti osservare le curve corrispondenti alla fase di carico, cioè quelle riportate nel piano $\sigma - \epsilon$, in una qualunque

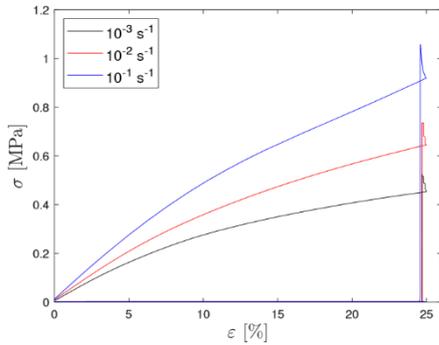


Figura 24: piano tensione – deformazione corrispondente ad un allungamento fornito ϵ_p fino al 25% e alla temperatura di 50 °C.

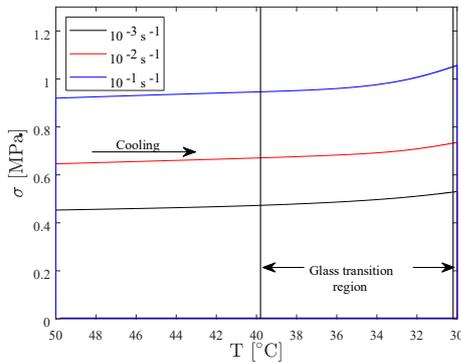


Figura 25: piano tensione – temperatura corrispondente ad un allungamento fornito ϵ_p del 25% (fase di raffreddamento da 50 °C).

delle prove svolte, per accorgersi che sono del tutto simili a quelle dello SMPU testato a trazione nella zona a comportamento gommoso (in quanto tutte le T_h sono maggiori di T_g , leggere sezione 3.2). In più, però, grazie al test termomeccanico, è possibile valutare l’influenza della velocità di deformazione sulla resistenza del polimero e, quindi, sul modulo di Young. Infatti, osservando il grafico, a titolo di esempio si riporta in Figura 24 quello corrispondente ad una deformazione del 25%, è facile affermare che un aumento nella velocità di deformazione provoca un impennarsi anche nella resistenza del materiale in termini di E.

Si concentra l’attenzione, a questo punto, sulla seconda fase, cioè quella di raffreddamento (della quale è riportato un esempio in Figura 25). In questa fase la tensione rilevata sale da σ_p a σ_1 (Figura 13), come si nota anche dalle curve $\sigma - T$ (Figura 25), a causa della contrazione che si genera

nel materiale, dovuta alla riduzione della temperatura che provoca un incremento di E^{15} . Segue la fase di scarico, dove il provino viene svincolato dalla macchina, al termine della quale è possibile calcolare i valori di *shape fixity ratio*, come esposto nel paragrafo 2.6. I risultati ottenuti per le diverse temperature sono riportati nelle tabelle seguenti (Tabella 2, 3 e 4).

Strain rate [1/s]	Prescribed strain ϵ_p [%]		
	25	50	80
10^{-3}	99.45	99.76	99.81
10^{-2}	99.63	99.90	99.83
10^{-1}	99.46	99.16	99.88

Tabella 2: R_f a 50 °C

Strain rate [1/s]	Prescribed strain ϵ_p [%]		
	25	50	80
10^{-3}	99.89	99.98	99.93
10^{-2}	99.85	99.92	99.86
10^{-1}	99.87	99.93	99.91

Tabella 3: R_f a 60 °C

Strain rate [1/s]	Prescribed strain ϵ_p [%]		
	25	50	80
10^{-3}	99.88	99.86	99.89
10^{-2}	99.91	99.90	99.90
10^{-1}	99.60	99.67	99.78

Tabella 4: R_f a 70 °C

Questi risultati, prossimi al 100%, sono testimonianza del fatto che lo SMPU ha un'ottima capacità di mantenere la forma impressagli nelle fasi di carico e raffreddamento.

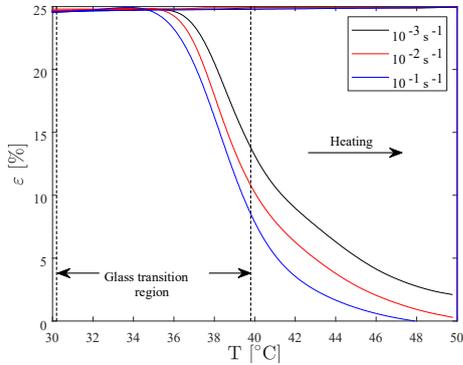


Figura 26: grafico deformazione – temperatura durante il riscaldamento del polimero con una deformazione impressa (ϵ_p) del 25%.

L'ultimo step da analizzare è quello di riscaldamento, nel quale il provino viene riportato alla temperatura a cui era stato deformato. Il grafico di interesse per analizzare questa fase è quello deformazione – temperatura (del quale si riporta un esempio in Figura 26). Fino al raggiungimento della T_g i provini testati alle differenti velocità sono soggetti allo stesso tipo di recupero che, però, cambia oltrepassata questa temperatura. Come si può osservare, una velocità di deformazione

maggiore corrisponde anche ad un maggiore recupero nella deformazione, cioè una diminuzione di ϵ_{ir} . Questo fenomeno può essere spiegato analizzando il comportamento del polimero dal punto di vista del contenuto entropico, coerentemente con quanto già visto nella sezione 1.2, ed osservando l'andamento dello *shape recovery ratio* (R_r) alle tre diverse velocità di deformazione (Figura 27).

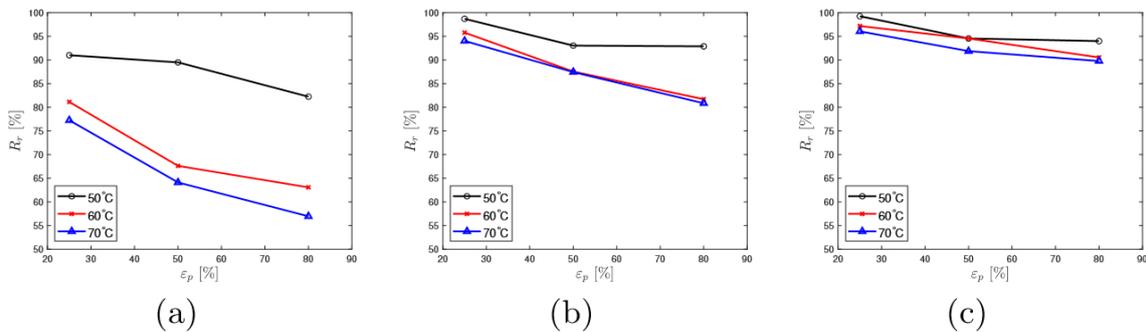


Figura 27: R_r in funzione della deformazione imposta per ogni temperatura analizzata e alle velocità di deformazione di 10^{-3} s $^{-1}$ (a), 10^{-2} s $^{-1}$ (b) e 10^{-1} s $^{-1}$ (c).

Fornendo calore allo SMPU lo si porta ad uno stato con elevato contenuto entropico¹⁶ ma, l'aumento di temperatura, implica anche che le catene polimeriche siano più libere di muoversi e di scivolare tra loro¹⁶. Una bassa velocità di deformazione fa sì che si generi un elevato calo di entropia nel polimero. Questo perché, come rappresentato in Figura 24, il materiale se è soggetto ad un basso *strain rate* dà vita a tensioni minori e, quindi, a parità di σ a una maggiore deformazione. Ciò implica, riprendendo la sezione

1.2, una maggiore riduzione entropica. Quindi, ricapitolando, una bassa velocità di deformazione genera tensioni minori e, di conseguenza, a parità di σ si otterranno deformazioni maggiori, cosa che si traduce in un calo di entropia. A questo punto è chiaro che, come testimoniato dai dati sperimentali riportati in Figura 27, elevate velocità di deformazione generino un maggiore *recovery ratio*, in quanto il polimero dovrà recuperare un minore quantitativo di entropia durante la fase di riscaldamento finale (ricordando che il recupero è dovuto al fatto che le molecole tendono a tornare nel loro stato a maggiore contenuto entropico¹⁶).

4 CONCLUSIONI

Questa tesi ha avuto lo scopo di valutare il comportamento della *Shape Memory Thermoplastic Polyurethane* al variare della temperatura. Per questo sono stati effettuati numerosi test di trazione monoassiale su di provini fabbricati mediante stampaggio ad iniezione. Per decidere a quali temperature effettuare i test è stato necessario, come prima cosa, effettuare una *Differential Scanning Calorimetry* così da trovare la T_g del polimero. A questo punto, si è scelto un range termico nel quale fossero presenti tutti i diversi comportamenti del materiale, vetroso, transitorio vetroso e gommoso, e, in particolare, quello compreso tra i 20 e i 70 °C. Queste prove hanno permesso di determinare come si modificano il modulo di Young e il coefficiente di Poisson al variare della temperatura. Una ulteriore caratterizzazione del materiale è stata effettuata mediante il test termomeccanico dove un provino viene, nell'ordine, scaldato, deformato, raffreddato, scaricato e, infine, nuovamente scaldato così da recuperare la sua forma originale. Grazie a questa prova, effettuata alle temperature di 50, 60 e 70 °C, è stato possibile capire sia come variasse qualitativamente il modulo di Young modificando la velocità di deformazione, nello specifico nell'intervallo $10^{-3}s^{-1} \div 10^{-1}s^{-1}$, sia la capacità del polimero di mantenere la sua forma transitoria e di recuperare quella originale, mediante la valutazione dello *shape fixity* e *shape recovery ratio*. Tutte le varie prove eseguite sono state analizzate con la tecnica di *Digital Image Correlation* e con l'ausilio del software MatchID® 2021.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Jinsong Leng e Shanyi Du. Shape memory polymers and multifunctional composites (2010); CRC Press, Taylor & Francis Group.
- 2 Jing Zhou and Sergei S Sheiko. Reversible shape-shifting in polymeric materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54(14):1365–1380, 2016.
- 3 Elias M. Zirdehi, Hakan Dumlu, Gunther Eggeler, and Fathollah Varnik. On the size effect of additives in amorphous shape memory polymers. *Materials*, 14(2), 2021.
- 4 Tao Xie. Recent advances in polymer shape memory. *Polymer*, 52(22):4985-5000, 2011.
- 5 Xiaoyu Guan, Yubing Dong, Hong Xia, Juming Yao, and Qing-Qing Ni. Mechanical and shape memory performance of shape memory polyurethane-based aligned nano_ bers. *Polymer Testing*, 91:106778, 2020.
- 6 Shahrul Azam Abdullah, Aidah Jumahat, Nik Rosli Abdullah, and Lars Frommann. Determination of shape fixity and shape recovery rate of carbon nanotubefilled shape memory polymer nanocomposites. *Procedia Engineering*, 41:1641-1646, 2012. International Symposium on Robotics and Intelligent Sensors 2012 (IRIS 2012).
- 7 Kai Yu, Qi Ge, and H. Jerry Qi. Reduced time as a unified parameter determining fixity and free recovery of shape memory polymers. *Nature Communications*, 5(1), jan 2014.
- 8 Suman Thakur and Jinlian Hu. Polyurethane: a shape memory polymer (smp). *Aspects of Polyurethanes*; Yilmaz, F., Ed.; InTechOpen: London, UK, pages 53–71, 2017.
- 9 Kim Byung Kyu, Shin Young Jo, Cho Seong Mo, and Jeong Han Mo. Shapememory behavior of segmented polyurethanes with an amorphous reversible phase: The effect of block length and content. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(20):2652–2657, 2000.
- 10 LePage, W., Shaw, J. & Daly, S. Optimum Paint Sequence for Speckle Patterns in Digital Image Correlation. *Exp Tech* 41, 557–563 (2017).
- 11 Hubert Schreier, Jean-José Orteu, Michael A. Sutton. *Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements: Basic Concepts, Theory and Applications*. Springer. 2009.

- 12 Reu, Phillip. "Calibration: stereo calibration." *Experimental Techniques* 38.1 (2014): 1-2.
- 13 Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry.
- 14 C. Liang, C. A. Rogers, and E. Malafeew. Investigation of shape memory polymers and their hybrid composites. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 8(4):380–386, 1997.
- 15 Bilim Atli, Farhan Gandhi, and Greg Karst. Thermomechanical characterization of shape memory polymers. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 20(1):87–95, 2009.
- 16 Guoqiang Li and Anqi Wang. Cold, warm, and hot programming of shape memory polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54(14):1319–1339, 2016.
- 17 Valentina Sessini, Marina P. Arrieta, Alberto Fern´andez-Torres, and Laura Peponi. Humidity-activated shape memory effect on plasticized starch-based biomaterials. *Carbohydrate Polymers*, 179:93–99, 2018.
- 18 Annette M. Schmidt. Electromagnetic activation of shape memory polymer networks containing magnetic nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(14):1168–1172, 2006.
- 19 Xiaofeng Li, Liancai Wang, Ziyang Zhang, Deyan Kong, Xinling Ao, and Xinli Xiao. Electroactive high-temperature shape memory polymers with high recovery stress induced by ground carbon fibers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 220(17):1900164, 2019.
- 20 Ernie Havens, Emily A. Snyder, and Tat Hung Tong. Light-activated shape memory polymers and associated applications. In Edward V. White, editor, *Smart Structures and Materials 2005: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies*, volume 5762, pages 48 – 55. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2005.
- 21 Jinsong Leng, Xin Lan, Yanju Liu, and Shanyi Du. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*, 56(7):1077–1135, 2011.
- 22 Wensen Xu, Shuiliang Wu, G. Prasath Balamurugan, Michael R. Thompson, Frank A. Brandys, and Kent E. Nielsen. Evaluating shape memory behavior of polymer under deep-drawing conditions. *Polymer Testing*, 62:295–301, 2017.

- 23 B. Yang, W.M. Huang, C. Li, and L. Li. Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer. *Polymer*, 47(4):1348–1356, 2006.
- 24 Andreas Lendlein and Steffen Kelch. Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(12):2034–2057, 2002.
- 25 C'elio Fernandes, Anto'nio Jos'e Pontes, Ju'lio C'esar Viana, and Anto'nio GasparCunha. Modeling and optimization of the injection-molding process: A review. *Advances in Polymer Technology*, 37(2):429–449, 2018.
- 26 Hisaaki Tobushi, Hisashi Hara, Etsuko Yamada, and Shunichi Hayashi. Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series. *Smart Materials and Structures*, 5(4):483–491, aug 1996
- 27 Y.C. Lu, J.T. Fulcher, G.P. Tandon, D.C. Foster, and J.W. Baur. Microscale thermomechanical characterization of environmentally conditioned shape memory polymers. *Polymer Testing*, 30(5):563–570, 2011.

SITOGRAFIA

- a) <https://www.rosaplast.it/it/stampaggio>
- b) <https://digitalimagecorrelation.org/>
- c) Sutton, Orteu, Schreier. doi:10.1007/978-0-387-78747-3
- d) Phillip Reu. doi:10.1111/ext.12110