



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI ANCONA

Corso di Laurea triennale in ingegneria meccanica

Effetto della temperatura, deformazione e velocità di deformazione su fixity e recovery ratio di un polimero a memoria di forma

Effects of temperature, strain and strain rate on fixity and recovery ratio in a shape memory polymer

Relatore: Chiar.mo/a

Prof. Marco Sasso

Tesi di Laurea di:

Lorenzo Carletti

Correlatore:

Ing. Mattia Coccia

A.A. 2020/2021

INDICE

1- INTRODUZIONE	3
1.1 STRUTTURA POLIMERI A MEMORIA DI FORMA	4
1.2 SHAPE MEMORY EFFECT	6
1.3 METODI PER OTTENERE LO SME	7
2- FASE SPERIMENTALE E ANALISI DEI DATI	10
2.1 APPARATO SPERIMENTALE	10
2.2 MATERIALI E FABBRICAZIONE DEI PROVINI	11
2.3 DESCRIZIONE DEL CICLO TERMO-MECCANICO	14
2.3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL POLIMERO	16
2.3 ANALISI DATI.....	18
2.3.1 TEST A 50°C.....	21
2.3.2 TEST A 60°C.....	23
2.3.3 TEST A 70°C.....	25
2.4 RISULTATI SPERIMENTALI.....	27
3- CONCLUSIONI.....	30

1- INTRODUZIONE

La tesi qui presentata ha lo scopo di valutare gli effetti che temperatura, deformazione e velocità di deformazione hanno sulle particolari caratteristiche che contraddistinguono i polimeri a memoria di forma (SMP).

Gli SMP sono materiali di natura polimerica che, se deformati da applicazioni esterne di tensione, si fissano in una posizione, indicata come forma temporanea (o secondaria), in un fenomeno che viene definito “*shape fixity*”. Tuttavia, sotto opportuni stimoli, la loro forma permanente (o originale) può essere recuperata, presentando quindi una sorta di memoria secondo un fenomeno che prende appunto il nome di “*Shape recovery*” o “*Shape memory effect*” (SME). Lo SME è dovuto a diversi fattori e può essere ottenuto tramite l’utilizzo di stimoli differenti. In questa ricerca, nella quale è stato esaminato il comportamento di un poliuretano a memoria di forma (SMPU), l’input utilizzato per attivare lo SME è la temperatura.

I vari test, eseguiti su provini sottoposti a tensione monoassiale seguendo un predeterminato ciclo termomeccanico e variando temperatura, deformazione e velocità di deformazione, hanno lo scopo di valutare in che modo i tre parametri influenzano queste due proprietà, quantificabili tramite due indici:

- 1) Il *Fixity ratio* (R_f), che misura la capacità del provino di fissarsi nella forma ottenuta nella fase di carico (forma temporanea).
- 2) *Shape recovery ratio* (R_r), che misura la capacità del provino di recuperare la forma permanente.

Le temperature scelte sono state 50, 60 e 70 °C, mentre l’entità delle deformazioni considerate sono il 25, 50 ed 80% della lunghezza utile del provino. Le velocità di deformazioni scelte sono invece dell’ordine di 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} s⁻¹. Per considerare quindi tutte le possibili combinazioni sono stati eseguiti 27 test differenti, dai quali, tramite apposita strumentazione, sono stati ricavati dati relativi a temperatura, deformazione e forza. Tali dati sono stati poi utilizzati per ricavare i due indici e si è osservato che, in ogni caso, il materiale possiede un’eccellente capacità di fissarsi nella forma temporanea, mentre l’abilità di recupero dipende fortemente dai tre parametri.

1.1 STRUTTURA POLIMERI A MEMORIA DI FORMA

Lo SME non è una proprietà intrinseca del materiale poiché è dovuta da una combinazione dell'architettura molecolare del polimero, della sua morfologia e da un processo tecnologico su misura per la creazione della forma temporanea¹.

Per comprendere perché questi materiali possiedono le capacità di fissarsi nella forma secondaria e di recuperare quella originale, è innanzitutto utile descriverne la struttura.

Un polimero possiede una struttura tridimensionale determinata da un'architettura a rete. La rete è formata dalle catene polimeriche legate tra loro che collegano i cosiddetti nodi, determinandone la forma permanente. I nodi possono essere di natura chimica o fisica e sono ottenuti tramite la reticolazione dei segmenti della catena. I primi possono essere ottenuti da un'opportuna reticolazione portando alla formazione di legami covalenti, mentre i secondi sono ottenuti tramite reticolazione fisica. Affinché quest'ultima sia possibile il polimero deve essere semi-cristallino, ovvero deve essere costituito da due fasi differenti, una cristallina ed una amorfa. I domini relativi alla fase cristallina possiedono la temperatura di transizione T_{trans} più alta, alla quale è associata il punto di fusione del materiale. Questi domini vengono pertanto definiti “*domini duri*” (“hard domains”). Alla fase amorfa sono invece associati i cosiddetti “*domini interruttori*” (“switching domains”) che agiscono da interruttori molecolari ed ai quali corrisponde invece la seconda temperatura di transizione più alta². Tale temperatura può corrispondere alla temperatura di fusione T_m oppure alla temperatura di transizione vetrosa T_g , che rappresenta una proprietà di fondamentale importanza per questi materiali, essendo essa legata non solo alle proprietà meccaniche del polimero, ma anche ai fenomeni di shape fixity ed SME³.

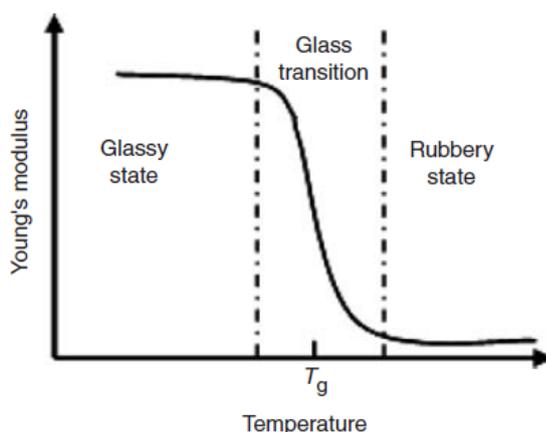


Figura 1: Variazione del modulo di Young in funzione della temperatura.

Per $T < T_g$ il polimero è caratterizzato da una mobilità molecolare limitata risultando rigido e fragile. Tale condizione viene definita *vetrosa*. Per $T > T_g$ al contrario, il polimero è nello stato *gommoso* poiché la sua rigidità diminuisce notevolmente risultando molto più flessibile e deformabile. La variazione della mobilità delle catene polimeriche si traduce in una dipendenza del modulo di Young dalla temperatura⁴ (figura 1).

Affinché si possa verificare il fenomeno di shape fixity, gli interruttori molecolari devono essere in grado di fissare la deformata forma permanente tramite la formazione di nuovi legami reversibili. Questa reticolazione aggiuntiva e temporanea può essere anch'essa di natura chimica o fisica. Quest'ultima può essere ottenuta tramite la solidificazione dei domini interruttori, ad esempio attraverso vetrificazione o cristallizzazione⁴. Riscaldando, i cristalli si scioglieranno o la regione vetrosa tornerà allo stato amorfo. La reticolazione chimica si può invece ottenere tramite reazioni chimiche tra due gruppi funzionali.

La figura 2 mostra esempi di architetture reticolari adatte a manifestare il fenomeno dello SME. In rosso sono rappresentati gli interruttori molecolari mentre in grigio sono raffigurati i nodi della rete.

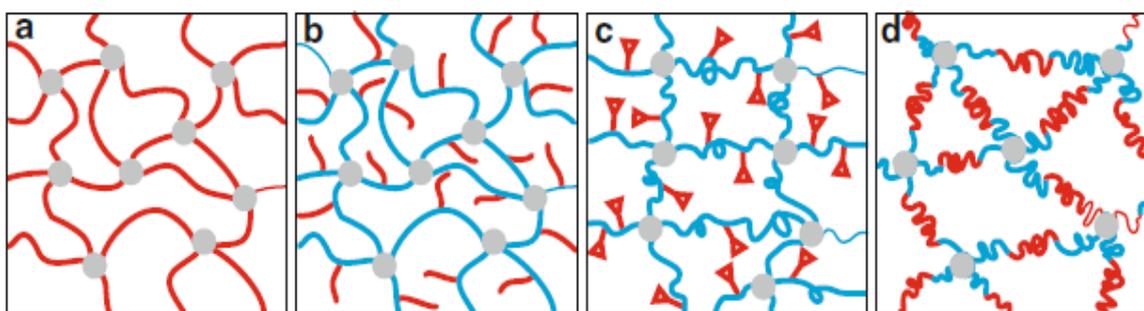


Figura 2: (a) interruttori molecolari leganti i nodi della rete; (b) catene laterali che agiscono da segmenti interruttori; (c) gruppi funzionali agenti da interruttori molecolari; (d) blocchi ABA leganti i nodi.

La figura 2a rappresenta un polimero la cui rete è costituita da segmenti interruttori reticolati da legami covalenti. Essi determinano insieme ai nodi la forma permanente, che risulta fissata dalla solidificazione dei domini interruttori⁵. Se T_{trans} è una temperatura di transizione vetrosa, il materiale esiste in un'unica fase sia nella forma temporanea che in quella permanente. Quando i segmenti interruttori sono cristallizzabili, la rete polimerica amorfa diventerà semicristallina nella forma permanente e consisterà di 2 fasi differenti. La figura 2b rappresenta invece un polimero la cui rete, in aggiunta a quella mostrata dalla figura 2a, possiede delle catene laterali. Se le catene della rete e quelle laterali sono immiscibili, si formano, a causa della separazione di fase, una rete polimerica multifase. Entrambi i segmenti agiscono da segmenti interruttori e sono capaci di stabilizzare la forma temporanea tramite aggregazione e solidificazione⁶. Altro caso è quello mostrato nella figura 2c, nella quale gli interruttori molecolari sono realizzati da gruppi funzionali in grado di formare e rompere reversibilmente legami covalenti tramite esposizione ad opportuni stimoli, come ad esempio luce o temperatura⁷. Polimeri con reti aventi una struttura a tre blocchi ABA, come schematizza la figura 2d, possono formare morfologie multifase a seconda della miscibilità dei differenti blocchi. Se fasi differenti sono formate, queste possono agire da domini interruttori allo stesso modo di fasi formate

da singoli segmenti. Inoltre, i segmenti che costituiscono i domini e i nodi, che determinano la forma permanente, non devono necessariamente essere connessi da legami covalenti. Un esempio possono essere le reti polimeriche compenetranti (IPN) o miscele polimeriche⁸⁻¹⁰.

1.2 SHAPE MEMORY EFFECT

Lo shape memory effect (SME) è senza dubbio la caratteristica di maggior interesse dei polimeri a memoria di forma. Dopo essersi fissati in una forma temporanea, questi polimeri sono in grado di recuperare la forma originale sotto opportuni stimoli che, come vedremo, possono essere di natura differente. Lo SME non è considerabile come una proprietà intrinseca del materiale ma è piuttosto dovuto ad una combinazione di più fattori. La prima condizione che deve essere rispettata è l'architettura e la morfologia del polimero che, come visto nelle sezioni precedenti, deve essere costituita in determinati modi. La seconda condizione fondamentale consiste nel sottoporre lo SMP ad un processo tecnologico che è costituito di varie fasi (figura 3).

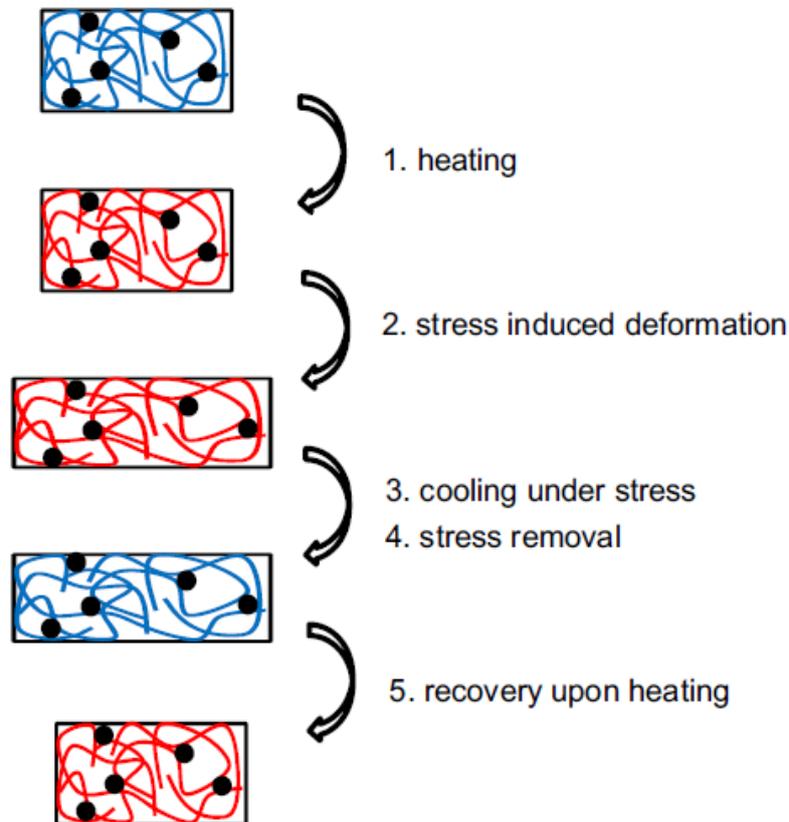


Figura 3: Rappresentazione del processo a cui lo SMP deve essere sottoposto. Nero: nodi; blu: catene a bassa mobilità ($T < T_{trans}$); rosso: catene ad alta mobilità ($T > T_{trans}$).

Il processo consiste innanzitutto in un riscaldamento a temperature maggiori di quella di transizione del polimero. Successivamente il polimero viene deformato tramite applicazione di tensione, la quale viene mantenuta anche durante il raffreddamento. Una volta che il polimero è tornato a temperature minori di quella di transizione, la tensione viene rimossa ed esso si fissa nella forma temporanea a causa della reticolazione secondaria. Se a questo punto si riscalda nuovamente sopra la T_{trans} lo SMP recupera la sua forma originale.

Lo SME è principalmente un fenomeno entropico. Nella sua forma macroscopica permanente, le catene molecolari del polimero adottano la conformazione di massima entropia e sono quindi termodinamicamente stabili. In seguito al riscaldamento il materiale entra nello stato gommoso e la mobilità delle catene aumenta notevolmente. Se a questo punto un carico esterno viene applicato, il polimero si deforma e la conformazione delle catene si modifica, portando ad una modifica della forma macroscopica, alla quale è associato uno stato entropico inferiore. La deformazione determina infatti un allungamento delle catene, in particolar modo di quelle che costituiscono le regioni amorfe del polimero. Tale allungamento comporta un grado maggiore di ordine molecolare, al quale è associato quindi uno stato entropico inferiore rispetto alla forma originale, in cui la regione amorfa non era deformata. In seguito al raffreddamento a $T < T_{\text{trans}}$ questo stato entropico inferiore è cineticamente intrappolato a causa della ridotta mobilità dei segmenti della catena. Il polimero non possiede energia sufficiente per vincere i nuovi legami intermolecolari che si sono formati ed esso si fissa nella forma temporanea (shape fixity). Il nuovo riscaldamento a $T > T_{\text{trans}}$, se avviene in assenza di tensione (lo SMP non è vincolato), conferisce alle catene elevata mobilità, permettendole di tornare alla forma originale, che corrisponde allo stato entropico maggiore¹¹.

1.3 METODI PER OTTENERE LO SME

Il processo precedentemente spiegato per ottenere lo SME sfrutta l'effetto di un riscaldamento diretto per superare la T_{trans} , determinando una maggiore mobilità delle catene polimeriche. Nonostante questo sia il metodo più comune, si è osservato che l'effetto della memoria può essere ottenuto tramite processi differenti, che causano un'attivazione indiretta dell'effetto. In questo senso, si possono seguire due strade:

- 1) Riscaldamento indiretto
- 2) Abbassamento della T_{trans}

Il riscaldamento indiretto può essere ottenuto sfruttando l'effetto di elettricità e campi magnetici in polimero di opportuna composizione.

Affinché l'utilizzo dell'elettricità sia efficace, il polimero deve contenere fibre di materiali che ne permettono la conduzione, abbassando la resistenza del polimero. Un esempio possono essere i poliuretani a memoria di forma contenenti nano tubi in carbonio, che permettono di raggiungere un certo livello di conduttività^{12,13}. La comunque elevata resistenza del composito determina, per effetto joule, un incremento della temperatura del polimero in seguito all'attraversamento di corrente. Questo riscaldamento fornisce quindi il calore necessario per attivare lo SME. Nel caso in cui la conduttività non risulta essere sufficientemente elevata, essa può essere incrementata aggiungendo altri materiali conduttivi come il polipirrolo¹⁴, fibre di carbonio¹⁵ o particelle di nickel¹⁶. Aggiungendo invece nanoparticelle magnetiche ad un polimero termoplastico, è stato dimostrato che lo SME si può ottenere sottoponendo il materiale ad un campo magnetico alternato. In questo caso la temperatura del materiale aumenta per un effetto di riscaldamento induttivo delle nanoparticelle¹⁷. Questa soluzione rappresenta un miglioramento rispetto all'uso di elettricità perché evita il contatto con il materiale, come mostra la figura 4.

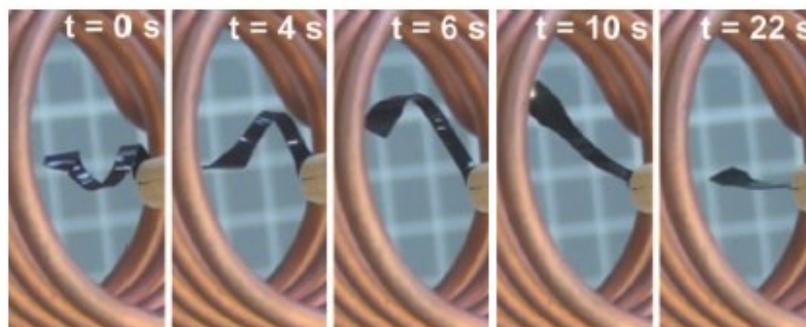


Figura 4: Transizione dalla forma temporanea a quella permanente di un provino sottoposto ad un campo magnetico di $f = 258 \text{ kHz}$ e $H = 30 \text{ kAm}^{-1}$ in un induttore.

La seconda strada percorribile è, come detto, l'abbassamento della T_{trans} . Si è osservato che per i poliuretani e i suoi compositi con nano tubi in carbonio, è possibile abbassare la T_{trans} tramite l'immersione in acqua. La forma temporanea è ottenuta tramite i metodi convenzionali per gli SMP termicamente attivati. Quando esso viene immerso in acqua, l'umidità diffonde all'interno del polimero risultando nel recupero della forma¹⁸. Questo fenomeno si pensa essere dovuto a due fattori: la rottura di legami ad idrogeno tra i segmenti della catena e l'effetto plasticizzante dell'acqua. Il risultato è un abbassamento della T_g fino a temperature inferiori rispetto a quella ambiente. Tale

abbassamento risulta dipendere dalla quantità di umidità assorbita, che dipende a sua volta dal tempo di immersione¹⁹.

Esiste anche un altro metodo per ottenere lo SME che non prevede l'effetto della temperatura. Sono stati infatti sviluppati polimeri in grado di attivare l'effetto di recupero utilizzando la luce come stimolo. Invece di aumentare la temperatura del polimero, esso viene irradiato da luce di diverse lunghezze d'onda. Tuttavia, affinché ciò sia possibile, il polimero deve contenere interruttori molecolari fotosensibili in grado di formare e rompere legami covalenti una volta irradiati da luce di opportuna lunghezza d'onda. In questo caso, il processo consiste innanzitutto nel deformare il provino e successivamente irradiarlo con luce UV di $\lambda > 260$ nm, in modo da fissare le deformate catene polimeriche nella loro forma temporanea tramite la formazione dei nuovi legami covalenti (reticolazione secondaria). Se a questo punto si irradia con luce di lunghezza d'onda $\lambda < 260$ nm, tali legami vengono rotti e la forma permanente è recuperata²⁰.

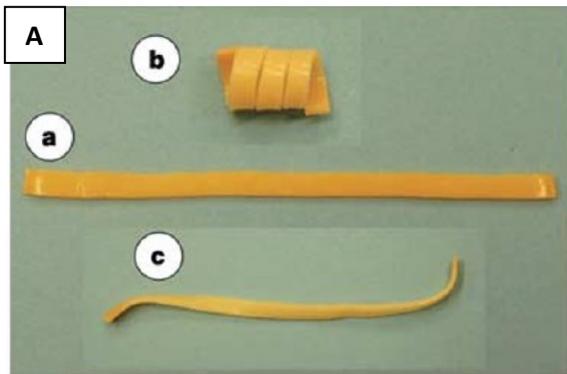


Figura 5A: a) forma permanente; b) forma temporanea a spirale; c) forma permanente recuperata.

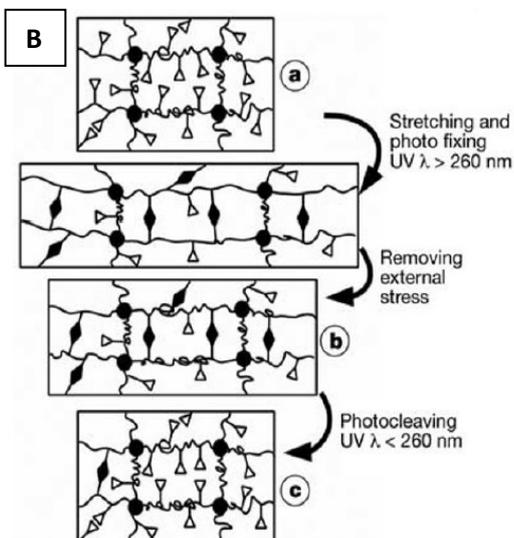


Figura 5B: schematizzazione meccanismo molecolare dello SME di un polimero fotosensibile. I triangoli rappresentano i gruppi funzionali inseriti all'interno del polimero, responsabili della formazione di legami foto reversibili, rappresentati da rombi scuri. I cerchi scuri sono invece la raffigurazione dei nodi del polimero che forniscono la forma permanente.

2- FASE SPERIMENTALE E ANALISI DEI DATI

Al fine di quantificare il fixity ratio e il recovery ratio, sono stati eseguiti 27 test sperimentali variando le condizioni di temperatura, deformazione e velocità di deformazione, per osservare in che modo questi parametri influenzano le capacità del materiale. I test eseguiti consistevano nel sottoporre il provino ad uno stato di tensione monoassiale e ad un ciclo termomeccanico, il cui scopo è quindi quello di sfruttare l'effetto diretto della temperatura per permettere al provino di manifestare i fenomeni di Shape fixity e SME.

2.1 APPARATO SPERIMENTALE

I test sono stati eseguiti su un tipico provino ad osso di cane (figura 6) di un SMPU, delle dimensioni riportate in tabella, in conformità con la norma ISO 527-2.

	DIMENSIONI PROVINO [mm]	
l_3	Lunghezza complessiva	170
l_2	Distanza tra le ampie porzioni parallele	$109,3 \pm 3,2$
l_1	Lunghezza della porzione stretta parallela	80,2
b_1	Larghezza della porzione stretta	$10,0 \pm 0,2$
b_2	Larghezza ai capi	$20,0 \pm 0,2$
h	Spessore	$4,0 \pm 0,2$
L_0	Lunghezza utile	$75,0 \pm 0,5$

Tabella 1: Dimensioni del provino.

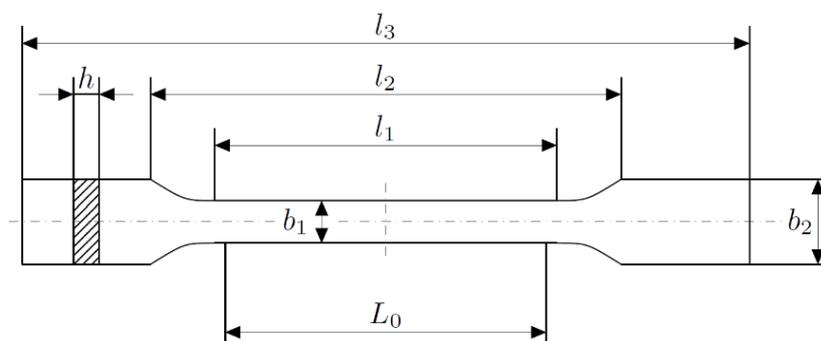


Figura 6: Provino di trazione.

Per porlo in trazione, è stata utilizzata una standard macchina elettromeccanica Zwick/Roell® Z050, dotata di una camera climatica necessaria per il controllo della temperatura. Sulla macchina è stata posizionata una cella di carico da 500 N con un livello di precisione pari a 0,01 N, in modo da poter osservare nel tempo la variazione della forza che la macchina esercita sul provino.

La temperatura è stata invece registrata utilizzando una termocoppia tipo 3K sospesa sul provino. Il relativo segnale è stato acquisito tramite una scheda di acquisizione SXCI 1000DC di National Instruments equipaggiato con un modulatore di segnale multicanale Ni 1102C.

Le deformazioni sono state misurate utilizzando la tecnica della Digital Image Correlation (DIC) applicando un sottile strato di tempera nera sulla superficie del provino, con un pattern di puntini casuali (come mostrato nella figura).

Le immagini analizzate sono state ricavate due videocamere digitali Pixelink® BU371F (1280×1024 pixel sensore 8-bit) dotate di una lente focale di 50 mm, orientata di 8° rispetto alla direzione ortogonale della superficie del provino. Le immagini sono state poi analizzate utilizzando il software MatchID® 2021.

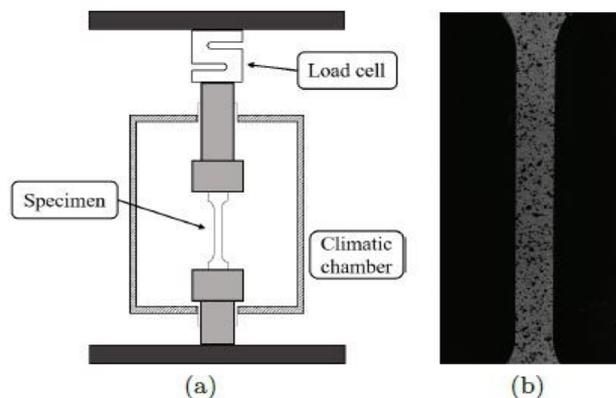


Figura 7: a) Schema macchina di trazione con camera climatica. b) Provino con pattern di puntini usato per la tecnica del DIC.

2.2 MATERIALI E FABBRICAZIONE DEI PROVINI

I provini utilizzati nei test sono stati ottenuti attraverso la tecnica dello stampaggio ad iniezione. Per questo motivo, il materiale scelto è un poliuretano a memoria di forma (SMPU), essendo esso un materiale particolarmente adatto per questa tecnica²¹. La macchina utilizzata per la fabbricazione di provini, in accordo con la ISO 527-2, è una Arburg® Allrounder 370°, mostrata nella figura 8.



Figura 8: Macchina per lo stampaggio ad iniezione, equipaggiata con una vite da 30 mm e una forza di serraggio dello stampo di 60 ton.

Prima dello stampaggio il materiale è stato essiccato ad una temperatura di 70°C al fine di ridurre il contenuto di umidità che comprometterebbe il provino. Successivamente, i granuli essiccati sono stati processati seguendo i parametri e i valori mostrati nella seguente tabella.

Parametri	Valori			Unità
	Ugello	Sezione di transizione	Sezione di alimentazione	
Temperatura di fusione	240	230-220	200-190	°C
Velocità di iniezione	Fase 3	Fase 2	Fase 1	
	25	35	20	cm ³ /s
	22	14	12	cm ³
Pressione di chiusura		800		bar
Tempo di chiusura		12		s
Contropressione		6		Mpa
Temperatura stampo		25		°C
Tempo di raffreddamento		60		s

Tabella 2: Valori associati ai parametri di stampaggio.

La stabilità e l'affidabilità del processo sono stati stimati attraverso un'analisi della pressione nella cavità e della temperatura dello stampo, essendo essi i fattori principali che influenzano la qualità del provino prodotto. Le condizioni nella cavità sono state registrate attraverso l'uso di due sensori, posizionati al suo interno presso le estremità del provino (figura 9). I sensori di pressione e temperatura utilizzati sono dei Priamus®, rispettivamente 6002Bx.x-102 e 4004Cx.x-101(-H).

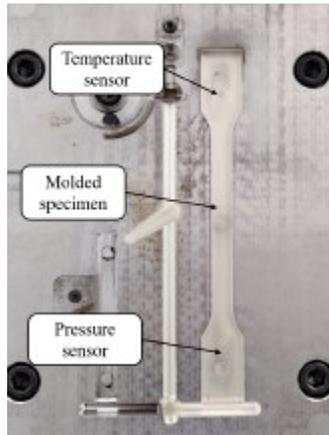


Figura 9: Provino stampato.

I dati forniti dai due sensori sono stati analizzati per individuare possibili difetti nel provino ed ottimizzare il processo. Per quanto riguarda lo SMPU, per controllare in modo opportuno il processo di stampaggio, le impostazioni di temperatura e pressione sono fondamentali. Nella figura 10a si nota infatti un improvviso calo della pressione nella cavità durante la fase di chiusura, che è tipico di materiali amorfi. Al fine di migliorare la qualità del provino, per le difficoltà nel trasferire la pressione all'interno della cavità, la pressione di chiusura è stata aumentata e il tempo di chiusura è stato esteso per ottenere piccole variazioni nelle dimensioni tra provini.

Inoltre, come mostra la figura 10b, la temperatura all'interno della cavità cresce rapidamente poiché il fuso fluisce sopra il sensore, mentre quest'ultimo richiede un lungo periodo per raggiungere il valore iniziale. Per ottenere quindi una temperatura uniforme dello stampato, il tempo di raffreddamento è stato impostato in modo opportuno, per garantire anche che il fuso raggiunga una temperatura inferiore a quella di transizione del materiale.

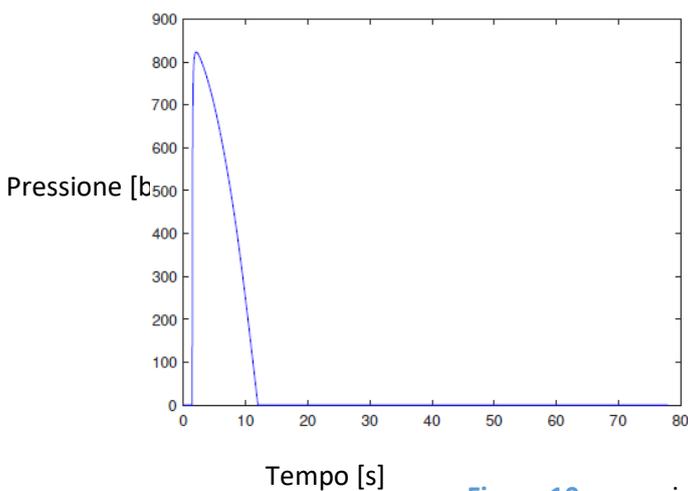


Figura 10a: pressione all'interno dello stampo.

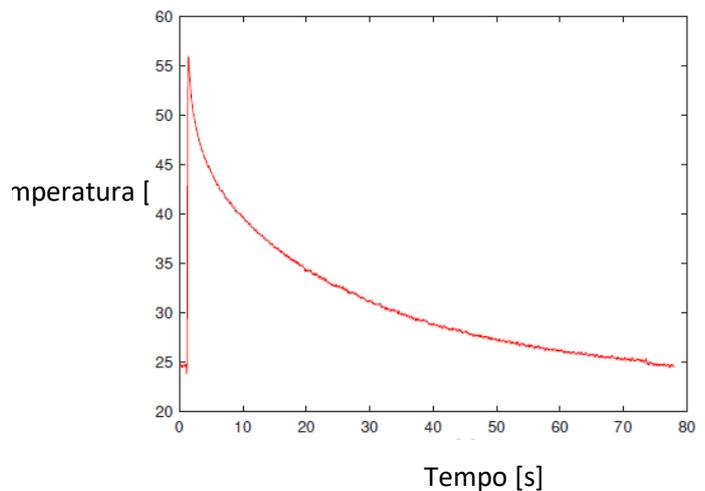


Figura 10b: temperatura all'interno dello stampo.

2.3 DESCRIZIONE DEL CICLO TERMO-MECCANICO

Come descritto nella sezione 1.3, per manifestare le proprietà di shape fixity e SME, il materiale deve essere sottoposto a specifici stimoli. Nel caso esaminato, è stato sfruttato l'effetto della temperatura eseguendo cicli di raffreddamento e riscaldamento attraverso l'uso di una camera climatica.

Il ciclo termomeccanico al quale il provino è stato sottoposto è costituito da 4 fasi.

- 1) *Fase di carico*: il provino, bloccato tra gli afferraggi della macchina, viene sottoposto a trazione per imprimere su di esso la deformazione ingegneristica predefinita (25,50 o 80% della lunghezza utile del provino). Questa fase avviene ad una temperatura $T_h > T_g$, che è stimata essere di circa 34°C. Prima di eseguire la trazione la camera climatica viene infatti portata alla temperatura prefissata (50, 60 o 70°C) in modo da riscaldare il provino, che verrà quindi deformato una volta che anch'esso ha raggiunto tale temperatura.
- 2) *Raffreddamento*: Una volta terminata la fase di carico, la camera climatica viene aperta e viene raffreddata tramite anche l'ausilio di aria compressa. In questa fase il provino è ancora bloccato tra gli afferraggi della macchina in modo da mantenerlo deformato. In seguito al raffreddamento il provino torna a temperature minori (T_1) rispetto alla propria T_g e di conseguenza si può fissare nella sua nuova forma.
- 3) *Scarico*: Una volta che il provino è stato raffreddato, viene liberato dall'afferraggio inferiore in modo da essere vincolato solo a quello superiore. In questo modo il provino recupera una piccola parte della deformazione e mantiene la sua nuova forma deformata. Inoltre, liberando il provino dagli afferraggi, si permette il recupero della forma permanente, che si verifica nella fase successiva.
- 4) *Riscaldamento*: la camera climatica viene nuovamente chiusa e riscaldata per effetto Joule da corrente che passa attraverso delle resistenze. Il provino, che possiede a questo punto una certa libertà di movimento, recupera progressivamente la forma originale man mano che la temperatura torna a salire. In questa fase si verifica quindi lo SME e, conoscendo sia l'entità della deformazione al termine della fase di scarico che la deformazione residua al termine del ciclo, è possibile ricavare lo shape recovery ratio R_r .

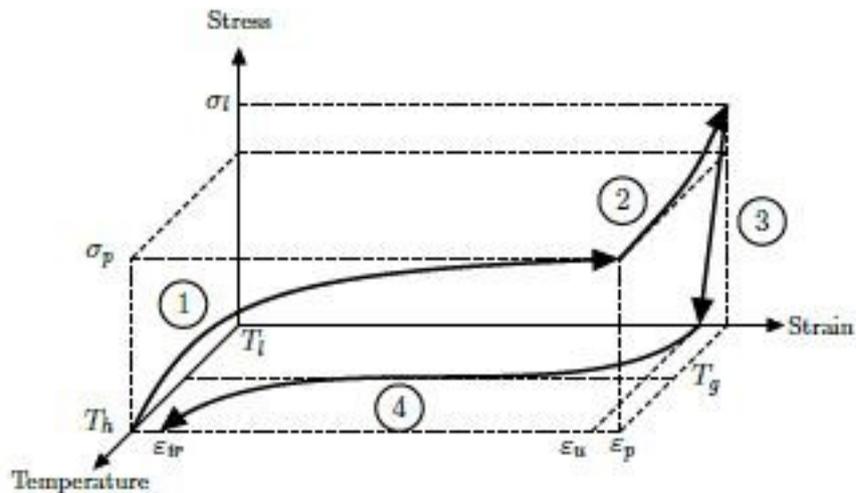


Figura 11: Rappresentazione tridimensionale del ciclo termomeccanico.

La figura 11 è la rappresentazione del ciclo in un grafico tridimensionale, già precedentemente descritto in letteratura^{22,23}. Nel grafico, i cui assi corrispondono a temperatura, deformazione e tensione, si possono quindi distinguere le varie fasi descritte.

La curva 1 rappresenta allora la fase di carico, che avviene alla temperatura costante T_h prefissata. In questa fase il provino è sottoposto a tensione e raggiunge il valore prefissato di deformazione ϵ_p . La tensione cresce fino a σ_p ed il polimero mostra un comportamento simile a quello di un elastomero.

La curva 2 rappresenta la fase successiva di raffreddamento in cui la temperatura diminuisce, vi è un aumento della tensione fino a σ_l (dovuto all'aumento del modulo di Young) mentre la deformazione rimane costante ad ϵ_p poiché il provino è ancora vincolato alla macchina da entrambi i lati.

La curva 3 rappresenta la fase di scarico, nella quale la tensione si annulla, mentre una piccola parte della deformazione viene recuperata. In questa fase il provino si fissa nella forma temporanea che risulta essere deformata di un valore pari ad ϵ_u rispetto alla sua forma originale.

Si può a questo punto definire il fixity ratio che risulterà essere pari a:

$$R_f = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_p} \times 100$$

Il fixity ratio, che viene espresso in termini percentuali, è quindi definito come il rapporto tra la deformazione allo scarico e la deformazione imposta al provino nella fase di carico. In questo modo si può quantificare la capacità del materiale di fissarsi nella forma secondaria, valutandone l'effettiva deformazione residua (ϵ_u) rispetto a quella teorica (ϵ_p). Un materiale ideale sarebbe infatti in grado di fissarsi in una qualunque forma imposta denotando quindi un R_f pari al 100%, dovuto all'uguaglianza

tra ε_u e ε_p . Nella realtà questo non avviene ma, come si mostrerà in seguito, i valori di R_f sono estremamente elevati, indipendentemente dalle condizioni della prova.

La curva 4 rappresenta infine l'ultima fase, ovvero quella di riscaldamento. In questa fase, il provino non subisce alcuna forza e la tensione è pertanto nulla. La temperatura torna progressivamente al livello impostato per la prova e il materiale recupera la deformazione. Lo SME tuttavia non è mai completo e rimane pertanto una deformazione irrecuperabile ε_{ir} , il cui valore varia a seconda delle condizioni della prova.

Si può a questo punto definire lo shape recovery ratio, che risulterà essere pari a:

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

In questo modo è possibile confrontare la deformazione che è stata recuperata con quella inizialmente imposta. Un materiale ideale possiede un R_r pari al 100% in quanto esso avrà recuperato interamente la sua forma originale (ε_{ir} nullo). Nella realtà ε_{ir} non è mai nullo e di conseguenza R_r è un valore compreso tra 0 ed 100, con forte dipendenza dai parametri della prova.

2.3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEL POLIMERO

Prima di passare all'analisi dei dati ottenuti applicando il ciclo appena descritto, è interessante fare alcune considerazioni sulle proprietà meccaniche del poliuretano preso in esame.

Come già affermato dalla sezione 1.1, il comportamento di questi materiali dipende fortemente dalla temperatura, che ne influenza soprattutto le proprietà meccaniche. E' noto infatti che il modulo di Young E di un polimero termoplastico varia in modo importante se esso si trova a temperature maggiori di quella di transizione vetrosa T_g . Attraverso prove di trazione in temperatura, si è allora determinato non solo la variazione del modulo di Young, ma anche quelle del coefficiente di Poisson ν del materiale.

La figura 12a mostra le curve ingegneristiche di trazione mono assiale che sono state eseguite per differenti temperature, in un intervallo che va da 25 a 35°C, e comprendono quindi tutte le regioni del materiale. La temperatura di transizione del SMPU è stata infatti determinata attraverso la tecnica del calorimetro differenziale e si attesta a 34,1°C. Le curve riportate contengono quindi la zona vetrosa, gommosa e di transizione del materiale.

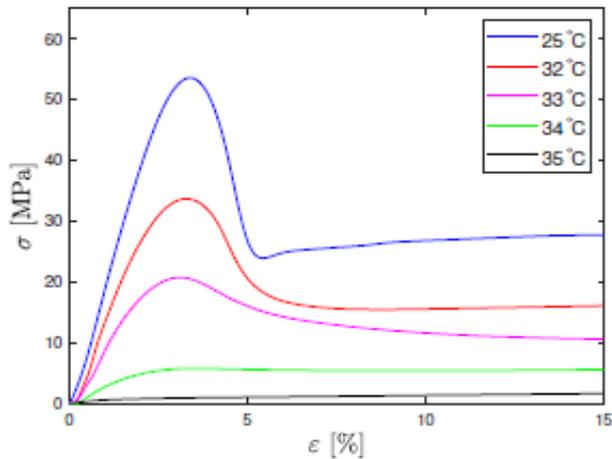


Figura 12a: Curve di trazione a differenti temperature.

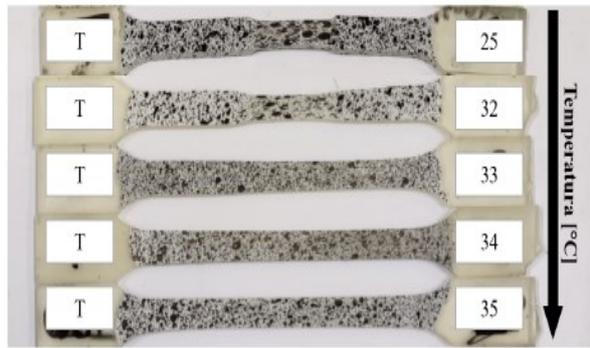


Figura 12b: provini testati a diverse temperature.

Si può notare che alle temperature di 25 e 32°C, sotto T_g , il materiale possiede una certa rigidezza e un breve tratto elastico prima di raggiungere la tensione di snervamento. Successivamente, per il rilassamento delle fibre la tensione diminuisce e si raggiunge un apparente plateau nella zona plastica del materiale. Ad esso segue infatti un fenomeno di strizione (figura 12b) che, al contrario, non si verifica nelle prove eseguite a temperature maggiori. Per esse il materiale si comporta in modo simile ad un elastomero, allungandosi con piccole variazioni del carico applicato.

La figura 13 mostra invece le variazioni del modulo di Young e del coefficiente di Poisson all'aumentare della temperatura. Alla regione vetrosa del materiale saranno allora associati valori di rigidezza maggiori, che diminuisce progressivamente nella zona di transizione all'aumentare della temperatura, fino a raggiungere la regione gommosa del materiale. In tale zona come già affermato, il comportamento è simile a quello di un elastomero e sarà quindi caratterizzato da valori di E molto più bassi e da una maggiore duttilità. Il coefficiente di Poisson segue invece il percorso inverso. Risulta essere più basso a temperature minori e più elevato a temperature maggiori.

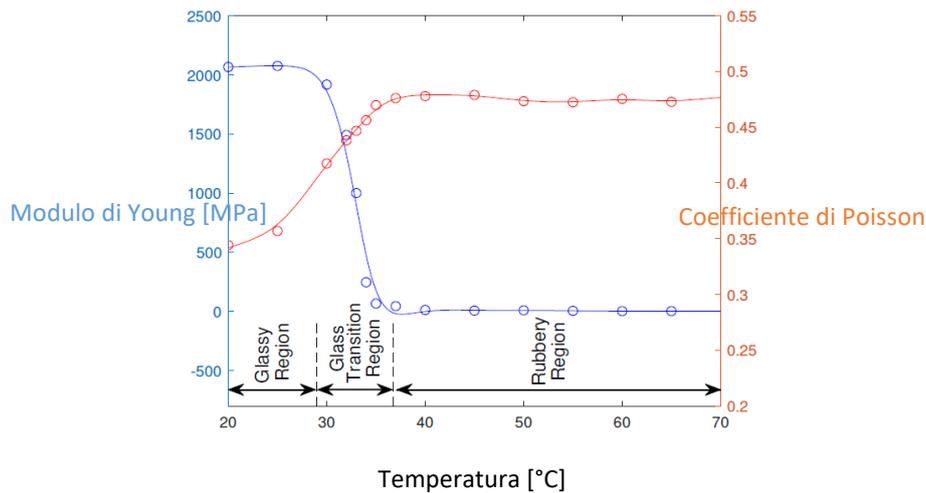


Figura 13: Dipendenza di E e ν dalla temperatura.

2.3 ANALISI DATI

Le 27 prove sono state quindi eseguite seguendo il ciclo descritto e verranno di seguito raggruppate in base alla temperatura prescritta (50, 60 o 70°C). All'interno di ogni gruppo vanno poi distinte le diverse deformazioni ϵ_p imposte, espresse in termini percentuali (25, 50 o 80%). Per ogni prova, a partire dai dati a disposizione forniti dalla strumentazione descritta nella sezione 2.1, sono stati ricavati i valori di ϵ_u ed ϵ_{ir} in modo tale da ricavare il fixity ed il recovery ratio.

Consideriamo ad esempio il test eseguito a 50°C, 25% di deformazione, applicata ad una velocità di 10^{-3} s^{-1} . Nelle figure 14, 15 e 16 sono rappresentate deformazione, temperatura e forza misurate al variare del tempo, espresso in secondi. Nei grafici è possibile distinguere le fasi di carico, raffreddamento, scarico e riscaldamento che contraddistinguono il ciclo termomeccanico.

Nella fase di carico quindi la deformazione aumenta nel tempo fino al valore prefissato. Tuttavia, a causa del comportamento del materiale, che a temperature maggiori di T_g è assimilabile ad un elastomero, e a causa di errori nella misura, la deformazione imposta non sarà mai al valore nominale del 25%. Per questo motivo, il valore di ϵ_p che è stato considerato nel calcolo degli indici, è il massimo della fase di carico. Nella fase successiva di raffreddamento, come già affermato, non vi è più applicazione del carico ma il provino è ancora vincolato alla macchina. In seguito allo scarico esso si fissa nella forma temporanea poiché la sua temperatura è tornata a T_l . Per valutare allora il valore di ϵ_u nelle varie prove è stato preso il valore medio della deformazione in questa fase. Naturalmente, più ϵ_u è simile ad ϵ_p , maggiore sarà il fixity ratio R_f .

Il ciclo procede poi con le fasi di scarico e riscaldamento ed al termine di quest'ultima si ricava il valore di ϵ_{ir} , per il quale è stato considerato l'ultimo valore di deformazione registrato.

Si noti che, se il processo di riscaldamento continuasse per un tempo indefinito si avrebbe un recupero completo della forma, poiché la curva tende asintoticamente all'asse orizzontale. Per valutare allora le capacità di recupero del materiale, per i test eseguiti alla stessa temperatura T_h , è stato definito un tempo di riscaldamento comune. Si noti inoltre che, minore è il valore di ϵ_{ir} , maggiore è la differenza con ϵ_p e di conseguenza maggiore sarà il recovery ratio R_r .

Nei vari test che verranno successivamente elencati, le condizioni migliori sono quelle in cui si registrano valori di ϵ_{ir} molto bassi.

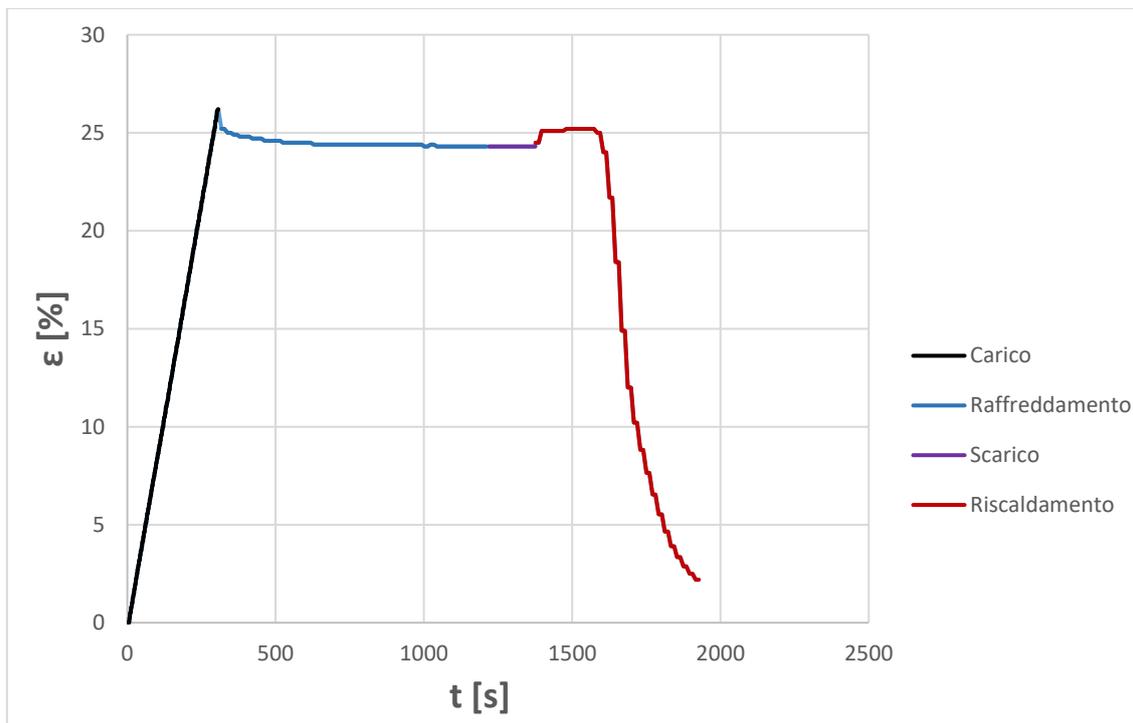


Figura 14: Variazione della deformazione in funzione del tempo.

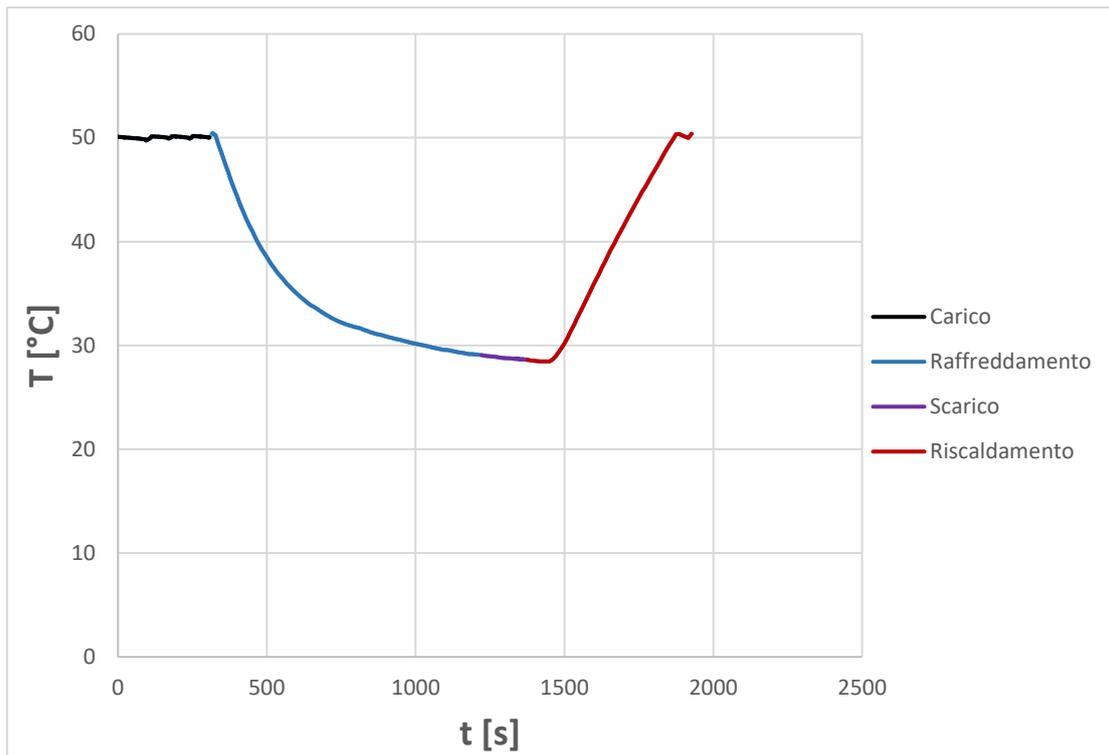


Figura 15: Variazione della temperatura in funzione del tempo.

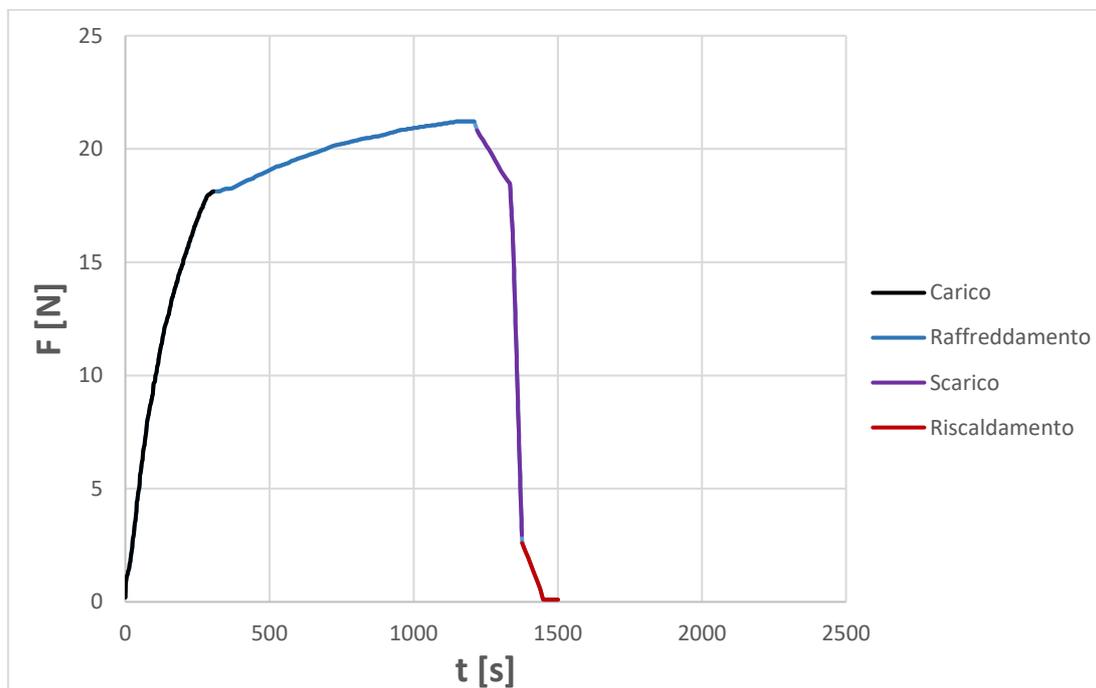


Figura 16: Variazione della forza in funzione del tempo.

2.3.1 TEST A 50°C

I test a 50°C risultano essere i test caratterizzati dai valori maggiori di recovery ratio, mentre si può subito notare come il fixity ratio (tabella 3) si assesti a valori molto elevati, denotando già da queste prove una grande capacità del materiale di fissarsi nella forma secondaria.

Dai grafici a, b e c rappresentanti il ciclo termomeccanico per i 9 test a 50°C, si può osservare che la deformazione irre recuperabile ϵ_{ir} diminuisce, a parità di altri fattori (deformazione e temperatura), all'aumentare della velocità di deformazione. Questo implica quindi un aumento del recovery ratio, come è infatti mostrato nella tabella 4. Dalla tabella si può inoltre notare una diminuzione di R_r all'aumentare della deformazione, sempre a parità delle altre condizioni. Dai grafici 17a, 17b e 17c, si può infatti osservare un aumento di ϵ_{ir} all'aumentare della deformazione.

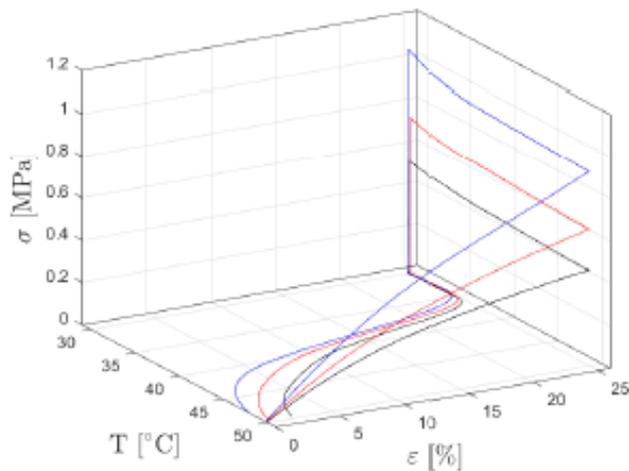


Figura 17a: 25% deformazione.

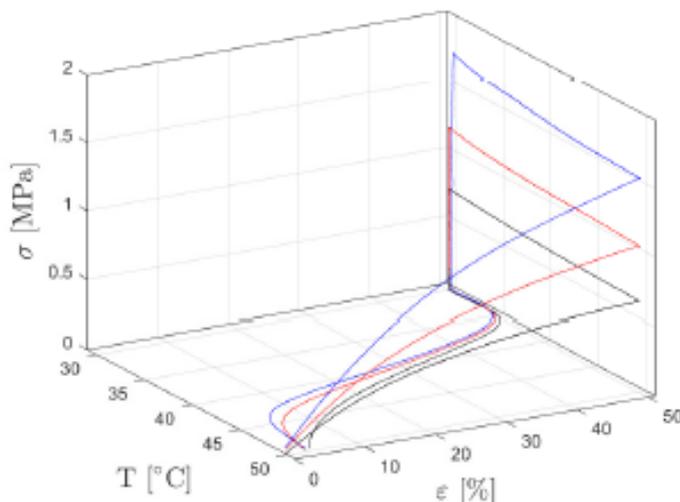


Figura 17b: 50% deformazione.

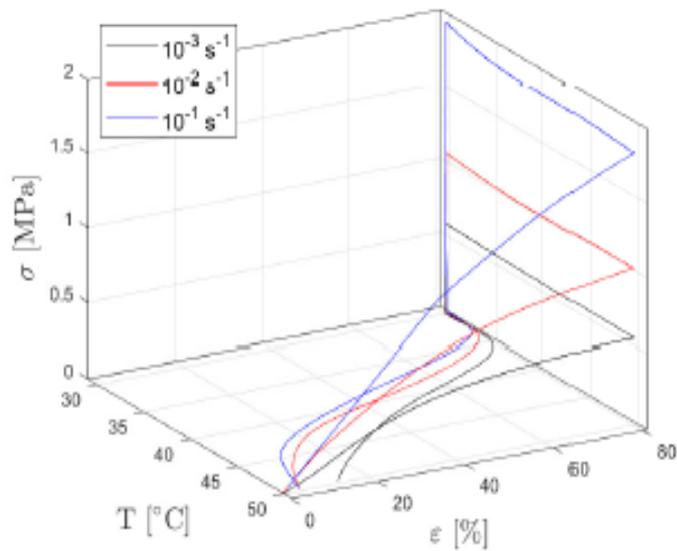


Figura 17c: 80% deformazione.

Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
	25%	50%	80%
$10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	99,45	99,76	99,73
$10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	99,63	99,90	99,83
$10^{-1} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	99,46	99,16	99,88

Tabella 3: Fixity ratio R_f dei test eseguiti a 50°C.

Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
	25%	50%	80%
$10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	91,00	89,49	82,24
$10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	98,69	93,01	92,57
$10^{-1} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	99,24	94,26	93,98

Tabella 4: Recovery ratio R_r dei test eseguiti a 50°C.

2.3.2 TEST A 60°C

Anche in questo caso i valori del fixity ratio sono molto elevati come mostrato nella tabella 5. Per quanto riguarda il recovery ratio, i valori relativi ai test a 60°C sono osservabili nella tabella 6. Come per i test a 50°C, dai grafici si osserva una diminuzione di ϵ_{ir} all'aumentare della velocità di deformazione, mentre tale deformazione irrecuperabile aumenta all'aumentare della deformazione. Confrontando i dati con le tabelle precedenti si può inoltre osservare un effetto dovuto alla temperatura, a parità di deformazione e velocità di deformazione. L'aumento della temperatura causa infatti una diminuzione del recovery ratio.

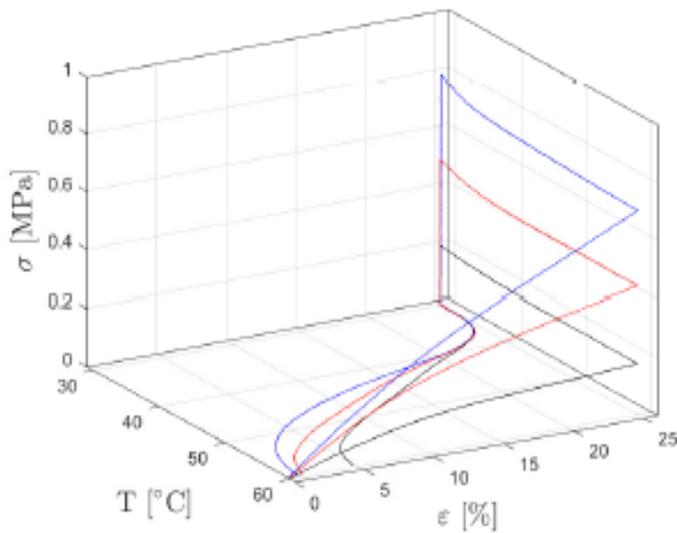


Figura 18a: 25% deformazione.

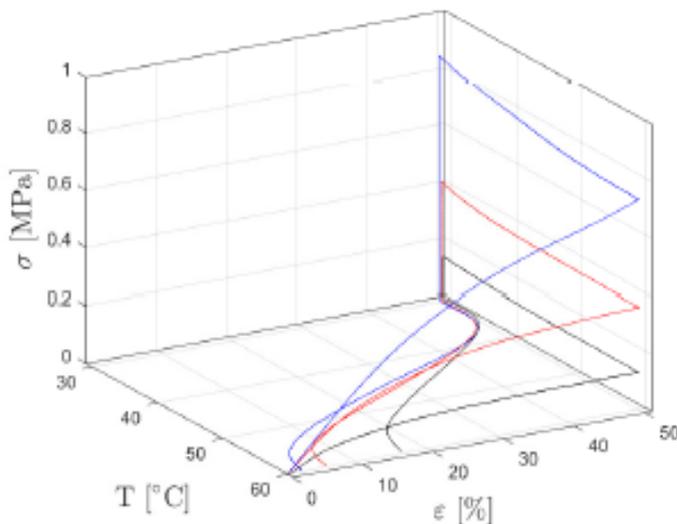


Figura 18b: 50% deformazione.

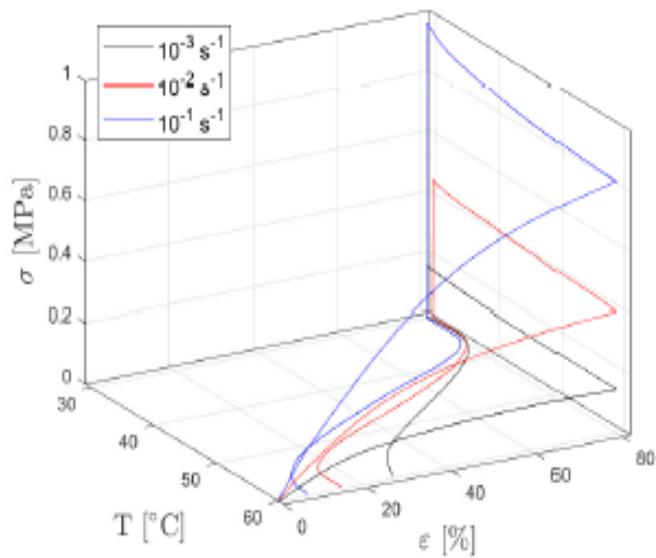


Figura 18c: 80% deformazione.

Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
	25%	50%	80%
$10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	99,67	99,82	99,86
$10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	99,79	99,79	99,93
$10^{-1} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	99,89	99,74	99,90

Tabella 5: Fixity ratio R_f dei test eseguiti a 60°C.

Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
	25%	50%	80%
$10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	81,13	67,61	63,07
$10^{-2} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	95,78	87,55	81,70
$10^{-1} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	97,17	94,54	90,53

Tabella 6: Recovery ratio R_r dei test eseguiti a 60°C.

2.3.3 TEST A 70°C

I grafici e le tabelle relative ai test eseguiti a 70°C confermano i risultati visti con le altre prove. L'aumento della velocità di deformazione comporta una riduzione di ϵ_{ir} con conseguente aumento di R_r . Al contrario, un aumento di deformazione e temperatura ne causano una diminuzione. Il fixity ratio R_f , invece rimane in ogni caso a valori molto elevati.

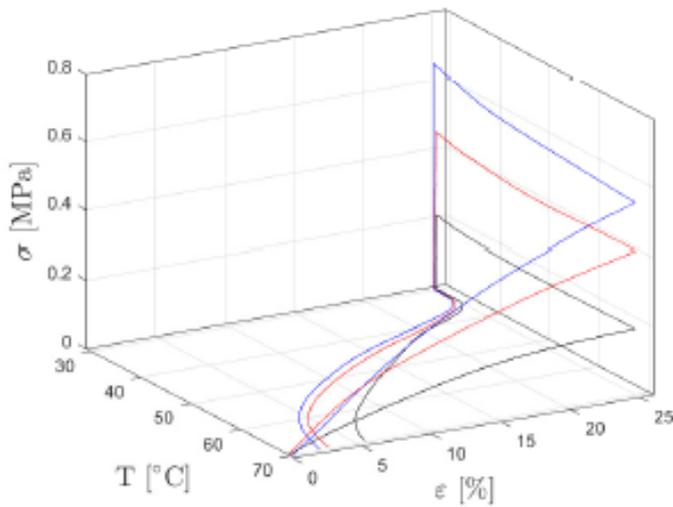


Figura 19a: 25% deformazione.

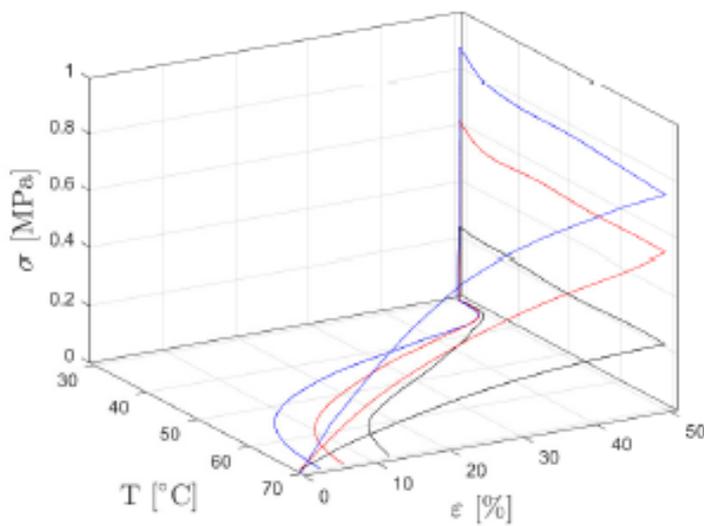


Figura 19b: 50% deformazione.

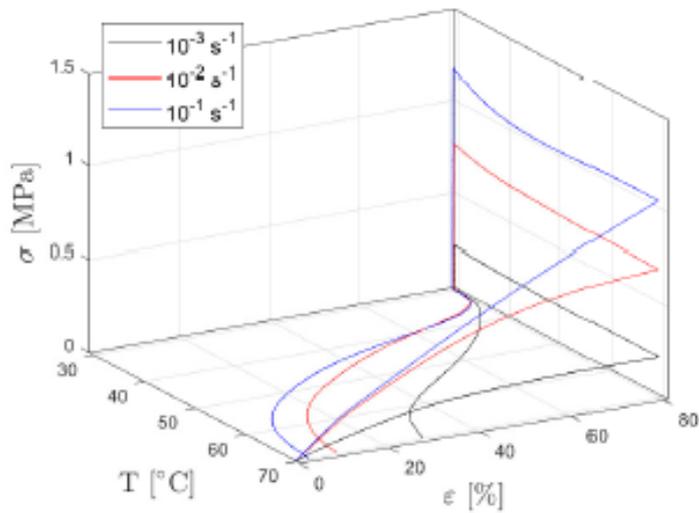


Figura 19c: 80% deformazione.

Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
	25%	50%	80%
$10^{-3} [s^{-1}]$	99,52	99,61	99,86
$10^{-2} [s^{-1}]$	99,45	99,81	99,80
$10^{-1} [s^{-1}]$	99,81	99,77	99,72

Tabella 7: Fixity ratio R_f dei test eseguiti a $70^\circ C$.

Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
	25%	50%	80%
$10^{-3} [s^{-1}]$	77,25	64,11	56,95
$10^{-2} [s^{-1}]$	94,02	87,43	80,85
$10^{-1} [s^{-1}]$	96,04	91,87	89,77

Tabella 8: Recovery ratio R_r dei test eseguiti a $70^\circ C$.

2.4 RISULTATI SPERIMENTALI

Dai dati precedentemente mostrati si possono quindi trarre alcune conclusioni.

Il fixity ratio non risulta essere influenzato dai parametri presi in considerazione, ovvero temperatura, deformazione e velocità di deformazione. Indipendentemente dal variare di essi, R_f si attesta a valori poco inferiori al 100%, come mostrato dalla tabella 9. Questo implica che al termine della seconda fase del ciclo termomeccanico, lo SMPU possiede un'elevatissima capacità di fissarsi nella forma temporanea, ammesso che venga essere deformato nelle opportune condizioni. Nel caso preso in esame tale condizione era determinata dalla temperatura. Le figure 20a, 20b e 20c mostrano invece la relazione tra ϵ_p ed ϵ_u , il cui rapporto è praticamente unitario.

Temperatura	Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
		25%	50%	80%
50°C	$10^{-3} [s^{-1}]$	99,45	99,76	99,73
	$10^{-2} [s^{-1}]$	99,63	99,90	99,83
	$10^{-1} [s^{-1}]$	99,46	99,16	99,88
60°C	$10^{-3} [s^{-1}]$	99,67	99,82	99,86
	$10^{-2} [s^{-1}]$	99,79	99,79	99,93
	$10^{-1} [s^{-1}]$	99,89	99,74	99,90
70°C	$10^{-3} [s^{-1}]$	99,52	99,61	99,86
	$10^{-2} [s^{-1}]$	99,45	99,81	99,80
	$10^{-1} [s^{-1}]$	99,81	99,77	99,72

Tabella 9: Tabella complessiva dei valori di R_f .

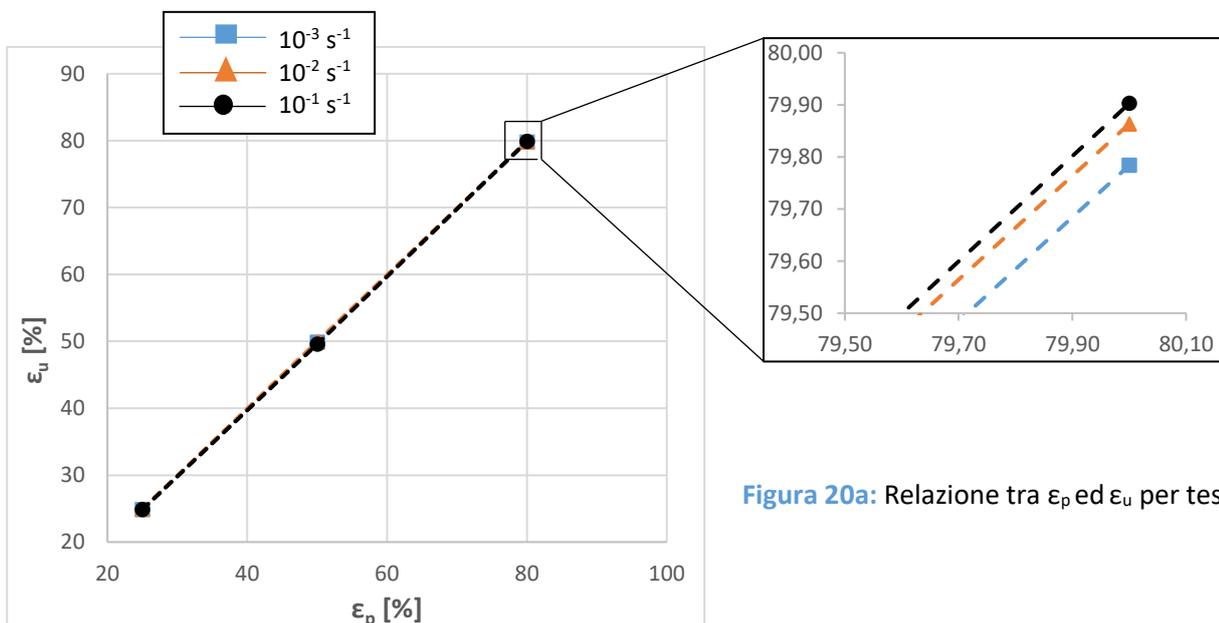


Figura 20a: Relazione tra ϵ_p ed ϵ_u per test a 50°C.

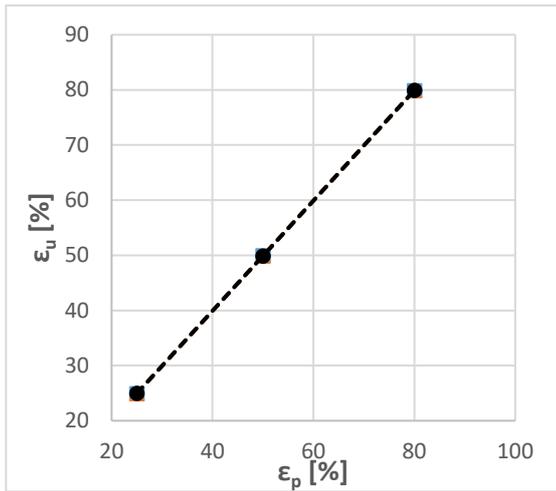


Figura 20b: Relazione tra ϵ_p ed ϵ_u per test a 60°C.

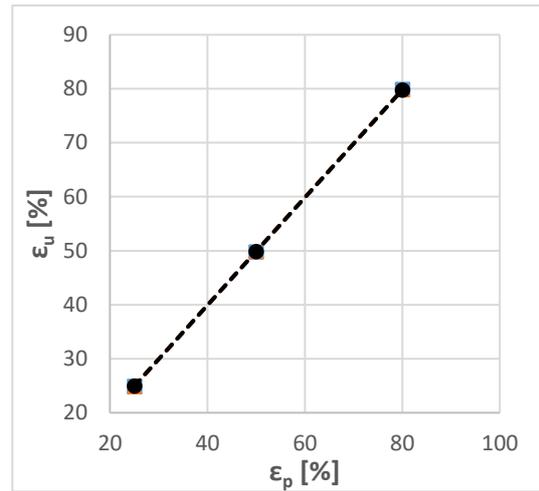


Figura 20c: Relazione tra ϵ_p ed ϵ_u per test a 70°C.

I risultati ottenuti per il recovery ratio sono invece riassunti nella seguente tabella, che fornisce una visione complessiva sulle 27 prove.

Temperatura	Velocità di deformazione	Deformazione imposta		
		25%	50%	80%
50°C	10^{-3} [s^{-1}]	91,00	89,49	82,24
	10^{-2} [s^{-1}]	98,69	93,01	92,57
	10^{-1} [s^{-1}]	99,24	94,26	93,98
60°C	10^{-3} [s^{-1}]	81,13	67,61	63,07
	10^{-2} [s^{-1}]	95,78	87,55	81,70
	10^{-1} [s^{-1}]	97,17	94,54	90,53
70°C	10^{-3} [s^{-1}]	77,25	64,11	56,95
	10^{-2} [s^{-1}]	94,02	87,43	80,85
	10^{-1} [s^{-1}]	96,04	91,87	89,77

Tabella 10: Tabella complessiva dei valori di R_r .

Al contrario del fixity ratio, R_r mostra una forte dipendenza dalla velocità di deformazione, che è il parametro che influisce maggiormente. La figura 21 aiuta a mostrare come varia il recovery ratio al variare della velocità di deformazione. Come si può notare l'aumento di quest'ultima, a parità di temperatura e deformazione, determina un aumento del recovery ratio e migliora quindi la capacità di recupero della forma permanente. La figura mostra anche l'effetto della deformazione, il cui incremento, al contrario della velocità di deformazione, determina una diminuzione di R_r , peggiorando quindi la capacità di recupero del materiale.

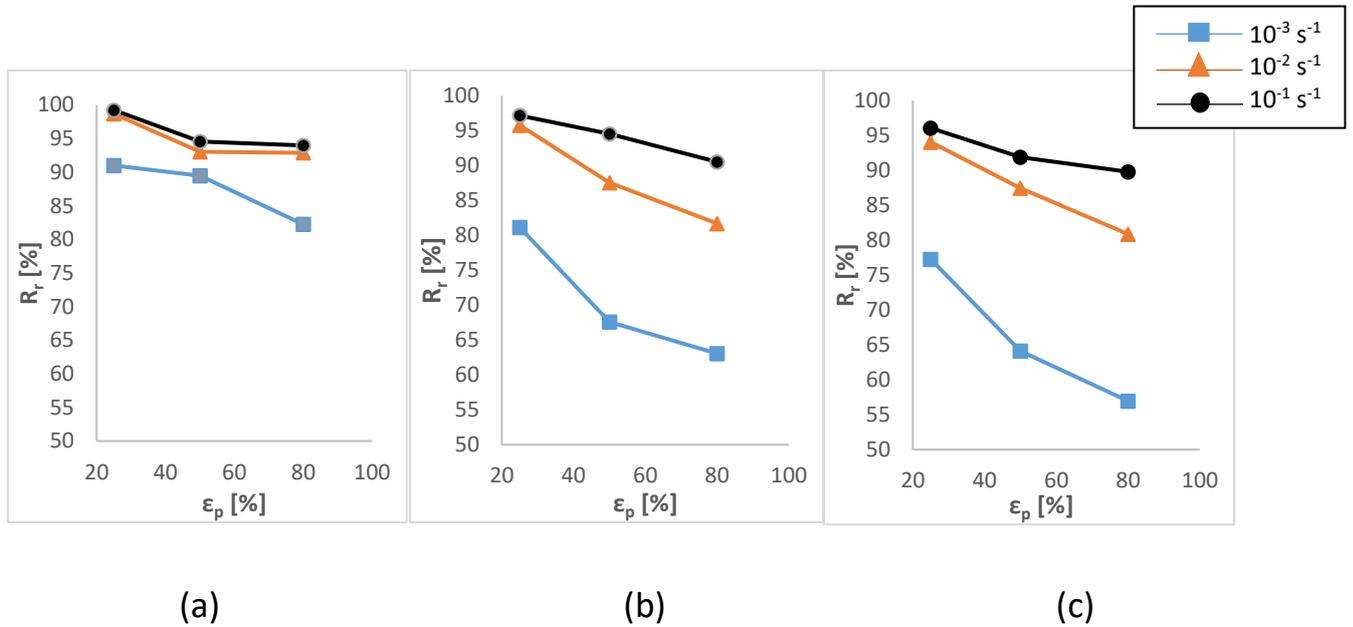


Figura 21: Recovery ratio R_r in funzione della deformazione a 50°C (a), 60°C (b) e 70°C (c).

Sebbene la temperatura influisca in modo minore rispetto agli altri due parametri, il suo contributo non va trascurato. L'effetto della temperatura si può osservare nella figura 22, nella quale si può notare come l'aumento della temperatura determini una diminuzione di R_r , a parità degli altri parametri.

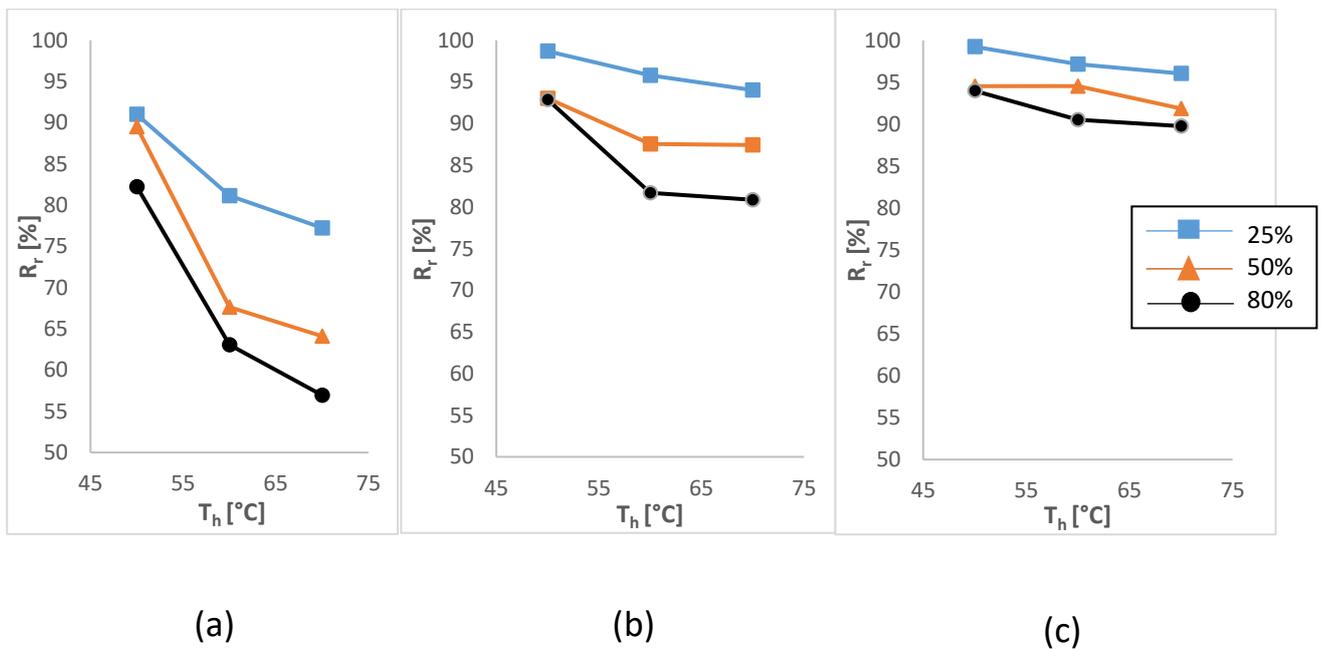


Figura 22: Recovery ratio R_r in funzione della temperatura a 10^{-3} s^{-1} (a), 10^{-2} s^{-1} (b) e 10^{-1} s^{-1} (c).

3- CONCLUSIONI

Gli SMP sono materiali di crescente interesse per le possibili applicazioni, essendo essi considerati “materiali intelligenti” per le loro proprietà di shape fixity e SME. I campi di applicazione sono molto vari e vanno dall’aerospazio²⁴⁻²⁷ e robotica²⁸, alla sensoristica²⁹ ed alla biomedica³⁰⁻³³.

In questa tesi, oltre ad essere stata definita una caratterizzazione meccanica del SMPU, è stata fornita una misura delle sue capacità di fissarsi nella forma temporanea e di recupero di quella permanente al variare di temperatura, deformazione e velocità di deformazione. Si è osservato che il materiale possiede un’elevatissima capacità di fissarsi nella forma temporanea, indipendentemente dalle condizioni nelle quali viene eseguito il ciclo termomeccanico, presentando valori del fixity ratio prossimi al 100%. Per quanto riguarda invece il recovery ratio, i risultati ottenuti possono essere interpretati alla luce di quanto discusso nella sezione dedicata allo SME (1.2). Consideriamo ad esempio la figura 21. Velocità di deformazione più basse determinano valori di R_r minori, a parità di altre condizioni, perché il materiale è meno resistente alla deformazione. Le catene del polimero possono allungarsi ed orientarsi più liberamente, raggiungendo un grado di ordine molecolare maggiore e riducendo quindi l’entropia. Discorso simile può essere fatto per la temperatura. Se la fase di carico avviene a temperature maggiori, le catene sono maggiormente libere di scorrere risultando in una riduzione dell’entropia^{34,35}. In questo caso quindi, la quantità di energia necessaria per recuperare la deformazione è elevata e, di conseguenza, il polimero non è in grado di ritornare alla forma originale in modo completo, risultando in una riduzione del R_r . Al contrario, per velocità di deformazione elevate e temperature più basse, le catene del polimero sono più resistenti alla deformazione e raggiungono un grado di ordine minore (entropia maggiore). La quantità di energia da recuperare è quindi minore e di conseguenza il recovery ratio è elevato. Per questo motivo, i test eseguiti a 50°C e 10^{-1} s^{-1} sono quelli caratterizzati dai valori maggiori di R_r . Si conclude quindi che, al fine di ottenere un ottimo recupero della forma permanente, il materiale deve essere sottoposto ad una deformazione di entità ridotta, a velocità elevate e a temperature contenute (ma maggiori di quella di transizione).

BIBLIOGRAFIA

1. Jinsong Leng e Shanyi Du. *Shape memory polymers and multifunctional composites* (2010); CRC Press, Taylor & Francis Group.
2. Andreas Lendlein, M. Behl, K. Gall, M. Heuchel, K. Kratz, S.A. Madbouly, A.T. Neffe, W. Wagermaier, C. Wischke C.M. Yakacki and J. Zotzmann. *Shape memory polymers*; Springer.
3. Armin Altheld, Yakai Feng, Steffen Kelch, and Andreas Lendlein. *Biodegradable, Amorphous Copolyester- Urethane Networks Having Shape-Memory properties*.
4. Bilim Atli, Farhan Gandhi and Greg Karst. *Thermomechanical Characterization of Shape Memory Polymers*.
5. Andreas Lendlein, Annette M. Schmidt, Michael Schroeter, Robert Langer. *Shape-Memory Polymer Networks from Oligo(-caprolactone)Dimethacrylates*.
6. Nok-young Choi and Andreas Lendlein. *Degradable shape-memory polymer networks from oligo[(L-lactide)-rangelicolide]dimethacrylates*.
7. Ingo Bellin, Steffen Kelch and Andreas Lendlein. *Dual-shape properties of triple-shape polymer networks with crystallizable network segments and grafted side chains*.
8. Marc Behl, Ute Ridder, Yakai Feng, Steffen Kelch and Andreas Lendlein. *Shape-memory capability of binary multiblock copolymer blends with hard and switching domains provided by different components*.
9. Nok-young Choi, Steffen Kelch and Andreas Lendlein. *Synthesis, Shape-Memory Functionality and Hydrolytical Degradation Studies on Polymer Networks from Poly(rac-lactide)- b-poly(propylene oxide)-bpoly(rac-lactide) dimethacrylates*.
10. Ying Niu, Pei Zhang, Jingjing Zhang, Liping Xiao, Keke Yang and Yuzhong Wang. *Poly(p-dioxanone)-poly(ethylene glycol) network: synthesis, characterization, and its shape memory effect*.
11. Tao Xie. *Recent advances in polymer shape memory*; Polymer 52 (2011) 4985-5000.
12. Jae Whan Cho, Jeong Won Kim, Yong Chae Jung, Nam Seo Goo. *Electroactive Shape-Memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes*.
13. Nanda Gopal Sahoo, Yong Chae Jung & Jae Whan Cho. *Electroactive Shape Memory Effect of Polyurethane Composites Filled with Carbon Nanotubes and Conducting Polymer*.
14. Nanda Gopal Sahoo, Yong Chae Jung, Hye Jin Yoo, Jae Whan Cho. *Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites*.
15. Leng, J. S., Lv, H. B., Liu, Y. J., and Du, S. Y. 2007. *Electroactive shape-memory polymer filled with nanocarbon particles and short carbon fibers*; Applied Physics.
16. Leng, J. S., Lan, X., Liu, Y. J., Du, S. Y., Huang, W. M., Liu, N., Phee, S. J., and Yuan, Q. 2008. *Electrical conductivity of thermoresponsive shape-memory polymer with embedded micron sized Ni powder chains*; Applied Physics Letters.
17. R. Mohr, K. Kratz, T. Weigel, M. Lucka-Gabor, M. Moneke, and A. Lendlein. *Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers*.
18. B. Yang, W.M. Huang, C. Li, L. Li. *Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer*; Polymer 47 (2006) 1348–1356.
19. Huang, W. M., Yang, B., An, L., Li, C., and Chan, Y. S. *Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism*.
20. Andreas Lendlein, Hongyan Jiang, Oliver Junger & Robert Langer. *Light-induced shape-memory polymers*.

21. Christina Schmidt, KlausNeuking and Gunther Eggeler. *Functional Fatigue of Shape Memory Polymers*.
22. Andreas Lendlein and Steffen Kelch. *Shape-Memory Polymers*.
23. Hisaaki Tobushi, Hisashi Hara, Etsuko Yamada, and Shunichi Hayashi. *Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series*.
24. Yanju Liu, Haiyang Du, Liwu Liu and Jinsong Leng. *Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review*.
25. Mark S. Lake and Fred L. Beavers. *The Fundamentals of Designing Deployable Structures with Elastic Memory Composites*.
26. Xin Lan, Yanju Liu, Haibao Lv, Xiaohua Wang, Jinsong Leng and Shanyi Du. *Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge*.
27. Vaia R, Baur J. *Adaptive Composites*.
28. Jun Shintake, Vito Cacucciolo, Dario Floreano, and Herbert Shea. *Soft Robotic Grippers*.
29. Jill Kunzleman, Taekwoong Chung, Patrick T. Matherx and Christoph Weder. *Shape memory polymers with built-in threshold temperature sensors*.
30. Fatiha El Feninat, Gaetan Laroche, Michel Fiset, and Diego Mantovani. *Shape Memory Materials for Biomedical Applications*.
31. Andreas Lendlein and Robert Langer. *Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications*.
32. Tomiki Ikeda,* Jun-ichi Mamiya, and Yanlei Yu. *Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers*.
33. AnnickMetcalf, Anne-Cécile Desfaits, Igor Salazkin, L'Hocine Yahia, Witold M Sokolowski and Jean Raymond. *Cold hibernated elastic memory foams for endovascular interventions*.
34. Marc Behl, Muhammad Yasar Razzaq and Andreas Lendlein. *Multifunctional Shape-Memory Polymers*.
35. Guoqiang Li, Anqi Wang. *Cold, Warm, and Hot Programming of Shape Memory Polymers*.