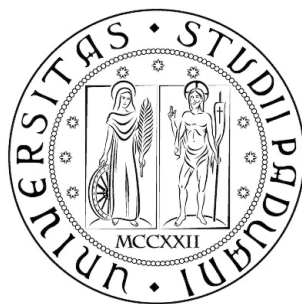




UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

TESI DI LAUREA

***Modellazione termica e valutazione sperimentale delle fasi
di riscaldamento e raffreddamento di uno SMP per
applicazioni spaziali***

Relatore: Prof. Alessandro Francesconi

Correlatore: Ing. Alessandra Lorenzetti

Laureando: Giovanni Sguotti

Matr. n° 1020310

Anno Accademico 2013/2014

Ringraziamenti

Un ringraziamento sentito a tutte le persone che mi hanno aiutato e supervisionato nell'attività di tesi: in particolare al Prof. Francesconi, all'Ing. Lorenzetti e all'Ing. Branz. Un ringraziamento a tutti i miei amici per questi anni gioiosi condivisi. Grazie ad Eleonora per il supporto continuo nonostante il tempo a disposizione fosse poco. Dedico infine questo lavoro alla mia famiglia che per anni mi ha sopportato e finalmente vede il risultato dei miei studi.

Abstract

Actually there are more than 15000 debris on Earth orbit that represent an actual danger for telecommunication and defense systems as well as future space missions. This study, supported by the Centro d'Ateneo di Studi e Attività Spaziali (CISAS) with the collaboration of the Dipartimento di Processi Chimici per l'Ingegneria, consists in investigating the thermal behaviour of an electro-activated Shape memory Polymer (SMP) to predict its use for the capture of orbital debris.

The surface made of SMP combines morphing and electro-adhesive capabilities that allow the manipulation of uncooperative objects. The morphing capability is provided by the mechanical behaviour of the SMP (with carbon black filler) heated by Joule effect above the glass transition temperature. The adhesive capability is provided by the attraction force due to the electrical charge distribution on the object surface when a high voltage is applied to the SMP.

In this work have been measured:

1. the electrical power required for the transition of the storage modulus
2. the optical properties for space application
3. the electro-adhesive force intensity
4. the morphing capability

During the thesis work has been developed and validated a thermal model that describes the heat exchange at room condition and in orbit. The model can estimate conductive, radiative and convective heat fluxes with good accuracy. It can also calculate the electrical power and the time required to achieve the desired temperature.

Indice

Introduzione.....	9
1. Modello termico numerico	12
1.1. Struttura modello termico	12
1.2. Scambio termico in regime stazionario	14
1.3. Flusso radiativo	15
1.4. Flusso conduttivo	16
1.5. Flusso convettivo	17
1.5.1. Calcolo del coefficiente di scambio termico convettivo	17
1.6. Calcolo della potenza richiesta	23
2. Simulazione flussi termici in orbita	24
2.1. Simbologia	24
2.2. Flussi termici in ambiente spaziale	25
2.2.1. Radiazione solare diretta	26
2.2.2. Flusso termico di albedo	28
2.2.3. Emissione terrestre	28
2.2.4. Scelta dei parametri per flusso di albedo e planetario	30
2.3. Simulazioni numeriche	32
2.3.1. Simulazione Worst Hot Case (WHC)	33
2.3.2. Simulazione flussi da S/C	37
2.3.3. Simulazione Worst Cold Case (WCC)	39
2.4. Confronto risultati delle simulazioni	41
3. Shape Memory Polymers (SMP)	43
3.1. Introduzione agli SMP	43
3.1.1. Produzione e applicazioni	45
3.1.2. Caratteristiche e classificazione	47
3.2. Effetto della memoria di forma	49
3.2.1. Elasticità entropica	49
3.2.2. Attivazione termica della memoria di forma	52
3.2.3. Ciclo termomeccanico per SMP	53
3.3. Tipologia di SMP impiegato	55
3.3.1. Poliuretani (TPU)	55
3.3.2. Carbon black	57
3.4. SMP con aggiunta di filler conduttivi	58
3.4.1. Conducibilità elettrica	58
3.4.2. Proprietà meccaniche	60
3.4.3. Proprietà termiche	61

3.4.4. SMP con CNT	62
3.5. Produzione e caratterizzazione SMP in laboratorio	63
3.5.1. Plastografo Brabender	63
3.5.2. Stampaggio per compressione	64
3.5.3. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	66
3.5.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)	70
3.6. Valori impiegati per le simulazioni teoriche	70
4. Test termoelettrici	71
4.1. Teoria effetti termoelettrici	71
4.1.1. Effetto Joule	71
4.1.2. Effetto Seebeck	72
4.1.3. Effetto Peltier	72
4.1.4. Effetto Thomson	72
4.2. Test di conducibilità elettrica	74
4.2.1. Setup sperimentale	75
4.2.2. Confronto risultati teorici e sperimentali	76
4.3. Considerazioni su modello termico e conclusioni	84
5. Test di morphing	86
5.1. Introduzione al morphing	86
5.2. Ciclo termomeccanico e setup sperimentale	87
5.3. Morphing globale	88
5.4. Morphing locale	91
5.5. Recupero di forma elettroattivato	93
6. Test di elettroadesione	97
6.1. Introduzione all'elettroadesione	97
6.2. Principio dell'elettroadesione	98
6.2.1. Calcolo della forza elettrostatica	99
6.3. Considerazioni sulla realtà sperimentale	106
6.4. Test sperimentali	107
6.5. Conclusioni e sviluppi futuri	111
Conclusioni	113
Appendice A	118
Bibliografia	120
Indice delle figure	122

Introduzione

Nell'ultimo decennio il numero di satelliti presenti in orbita terrestre è cresciuto in maniera considerevole e, di conseguenza, la quantità di detriti dovuta ad esplosioni o ad impatti tra gli stessi è molto elevata. Nel 2012 la NASA ha stimato che la quantità di oggetti in orbita è di circa 16000 unità anche a causa dei test antisatellite cinesi del 2007 e all'impatto tra i satelliti *Iridium* e *Cosmos* nel 2009 (Fig.1). Il periodo di permanenza di satelliti in LEO dipende principalmente dalla loro quota di perigeo: un satellite a 700 km di altezza resterà in orbita per centinaia di anni. Data la grande concentrazione di oggetti orbitanti, la probabilità di impatto è elevata e mette a rischio la l'incolumità di molti sistemi di telecomunicazione e difesa.

Non esistono leggi che impongono la rimozione di satelliti dismessi ma la NASA in un recente documento (NASA, 2012) ha definito quelle che saranno, probabilmente, le linee guida per evitare l'aumento incontrollato di detriti non cooperanti in orbita.

Il problema principale è rappresentato dall'imprevedibilità dei frammenti non controllabili e a volte difficilmente individuabili che arrivano a velocità anche di 8 km/s; sufficienti a danneggiare irrimediabilmente uno spacecraft. La rimozione dei detriti in orbita terrestre è dunque prioritaria per la sicurezza delle missioni spaziali e delle costellazioni di satelliti presenti e future.

Negli anni sono state proposte differenti soluzioni:

1. *Orbite di parcheggio* ovvero orbite in cui depositare i satelliti dismessi. Tali orbite sono generalmente più alte delle orbite LEO e il raggiungimento delle stesse richiede una maggiore massa di propellente nonché la garanzia che il sistema propulsivo a fine vita del satellite sia ancora funzionante. Questa soluzione tende solamente a "rinviare" il problema poiché, nell'eventualità che vi sia un impatto tra il satellite in orbita di parcheggio e un oggetto, i detriti di piccole dimensioni tenderanno naturalmente a ridurre il perigeo della loro orbita tornando ad infestare le LEO.
2. *Strategie distruttive* basate sull'impiego di laser per la distruzione di detriti o di tecniche in grado di far ricadere i detriti nell'atmosfera terrestre dove si consumeranno.
3. *Strategie di docking* che prevedono il recupero di oggetti di grandi dimensioni tramite l'impiego di spacecraft opportunamente equipaggiati.

Queste strategie hanno il vantaggio di essere non distruttive e di permettere un eventuale reimpiego del materiale.

Questa tesi si concentra sullo studio e sviluppo di un dispositivo per il recupero di detriti e fa parte di un progetto proposto dal *Centro d'Ateneo di Studi e Attività Spaziali (CISAS)* dell'Università di Padova per la realizzazione di un sistema di docking per oggetti non cooperanti.

Con l'obiettivo di recuperare oggetti privi di sistemi in grado di permetterne la manipolazione, si è scelto di mettere appunto una tecnologia basata sull'impiego di un polimero a memoria di forma (*Shape Memory Polymer SMP*) in grado di deformarsi per adattarsi alla geometria dell'oggetto (*morphing*) e allo stesso tempo di esercitare una forza di adesione di natura elettrica (*elettroadesione*).

Il *morphing* è possibile grazie alle caratteristiche meccaniche dello SMP scelto (*poliuretano termoplastico TPU*) le quali variano al variare della temperatura. Tale classe di polimeri è infatti in grado di manifestare un comportamento rigido ed elastico a temperature al di sotto di quella di transizione vetrosa (T_g), mentre per valori al di sopra si comportano come elastomeri gommosi. L'incremento di temperatura necessario è fornito per effetto Joule una volta che lo SMP è reso elettricamente conduttivo con l'aggiunta di carbon black fino alla soglia di percolazione.

La forza di elettroadesione è generata dalla distribuzione di carica che si induce in un oggetto quand'esso entra in contatto con un dispositivo elettroadesivo alimentato in alta tensione.

Il lavoro è focalizzato sulla caratterizzazione *termica* ed *elettrica* del polimero a memoria di forma al fine di valutarne la convenienza d'impiego per applicazioni spaziali.

L'attività pratica di tesi è stata suddivisa in:

1. Sviluppo di un modello termico numerico per la simulazione delle fasi di raffreddamento e riscaldamento dello SMP
2. Produzione delle piastrelle polimeriche con aggiunta di differenti percentuali in massa di carbon black
3. Test termoelettrici per valutare la conducibilità elettrica delle piastrelle
4. Test di *morphing* per valutare la capacità delle piastrelle di adattarsi a forme di vario tipo

5. Test di elettroadesione per quantificare la forza di adesione che il polimero è in grado di esercitare una volta alimentato in alta tensione

Le piastrelle polimeriche sono state realizzate presso i laboratori del *Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria*, mentre le altre fasi della tesi sono state svolte presso i laboratori del *CISAS*.

Durante l'attività di tesi è stato inoltre pubblicato un articolo scientifico (Savioli, Sguotti, Francesconi, Branz, Krahn, & Menon, 2014) in collaborazione con i ricercatori del *CISAS* e con i ricercatori della *Menrva Research Group* della *Simon Fraser University* (Canada) in cui è stato impiegato il modello termico presentato in questo lavoro.

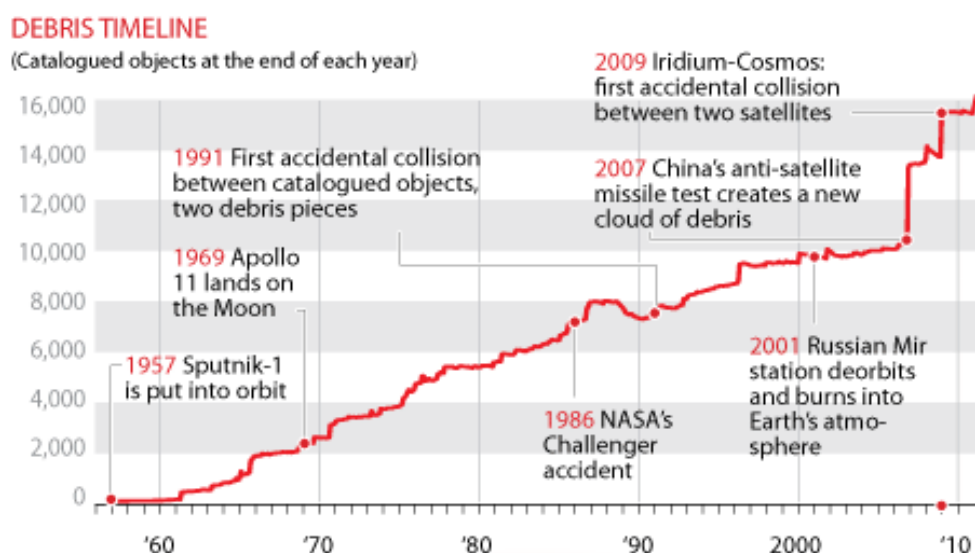


Figura A. Oggetti in orbita terrestre dal 1956 al 2012

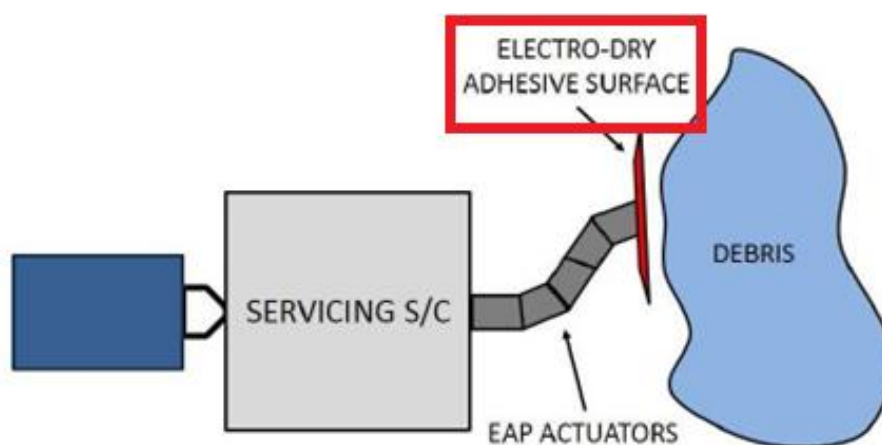


Figura B. Sistema di docking in cui si evidenzia il dispositivo per l'elettroadesione

1. Modello termico numerico

1.1 Struttura modello termico

Parte della tesi è incentrata sullo sviluppo e implementazione di un codice numerico in grado di simulare l'effetto combinato di flussi termici di tipo convettivo, radiativo e conduttivo su di un oggetto. L'oggetto è rappresentato come un singolo nodo (si assume che la superficie dell'oggetto sia isoterma) in comunicazione con l'ambiente circostante.

Impiegando il software Matlab/Simulink si sono quindi rappresentate le equazioni che regolano lo scambio termico:

- **regime permanente**

$$P = Q_{rad} + Q_{conv} + Q_{cond}$$

$$= \sigma_n A_{rad} F_v \varepsilon (T_p^4 - T_c^4) + \alpha_{conv} A_{conv} (T_p - T_c) + \lambda \frac{A_{cond}}{l} (T_p - T_c)$$

- **regime variabile**

$$\rho c V \frac{dT}{dt} = P - Q_{rad} + Q_{conv} + Q_{cond}$$

$$= P - \sigma_n A_{rad} F_v \varepsilon (T_p^4 - T_c^4) + \alpha_{con} A_{con} (T_p - T_c) + \lambda \frac{A_{cond}}{l} (T_p - T_c)$$

L'integrazione dell'equazione in regime variabile è svolta con il solutore Ode45 di Matlab. Come evidenziato in *Fig 1.2*, in regime variabile ad ogni step di calcolo il valore della temperatura della superficie del polimero viene aggiornato e il coefficiente di scambio convettivo ricalcolato. Questo procedimento può essere trascurato quando il salto termico è di pochi gradi.

Una volta inserite le caratteristiche termiche, ottiche e geometriche dell'oggetto e i parametri ambientali tramite il modello si possono ricavare:

- entità dei flussi termici
- potenza elettrica assorbita dal sistema
- α_{conv} nominale
- temperatura raggiunta a regime
- tempo di convergenza

I valori ottenuti si dovranno confrontare con i valori sperimentali ricavati al fine di validare il modello.

A causa della variabilità del coefficiente di scambio termico convettivo si è associato un intervallo di incertezza di $\pm 25\%$.

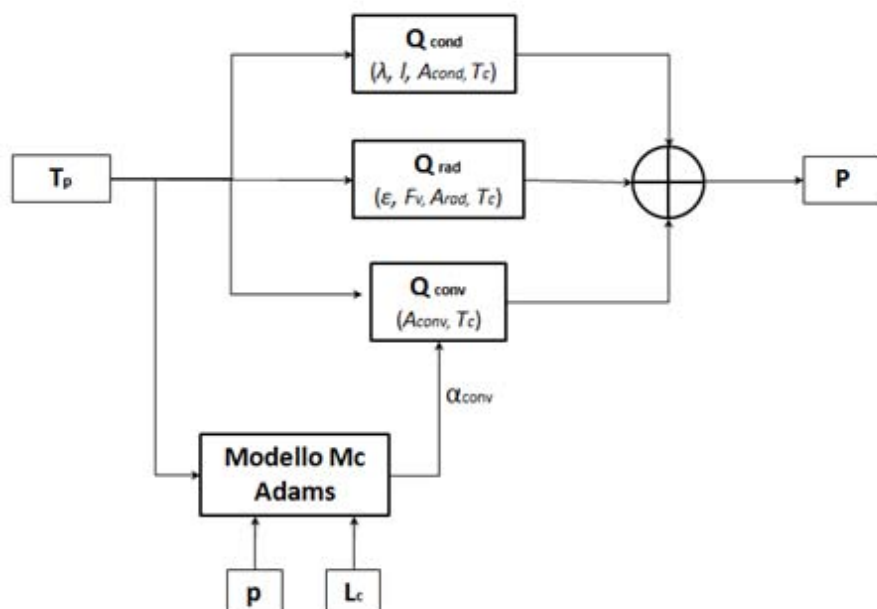


Fig 1.1 Modello termico in regime permanente

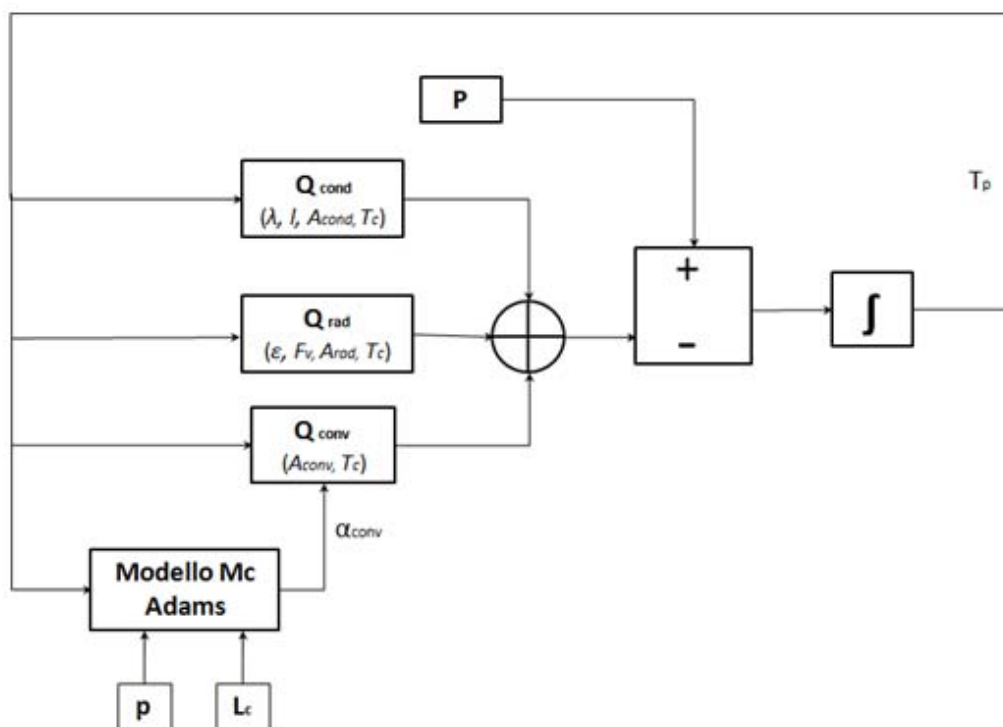


Fig 1.2 Modello termico in regime variabile

1.2 Scambio termico in regime stazionario

Per poter sfruttare al meglio le caratteristiche di morphing del poliuretano è necessario portarlo ad una temperatura superiore a quella di transizione vetrosa.

La temperatura del polimero voluta (T_p) è pari a:

$$T_p = T_g + 20\text{ }^{\circ}\text{C}$$

poiché a tale valore il passaggio allo stato elastomerico è avvenuta completamente.

Il polimero prodotto ha $T_g=25^{\circ}\text{C}$ perciò per sfruttarne l'effetto di memoria di forma lo si manterrà a 45°C (318 K). La simulazione teorica in ambiente Simulink© ha lo scopo di:

- quantificare i flussi termici che interessano la piastrina
- calcolare la potenza richiesta per mantenere la temperatura voluta di 45°C

L'equazione che descrive il sistema è:

$$Q_{in} = Q_{out}$$

$$P = Q_{rad} + Q_{cond} + Q_{conv}$$

Esplicitando i flussi termici:

$$P = A_p F_v \sigma_n \varepsilon_p (T_p^4 - T_c^4) + 4A_{tef} \frac{\lambda_{tef}}{l_{tef}} (T_p - T_c) + A_p \alpha_{conv} (T_p - T_c)$$

Le grandezze impiegate sono:

- $T_c = 20^{\circ}\text{C}$ (temperatura camera ed aria)
- $T_p = T_g + 20^{\circ}\text{C} = 318\text{ K}$
- $A_p = 2 \times (10\text{ cm} \times 10\text{ cm}) + 4 \times (10\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}) = 0.0220\text{ m}^2$
- $\sigma_n = 5.6704 \times 10^{-8}$
- $F_v = 1$ (piccolo oggetti in grandi cavità)
- A_{tef} = area di un piedino di Teflon
- l_{tef} = lunghezza di un piedino di Teflon
- $\lambda_{tef} = 0.2\text{ W/mK}$ (conducibilità termica del Teflon)
- α_{conv} = coefficiente di scambio termico convettivo

Il flusso radiativo e conduttivo si quantificano abbastanza facilmente una volta note la geometria e le proprietà termo-ottiche della piastrina e dei supporti in Teflon.

Il flusso convettivo invece richiede alcune assunzioni per poter calcolare il valore del coefficiente di scambio termico convettivo (α_{conv}). Nelle simulazioni verrà inoltre messa in evidenza la dipendenza del flusso termico dalla pressione della camera.

1.3 Flusso radiativo

Non necessitando di un mezzo di propagazione il flusso di calore irradiato dal polimero verso la camera è indipendente dalla pressione dell'aria. Si calcola quindi il flusso termico per la temperatura voluta e se ne rappresenta l'andamento in funzione dell'emissività.

$$Q_{rad} = \sigma_n A_p F_v \varepsilon_p (T_c^4 - T_p^4)$$

I valori assunti dal flusso sono:

ε	$Q_{rad} [W]$
0.01	0.0354
0.1	0.3563
0.2	0.7126
0.3	1.069
0.4	1.425
0.5	1.781
0.6	2.138
0.7	2.494
0.8	2.850
0.9	3.207
0.99	3.527

Si ha che complessivamente il flusso radiativo è compreso tra:

$$0 < Q_{rad} < 3.6 \quad [W]$$

L'andamento del flusso al variare di ε è rappresentato da una retta.

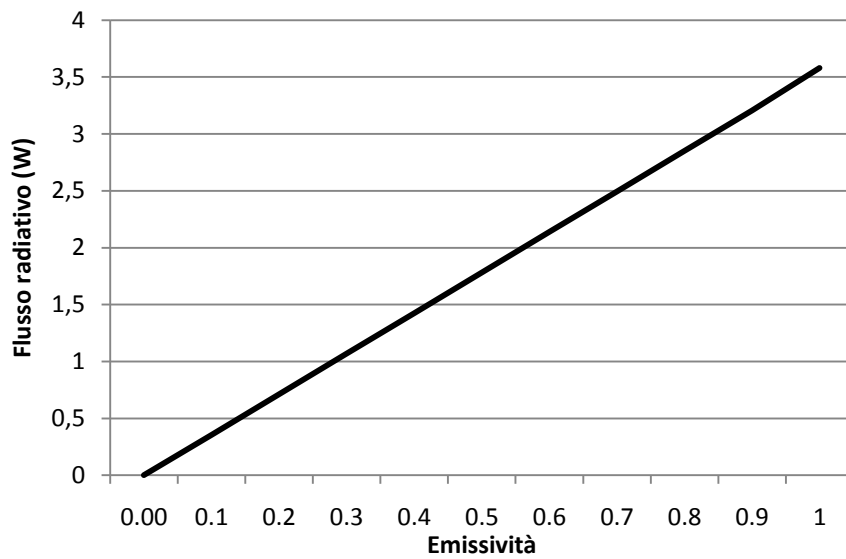


Fig 1.3 Flusso radiativo al variare dell'emissività

1.4 Flusso conduttivo

Il flusso conduttivo dipende dal rapporto tra area e lunghezza dei 4 supporti in Teflon:

$$Q_{cond} = 4\lambda_{tef} \frac{A_{tef}}{l_{tef}} (T_c - T_p)$$

Per ridurre il flusso si dovrà dunque ridurre l'area di contatto tra piastrina polimerica e supporto oppure aumentare la lunghezza del piedino in Teflon. Fissata l'area della sezione del supporto si esprime, al variare della lunghezza dello stesso l'entità del flusso.

$l_{teflon} [m]$	$Q_{cond} [W]$
0,01	0,2
0,02	0,1
0,05	0,04
0,1	0,02
0,15	0,013
0,2	0,01
0,3	0,0067
0,4	0,005
0,5	0,004

Graficamente si ottiene un'iperbole.

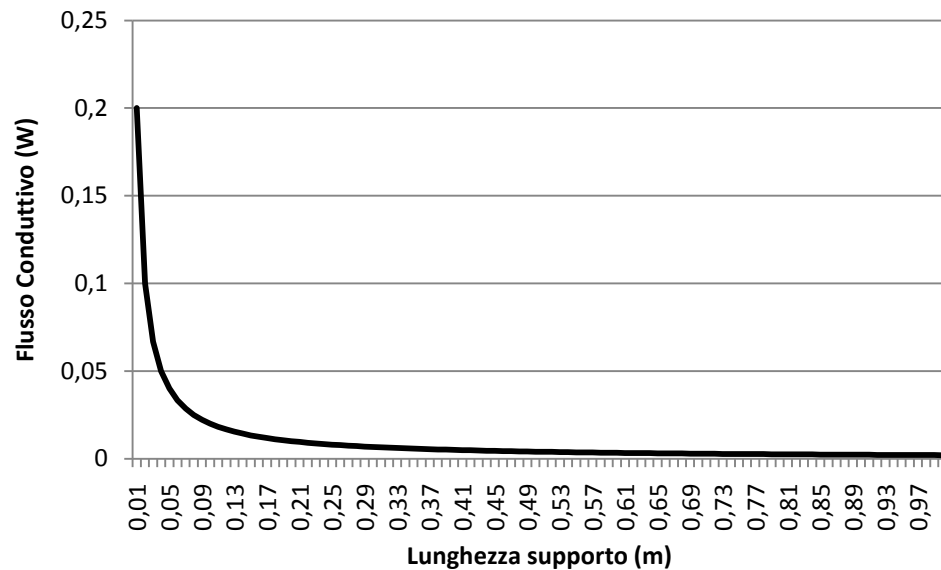


Fig 1.4 Flusso conduttivo al variare della lunghezza

Il carico termico legato alla conduzione è quasi irrilevante in particolare per grandi lunghezze dei supporti (0.2 W per 1 cm di lunghezza).

1.5 Flusso convettivo

Nel calcolo del flusso convettivo vi sono alcune criticità legate soprattutto alla scelta del modello più adeguato per il calcolo del coefficiente di scambio α_{conv} . Il flusso ha la seguente espressione:

$$Q_{conv} = A_p \alpha_{conv} (T_p - T_c)$$

Una volta scelto il modello della lastra piana di *McAdams*, si dovrà tenere in considerazione la dipendenza del coefficiente dalla temperatura e soprattutto dalla pressione.

1.5.1 Calcolo del coefficiente di scambio termico convettivo

Il coefficiente di scambio termico convettivo è il parametro che introduce la maggiore incertezza nel modello, dipendendo da un gran numero di fattori non sempre quantificabili con precisione. In natura per l'aria tale coefficiente varia tra 2 e 30 W/m²K.

Per il calcolarne il valore in Simulink© si assumono le seguenti ipotesi:

- l'aria è considerata un gas ideale
- convezione *naturale* (ambiente in aria ferma)
- flusso *laminare*
- temperatura uniforme su tutta la superficie
- numero di *Prandtl* = 0.712
- temperatura di *film* pari alla media aritmetica: $T_f = \frac{T_p + T_c}{2}$
- le superfici laterali della piastrina non contribuiscono allo scambio convettivo

Si ha che:

$$Q_{conv} = f(\alpha_{conv})$$

$$\alpha_{conv} = f(Nu)$$

In base alla distribuzione della temperatura sulla superficie della lastra e all'orientamento del flusso d'aria si hanno differenti schematizzazioni rappresentate in Fig. 1.5.

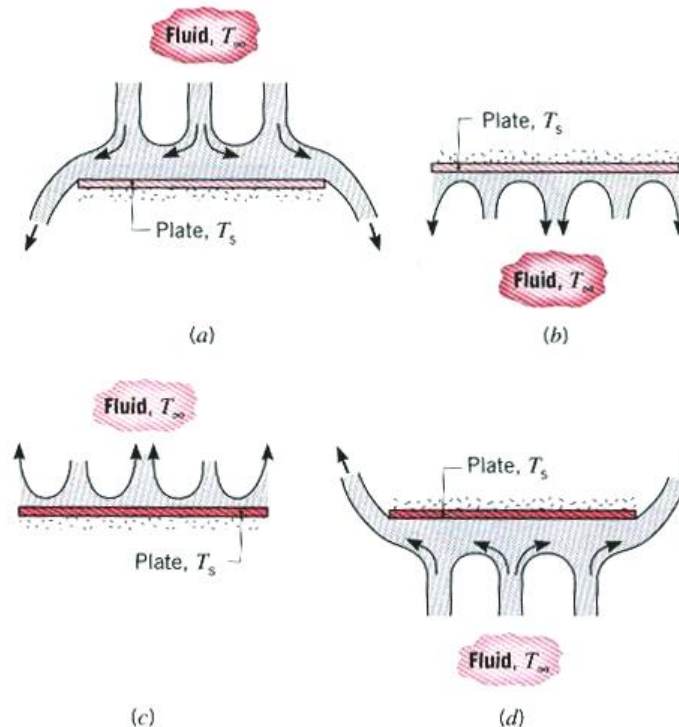


Fig 1.5 Schematizzazioni di lastra piana orizzontale interessata da flusso convettivo

Si sono assunte come schematizzazioni i casi b) e c) ovvero con superficie più calda rivolta verso l'alto e più fredda rivolta verso il basso. Per il calcolo è necessario

ricavare il numero di Nusselt con la correlazione di *McAdams* per lastra piana orizzontale:

- $Nu_m = 0.54 Ra_L^{\frac{1}{4}}$ per $10^4 \leq Ra_L \leq 10^7$ (laminare)
- $Nu_m = 0.15 Ra_L^{\frac{1}{3}}$ per $10^7 \leq Ra_L \leq 10^{11}$ (turbolento)

E' possibile estendere la trattazione anche ad altre geometrie. Ad esempio, per una lastra piana disposta verticalmente, si dovrà tener conto dell'effetto della gravità sui fenomeni convettivi per cui si dovranno impiegare le seguenti espressioni:

- $Nu_m = 0.59 Ra^{\frac{1}{4}}$ per $Ra < 10^8$ (laminare)
- $Nu_m = 0.10 Ra^{\frac{1}{3}}$ per $Ra > 10^9$ (turbolento)

Nel caso preso in analisi la lastra è orizzontale e in regime di moto laminare.

Le caratteristiche fisico-chimiche dell'aria devono essere calcolate alla temperatura di film:

$$T_f = \frac{T_p + T_c}{2}$$

Per gas ideale il coefficiente di dilatazione cubica considerato è pari a:

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T_f}$$

Le variazioni della pressione ambiente influenzano lo scambio convettivo ma lasciano immutate le altre tipologie di scambio termico. In termini adimensionali il parametro che varia è il numero di Grashof che contiene la densità dell'aria. La densità alla temperatura di 305K è stata calcolata con l'equazione dei gas ideali:

$$pV = nRT_f$$

La massa molare dell'aria è:

$$M_m = 0.02946 \frac{kg}{mol}$$

$$n = \frac{M}{M_m} = \frac{\rho V}{M_m}$$

Sostituendo si ricava un'espressione per la densità dell'aria alla pressione voluta:

$$\rho = \frac{pM_m}{RT_f} \quad \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

La viscosità dinamica dell'aria a temperatura ambiente vale:

$$\mu = 1.92 * 10^{-5} Pa * s$$

La viscosità cinematica si esprime come:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

La conducibilità termica dell'aria scelta è:

$$\lambda = 0.027 \frac{kg}{mK}$$

Il numero di Grashof che fornisce un rapporto tra le forze d'inerzia e quelle viscosi, si calcola:

$$Gr_L = \frac{\beta g L_c^3 (T_p - T_c) \rho^2}{\mu^2} = \frac{\beta g L_c^3 (T_p - T_c)}{\nu^2}$$

La lunghezza caratteristica (L_c) dipende dalla geometria dell'oggetto preso in considerazione. In genere si assume:

- L_c = lunghezza del lato per lastra quadrata
- $L_c = \frac{Area}{perimetro}$ per le altre geometrie

Per i gas in generale il numero di Prandtl è compreso tra 0 ed 1. Nel caso dell'aria consideriamo un valore pari a:

$$Pr = 0.712$$

Quindi il numero di Rayleigh vale:

$$Ra = PrGr$$

Una volta calcolato il numero di Nusselt le relazioni di McAdams si può ricavare il valore del coefficiente di convezione con l'espressione:

$$\alpha_{conv} = \frac{Nu_m \lambda}{L_c}$$

Al crescere della pressione i moti convettivi aumentano e cresce lo scambio termico dovuto agli stessi. I valori del coefficiente di scambio convettivo per lastra quadrata e pressioni a livello ambiente sono attorno ai 4-6 W/m²K come riscontrato nella teoria (Bonacina, Cavallini, Di Filippo, & Mattarolo, 1975) per fenomeni di convezione naturale con bassi salti termici.

Si osserva poi che al crescere di pressione e salto termico, aumenta notevolmente il numero di Rayleigh. Se tale numero supera il valore di 10⁷ si è in presenza di moto turbolento e il valore del coefficiente di scambio termico convettivo (così come il flusso) aumenta nettamente arrivando a valori anche 50 volte superiori.

Vengono quindi ipotizzate differenti pressioni fino al valore di 1.2 bar e calcolati i relativi flussi convettivi per lastra piana quadrata con:

- $L_c = 0.1 \text{ m}$
- $\Delta T = T_p - T_c = 25^\circ\text{C}$

$p \text{ [Pa]}$	$\alpha \text{ [W/m}^2\text{K]}$	$Q_{conv} \text{ [W]}$
100	0.175	0.096
1000	0.554	0.305
2000	0.7836	0.431
5000	1.239	0.681
10000	1.752	0.964
20000	2.478	1.363
30000	3.035	1.660
50000	3.918	2.155
70000	4.636	2.550
90000	5.256	2.891
100000	5.541	3.047
110000	5.811	3.196
120000	6.07	3.338

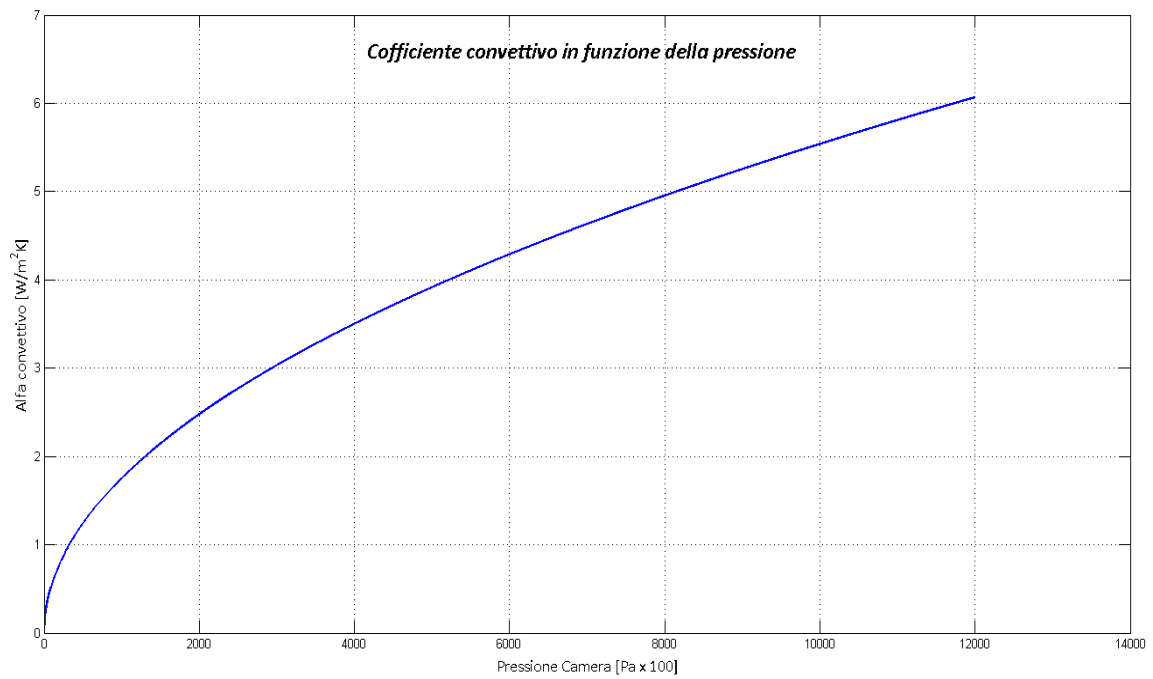


Fig 1.6 Coefficiente di scambio termico convettivo al variare della pressione

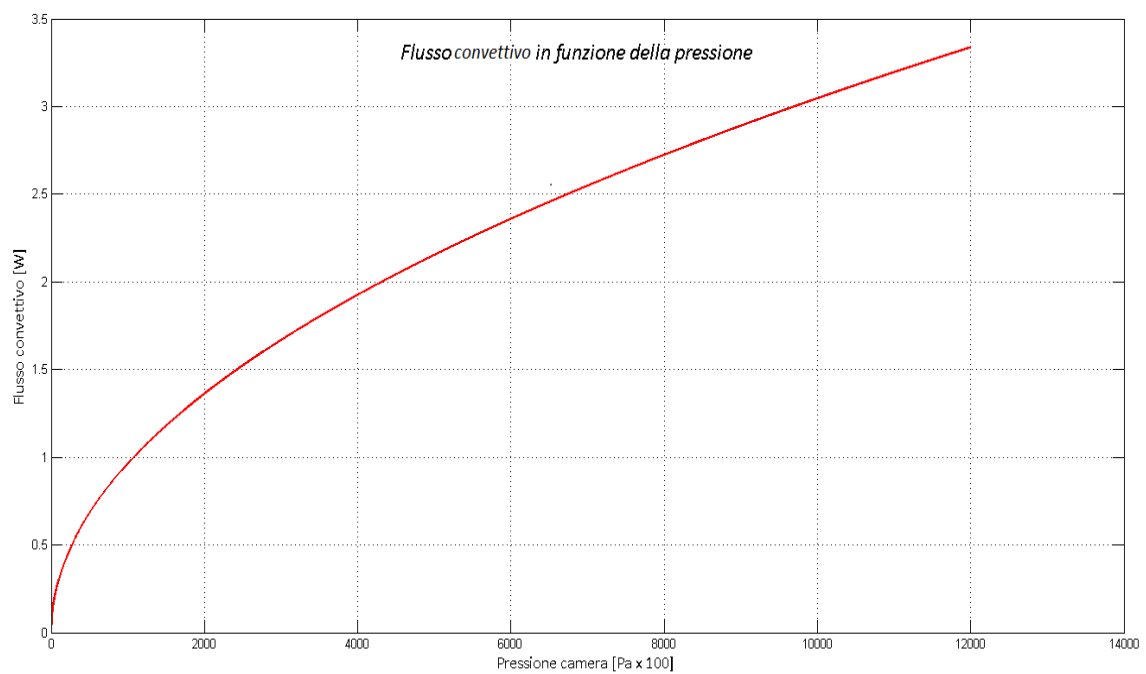


Fig 1.7 Flusso termico convettivo al variare della pressione

1.6 Calcolo della potenza richiesta

Viene calcolata la potenza necessaria a mantenere la temperatura di 318K al variare della pressione vicina alla condizione ambiente. Il valore assunto per l'emissività è quello tipico dei poliuretani ovvero 0.9.

- $\varepsilon = 0.9$

p [Pa]	α_{conv}	Q_{rad} [W]	Q_{cond} [W]	Q_{conv} [W]	P [W]
90000	5.256	3,2070	0,0040	2,891	6,1020
100000	5.541	3,2070	0,0040	3,047	6,2580
110000	5.811	3,2070	0,0040	3,196	6,4070
120000	6.07	3,2070	0,0040	3,338	6,5490

La potenza tende ad aumentare al crescere della pressione perché lo scambio termico convettivo migliora. In queste condizioni ambientali il flusso radiativo e quello convettivo hanno circa la stessa dimensione, mentre il flusso conduttivo è trascurabile essendo di bassissima entità.

Si osserva che il flusso radiativo è dipendente attraverso l'emissività dalla natura del materiale o dalla sua finitura superficiale, mentre il flusso convettivo è indipendente dal materiale e dipende invece dalle condizioni ambientali e dall'area di scambio.

In sintesi si può affermare che le potenze necessarie per fornire un salto termico di 25°C, saranno comprese, con una piccola sovrastima, tra 6 W e 6.6 W nelle condizioni ambientali sopracitate.

2. Simulazione flussi termici in orbita

In questo capitolo si è impiegato il modello termico presentato nel capitolo precedente per simulare i flussi termici a cui è sottoposto un corpo piano nello spazio. Non si è implementata un'orbita specifica, ma si sono presi in considerazione il Worst Hot Case (WHC) e il Worst Cold Case (WCC) perché sono i casi in cui si hanno la minore e la maggiore potenza spesa. Il regime considerato è quello permanente.

2.1 Simbologia

α = coefficiente di assorbimento

ε = coefficiente di emissività

σ_n = costante di Boltzmann

J_s = costante solare

A_p = area piastrina polimerica

$A_E = A_p \cos \Theta_p$ = Area della Terra vista dalla piastrina

$A_s = A_p \cos \Theta_s$ = Area del Sole vista dalla piastrina

$A_{S/C} = A_p \cos \Theta_{S/C}$ = Area dello spacecraft vista dalla piastrina

F_{p-E} = fattore di vista piastrina - Terra

$F_{p-S/C}$ = fattore vista piastrina - spacecraft

$F_a = k F_{p-E}$ = fattore di vista per albedo

k = fattore di correzione albedo

T_E = temperatura Terra = 255 K

T_p = temperatura piastrina

P = potenza elettrica spesa

$T_{S/C}$ = temperatura spacecraft = 300 K

T_g = temperatura di transizione vetrosa

T_{amb} = temperatura raggiungibile in maniera passiva

Q_s = flusso termico solare

Q_a = flusso termico albedo

Q_p = flusso termico planetario

q_s, q_a, q_p = flusso termico per unità di area

Nella trattazione del WHC per ottenere i valori massimi dei flussi termici si sono imposti i fattori di vista e correzione unitari. Inoltre gli angoli sono stati imposti pari a 0° in modo da ottenere un valore unitario (quindi massimo) del coseno.

2.2 Flussi termici in ambiente spaziale

Lo scopo delle simulazioni teoriche è valutare il range di temperatura massimo a cui il polimero sarà sottoposto in LEO (Low Earth Orbit). Per questo motivo è necessario individuare le sorgenti e i meccanismi di trasmissione del calore coinvolti nello scambio termico tra superficie e spazio. Dovendo quantificare i valori limite della temperatura non si è interessati all'andamento della stessa nel tempo, si impiegherà perciò per la descrizione dei flussi un modello stazionario.

Si considera una piastrina isoterma di forma quadrata (lato 10 cm) con spessore trascurabile e la si rappresenta come un singolo nodo in comunicazione con lo spazio. I flussi in ingresso interesseranno una sola faccia mentre l'emissione verso lo spazio ($T_s = 2.7\text{ K}$) avverrà da entrambe le facce.

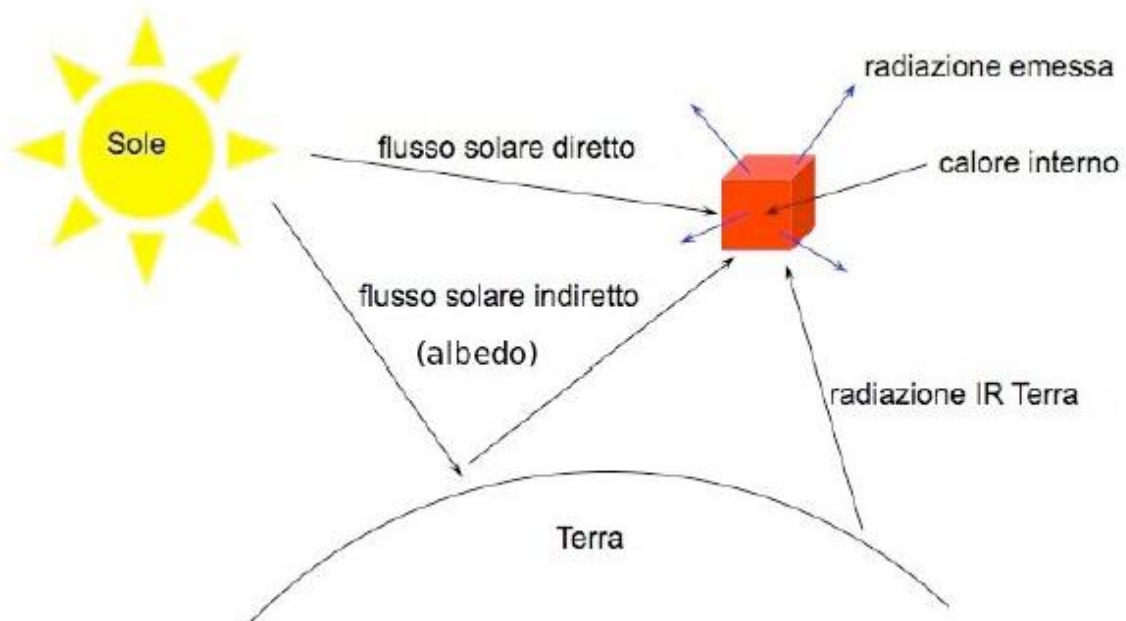


Fig 2.1 Flussi termici a cui è sottoposto un oggetto nello spazio

I flussi ambientali presenti sono:

- Flusso solare diretto
- Flusso planetario
- Flusso di albedo

La piastrina sarà poi interessata da:

- Flusso radiativo emesso
- Generazione interna

2.2.1 Radiazione solare diretta

Il flusso termico associato alla radiazione solare rappresenta in generale il contributo maggiore tra i flussi di calore entranti. I valori che esso può assumere sono compresi tra 1322 W/m^2 e 1414 W/m^2 e si definisce *costante solare* l'intensità della radiazione solare ad una distanza di 1 UA. Il valore della costante è:

$$J_s = 1367 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

Ai fini del controllo termico passivo, è importante sottolineare la dipendenza della radiazione solare dalla lunghezza d'onda. Come evidenziato in *Fig.2.2* l'energia si distribuisce approssimativamente al 7% nell'ultravioletto, al 46% nel visibile e al 47% nel vicino infrarosso (IR).

Un'altra questione fondamentale è che l'energia emessa dal Sole nell'IR ha una lunghezza d'onda molto inferiore rispetto a quella che caratterizza l'emissione di un corpo a temperatura ambiente (*Fig.2.3*). E' possibile così effettuare un controllo termico passivo *selettivo* che riflette buona parte della radiazione solare incidente (vicino IR) e, allo stesso tempo, garantisce alti valori dell'emissività per il lontano IR (grande lunghezza d'onda). In questo modo il sistema, grazie ad un'opportuna scelta delle caratteristiche ottiche superficiali, è in grado di minimizzare il flusso solare e di massimizzare la dispersione dei flussi termici interni.

In condizioni di equilibrio termico si esprime il flusso termico dovuto alla radiazione solare:

$$Q_s = A_s \alpha J_s$$

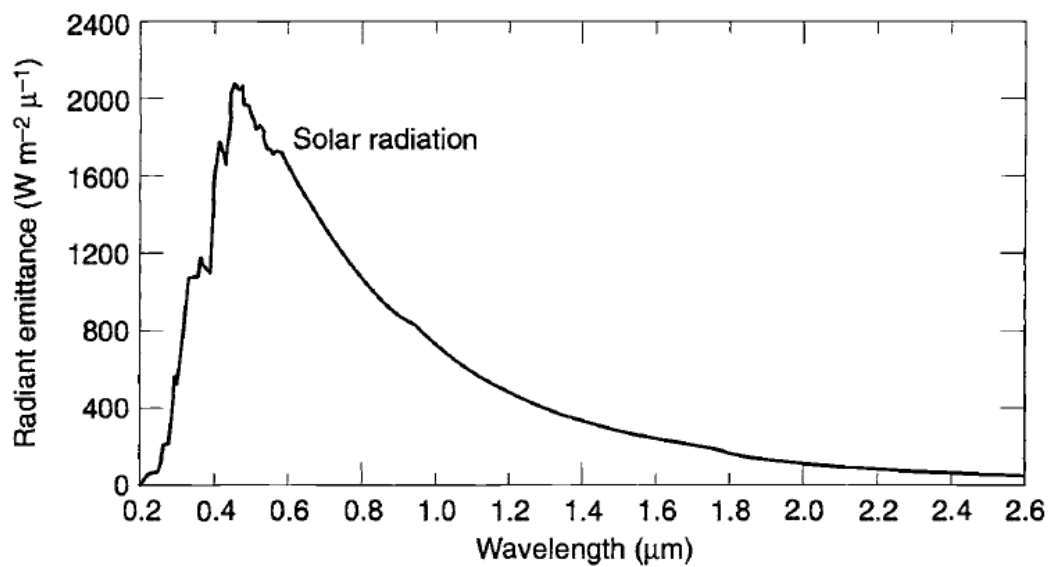


Fig.2.2 Distribuzione della radiazione solare al variare della lunghezza d'onda

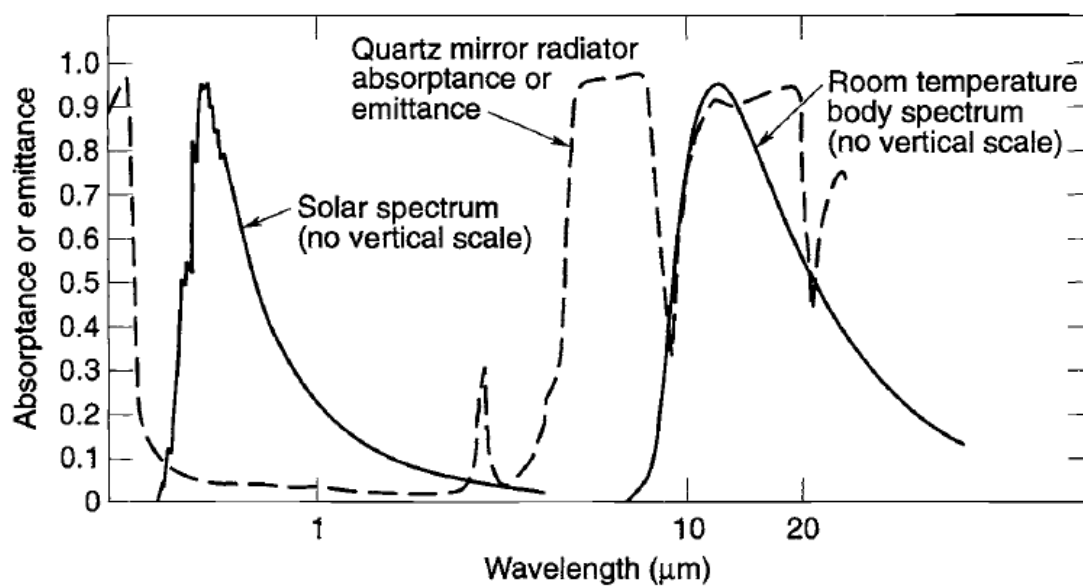


Fig.2.3 Confronto tra alcuni spettri di emissione (solare, specchio in quarzo e corpo a temperatura ambiente)

2.2.2 Flusso termico di albedo

E' il flusso termico associato alla riflessione del flusso solare da parte della superficie terrestre. La sua intensità varia significativamente in base ai seguenti fattori:

- Tipologia di superficie
- Stagione climatica
- Tempo meteorologico
- Fattore di vista

Non è semplice quantificare in maniera precisa il valore dell'albedo, per questo motivo in questa tesi si sono assunti i valori (*Fig.2.4*) raccolti dallo studio svolto nei primi anni'90 in collaborazione tra NASA e Marshall Space Flight Center (MSFC) (NASA, 1994).

L'espressione in regime stazionario del flusso termico di albedo è:

$$Q_a = A_E F_a \alpha J_s k a$$

2.2.3 Emissione terrestre

L'intensità dell'energia emessa dalla Terra nel campo dell'IR dipende dalla temperatura superficiale e dalla presenza di nuvole (le quali sono in grado di filtrare le lunghezze d'onda dell'infrarosso). Le variazioni del flusso termico sono meno significative che nel caso dell'albedo ed è possibile assumere che la temperatura media della Terra sia -18°C. A tale temperatura si è approssimativamente nella stessa banda di lunghezze d'onda emesse dello spacecraft (considerato a temperatura ambiente): per questo motivo è molto più difficile schermare la radiazione planetaria rispetto a quella solare. Come specificato in (Gilmore & al., p. 24), una pratica conveniente in fase di analisi è quella di ignorare la Terra quando si calcolano i fattori di vista tra S/C e spazio e di suddividere il flusso termico in:

- Flusso emesso dallo spacecraft verso lo spazio
- Flusso entrante proveniente dalla Terra

L'espressione in regime stazionario del flusso planetario terrestre è:

$$Q_p = A_E F_{p-E} \varepsilon \sigma_n T_E^4$$

Table 2.2. Earth IR and Albedo^a, 3.3- σ Values^b

Hot Case							
Surface Sensitivity	Time Period	Inclination (deg)					
		0-30		30-60		60-90	
		Albedo	IR (W/m ²)	Albedo	IR (W/m ²)	Albedo	IR (W/m ²)
Albedo	16 sec	0.43	182	0.48	180	0.50	180
	128 sec	0.42	181	0.47	180	0.49	184
	896 sec	0.37	219	0.36	192	0.35	202
	30 min	0.33	219	0.34	205	0.33	204
	90 min	0.28	237	0.31	204	0.28	214
	6 h	0.23	248	0.31	212	0.27	218
	24 h	0.22	251	0.28	224	0.24	224
IR	16 sec	0.22	331	0.21	332	0.22	332
	128 sec	0.22	326	0.22	331	0.22	331
	896 sec	0.22	318	0.22	297	0.20	294
	30 min	0.17	297	0.21	282	0.20	284
	90 min	0.20	285	0.22	274	0.22	250
	6 h	0.19	269	0.21	249	0.22	221 ^c
	24 h	0.19	262	0.21	245	0.20	217 ^c
Both albedo and IR	16 sec	0.30	298	0.31	267	0.32	263
	128 sec	0.29	295	0.30	265	0.31	262
	896 sec	0.28	291	0.28	258	0.28	259
	30 min	0.26	284	0.28	261	0.27	260
	90 min	0.24	275	0.26	257	0.26	244
	6 h	0.21	264	0.24	248	0.24	233
	24 h	0.20	260	0.24	247	0.23	232

Table 2.3. Earth IR and Albedo^a, 2- σ Values^b

Cold Case							
Surface Sensitivity	Time Period	Inclination (deg)					
		30		60		90	
		Albedo	IR (W/m ²)	Albedo	IR (W/m ²)	Albedo	IR (W/m ²)
Albedo	16 sec	0.09	270	0.10	267	0.10	267
	128 sec	0.09	267	0.10	265	0.10	265
	896 sec	0.10	261	0.13	252	0.14	252
	30 min	0.12	257	0.16	242	0.17	244
	90 min	0.13	249	0.18	238	0.18	230
	6 h	0.15	241	0.19	233	0.19	230
	24 h	0.16	240	0.19	235	0.19	230
IR	16 sec	0.30	195	0.33	183	0.35	164
	128 sec	0.29	198	0.33	184	0.34	164
	896 sec	0.26	209	0.28	189	0.27	172
	30 min	0.23	216	0.25	200	0.25	190
	90 min	0.20	225	0.23	209	0.24	202
	6 h	0.18	231	0.23	212	0.23	205
	24 h	0.17	233	0.23	212	0.23	207
Both albedo and IR	16 sec	0.15	236	0.19	227	0.20	225
	128 sec	0.16	237	0.19	227	0.20	225
	896 sec	0.16	237	0.20	226	0.20	227
	30 min	0.16	237	0.20	225	0.20	226
	90 min	0.16	237	0.20	225	0.21	224
	6 h	0.17	237	0.20	226	0.21	226
	24 h	0.17	236	0.20	226	0.20	225

Fig.2.4 Valori del coefficiente di albedo nel WHC e WCC

2.2.4 Scelta dei parametri per flusso di albedo e planetario

In fase di analisi è utile sapere se vi è una qualche correlazione tra il flusso di albedo e quello planetario al fine di modellare appropriatamente il Worst Hot Case e il Worst Cold Case. Intuitivamente se il flusso di albedo ha un valore elevato il flusso planetario ha un valore basso perché gran parte dell'energia viene riflessa. Lo studio condotto da NASA e MSFC ha stabilito che, per questioni geometriche relative agli angoli di vista tra Sole, Terra e spacecraft, a valori bassi dell'emissione terrestre corrispondono valori elevati del flusso d'albedo e viceversa come illustrato in *Fig.2.5*. Tuttavia per un satellite in LEO è ragionevole assumere che il flusso termico proveniente dalla Terra sia costante come evidenziato nella *Fig.2.7*, la quale, rappresenta i flussi termici entranti per un satellite spinnante a 555 km di altezza in funzione dell'angolo β . L'angolo orbitale β , definito come l'angolo minimo tra il piano orbitale e il vettore solare è estremamente utile per descrivere le condizioni di illuminazione in LEO *Fig.2.6* (Gilmore & al.).

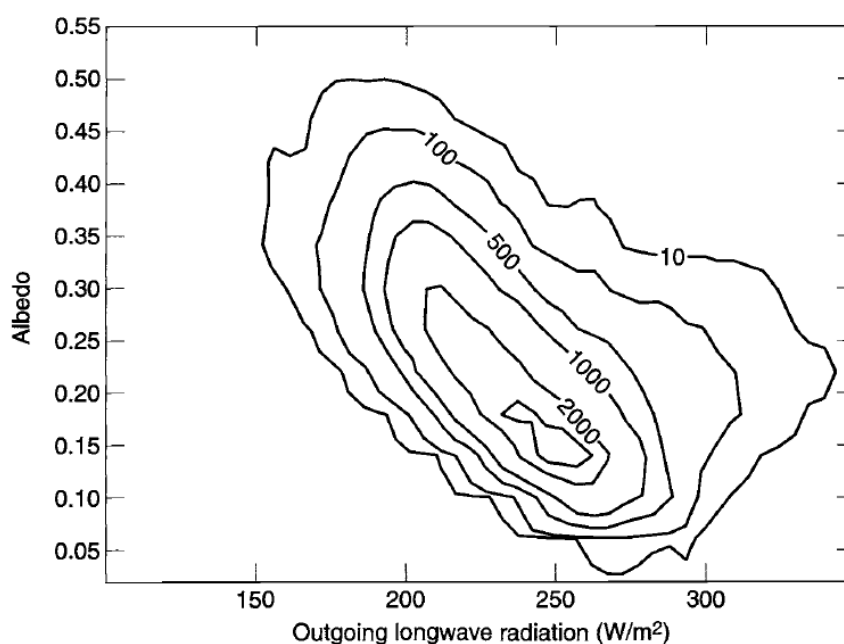


Fig.2.5 Valori del coefficiente di albedo al variare di lunghezza d'onda ed emissione planetaria (valori su curve)

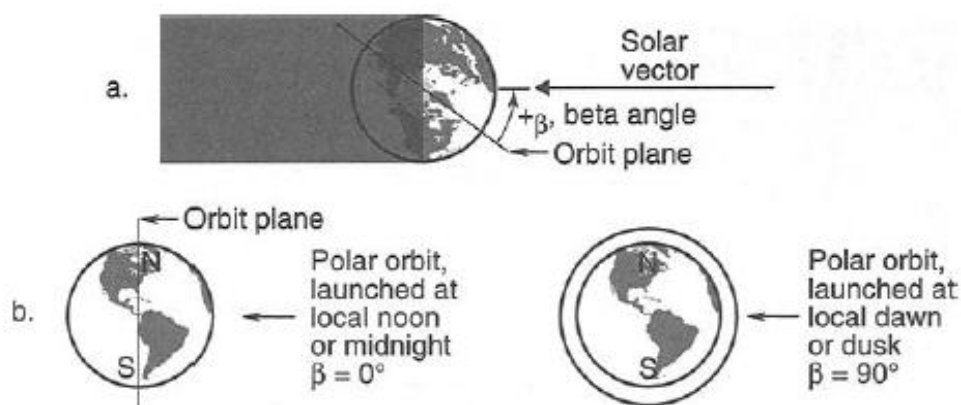
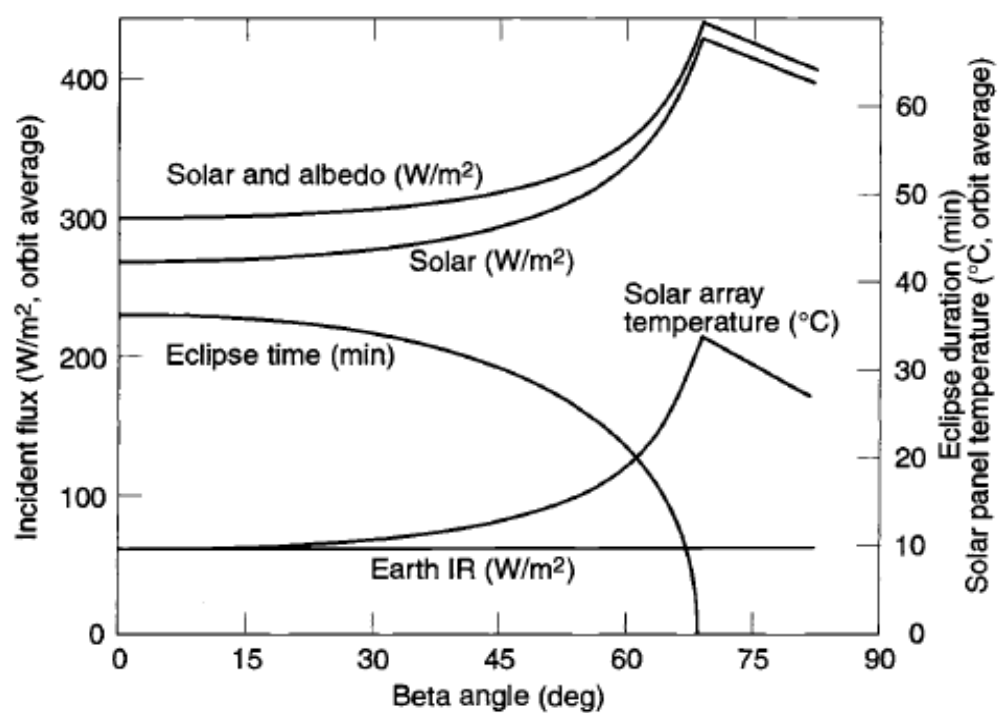
Fig.2.6 Definizione dell'angolo β 

Fig.2.7 Flussi termici che interessano un satellite spinnante in orbita LEO

2.3 Simulazioni numeriche

Lo scopo delle simulazioni teoriche è quello di determinare i valori dei coefficienti di assorbimento (α) ed emissività (ε) da attribuire alla superficie della piastrina polimerica. L'obiettivo è quello di ottenere in maniera passiva un valore della temperatura prossimo a quella di transizione vetrosa (T_g) del polimero. Viene poi calcolata la potenza necessaria ad indurre un salto termico di 30°C grazie al quale il polimero supererà la zona di transizione vetrosa ed il comportamento meccanico sarà per lo più gommoso. In questo modo sarà possibile sfruttare il fenomeno della memoria di forma con un impiego minimo di potenza.

Le simulazioni sono state fatte per SMP dotati di differenti temperature di transizione vetrosa, con valori rispettivamente di 25°C, 35°C, 45°C e 75°C.

Si sono ipotizzati differenti scenari al fine di simulare le condizioni di illuminazione più gravose che portano alle temperature definite rispettivamente Worst Hot Case (WHC) e Worst Cold Case (WCC). Unendo i risultati delle due simulazioni è possibile prevedere i valori massimi e minimi della potenza necessari al riscaldamento della piastrina polimerica.

Impiegando un modello sviluppato in ambiente Simulink© e Matlab©, si sono calcolati al variare di α ed ε i valori di:

- Temperatura raggiunta in maniera passiva dalla piastrina polimerica T_{amb}
- Flussi termici *massimi* (WHC) e *minimi* (WCC)
- Potenza spesa per ottenere un salto termico di 30 °C

Come anticipato in precedenza il modello impiegato è in regime *stazionario* e la piastrina è di forma quadrata con lato di 10cm e spessore trascurabile (ininfluente ai fini dello scambio termico). La superficie è ritenuta *isoterma* per cui non vi saranno gradienti di temperatura interni e la piastrina avrà una temperatura uniforme.

Data la condizione di stazionarietà varrà l'equazione:

$$Q_{in} = Q_{out}$$

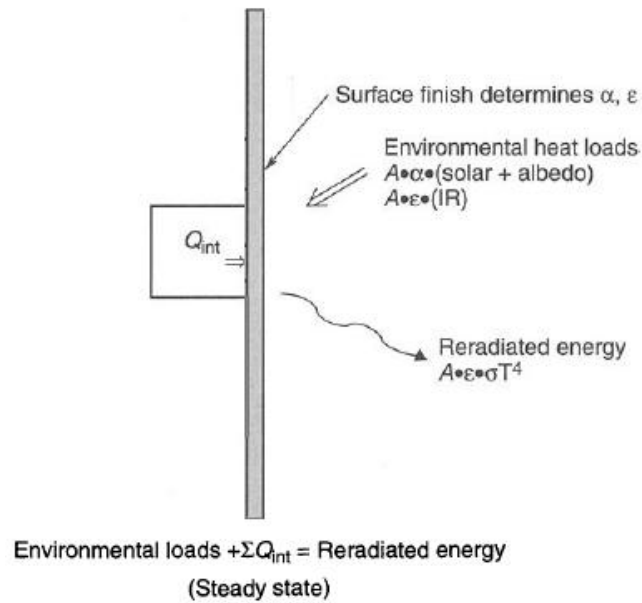


Fig.2.8 Schematizzazione piastrella isoterma

2.3.1 Simulazione Worst Hot Case (WHC)

Il calore in ingresso è pari ai flussi ambientali:

- Flusso solare $Q_s = \alpha A_s J_s$
- Flusso albedo $Q_a = \alpha A_E a F_a J_s$
- Flusso planetario $Q_p = A_E F_{p-E} \epsilon \sigma_n T_E^4$

Si ha inoltre una generazione di calore interna dovuta a:

- Potenza termica spesa per effetto Joule P

In uscita si avrà il flusso emesso dalla piastrella polimerica:

- Flusso emesso $Q_e = 2A_p \epsilon \sigma_n T_p^4$

Si osserva come il flusso emesso e quello planetario, operando soprattutto nell'infrarosso, dipendano dall'emissività (ϵ), mentre quello solare e di albedo dipendano dal coefficiente di assorbimento (α).

Si è imposto che:

- $T_p = T_{\text{amb}} = T_g - 10^\circ\text{C}$ per $P = 0$
- $T_p = T_{\text{pot}} = T_g + 20^\circ\text{C}$ per $P \neq 0$

Definiamo:

$$Q_{amb} = Q_s + Q_p + Q_a$$

Essendoci posti nel WHC si assumono angoli di vista della piastrella nei confronti di Sole e Terra pari a 0° . Di conseguenza è possibile semplificare l'area della piastrella e si calcolerà la potenza per unità di area p [W/m^2]. Si considera il flusso di albedo massimo possibile con $a = 0.5$.

La temperatura raggiunta in maniera passiva si esprime:

$$T_{amb} = \sqrt[4]{\frac{q_{amb}(\alpha, \varepsilon)}{2\sigma_n\varepsilon}} = \sqrt[4]{\frac{\alpha(J_s + aJ_s)}{2\varepsilon} + \frac{T_p^4}{2}}$$

in cui risulta evidente la dipendenza della temperatura dal rapporto α/ε .

Si esplicitano i termini dell'equazione di equilibrio in cui compare la potenza:

$$2A_p\varepsilon\sigma_nT_p^4 = A_s\alpha J_s + A_EF_a\alpha J_s a + A_EF_{p-E}\varepsilon\sigma_nT_E^4 + P$$

Si ricava il valore della potenza:

$$P = 2A_p\varepsilon\sigma_n(T_g + 20^\circ C)^4 - A_s\alpha J_s - A_EF_a\alpha J_s a - A_EF_{p-E}\varepsilon\sigma_nT_E^4$$

Nelle seguenti tabelle si riportano i risultati delle simulazioni al variare di α ed ε . Si noti come il valore della T_{amb} debba essere il più possibile vicino alla temperatura di transizione vetrosa diminuita di $10^\circ C$. La potenza per unità di area calcolata è quella necessaria a far effettuare al polimero un salto di temperatura di $30^\circ C$.

Non si è andati oltre ad un valore del coefficiente di assorbimento di 0.5 poiché le temperature raggiunte dalla superficie sarebbero troppo alte e le potenze richieste per il salto di temperatura sarebbero eccessive.

Si sottolinea l'importanza del rapporto α/ε il quale deve essere:

$$\frac{\alpha}{\varepsilon} \leq 1$$

Al variare dei coefficienti si ha che:

- se il rapporto α/ε cala $\rightarrow T_{amb}$ decresce e la P aumenta
- se il rapporto α/ε cresce $\rightarrow T_{amb}$ cresce e la P diminuisce

α	ε	q_{sun}	q_{alb}	q_{plan}	q_{amb}	$p [W/m^2]$	$T_{amb} [K]$	$T[^\circ C]$
0,01	0,01	14,23	7,12	2,40	23,74	8,42	380,00	107,0
0,01	0,1	14,24	8,12	23,98	45,32	25,80	251,40	-21,6
0,01	0,3	14,25	9,12	71,90	93,30	59,40	228,80	-44,2
0,01	0,5	14,26	10,12	119,90	141,20	92,60	223,40	-49,6
0,01	0,7	14,27	11,12	167,80	189,20	125,60	221,00	-52
0,01	0,9	14,28	12,12	215,80	237,10	158,70	219,50	-53,5
0,01	0,99	14,29	13,12	237,40	258,70	173,50	219,00	-54

α	ε	q_{sun}	q_{alb}	q_{plan}	q_{amb}	$p [W/m^2]$	$T_{amb} [K]$	$T[^\circ C]$
0,10	0,01	142,30	71,20	2,40	215,90	42,00	660,0	387,0
0,10	0,10	142,30	71,20	23,98	237,48	84,24	380,0	107,0
0,10	0,30	142,30	71,20	71,93	285,43	131,20	302,6	29,6
0,10	0,50	142,30	71,20	119,90	333,40	169,70	276,9	3,9
0,10	0,70	142,30	71,20	167,80	381,30	205,80	263,3	-9,8
0,10	0,90	142,30	71,20	215,80	429,30	240,90	254,7	-18,4
0,10	0,99	142,30	71,20	237,40	450,90	256,50	251,7	-21,3

α	ε	q_{sun}	q_{alb}	q_{plan}	q_{amb}	$p [W/m^2]$	$T_{amb} [K]$	$T[^\circ C]$
0,30	0,01	426,90	213,45	2,40	640,59	51,34	867,6	594,6
0,30	0,10	426,90	213,45	23,98	664,33	177,50	492,0	219,0
0,30	0,30	426,90	213,45	71,93	712,28	252,70	380,0	107,0
0,30	0,50	426,90	213,45	119,90	760,25	305,70	340,0	67,0
0,30	0,70	426,90	213,45	167,80	808,15	351,40	317,6	44,6
0,30	0,90	426,90	213,45	215,80	856,15	393,40	302,6	29,6
0,30	0,99	426,90	213,45	237,40	877,75	411,50	297,3	24,3

α	ε	q_{sun}	q_{alb}	q_{plan}	q_{amb}	$p [W/m^2]$	$T_{amb} [K]$	$T[^\circ C]$
0,50	0,01	711,50	355,80	2,40	1069,70	75,03	985,5	712,5
0,50	0,10	711,50	355,80	23,98	1091,28	254,80	557,0	284,0
0,50	0,30	711,50	355,80	71,93	1139,23	354,80	427,7	154,7
0,50	0,50	711,50	355,80	119,90	1187,20	421,20	380,0	107,0
0,50	0,70	711,50	355,80	167,80	1235,10	476,20	353,2	80,2
0,50	0,90	711,50	355,80	215,80	1283,10	525,40	334,8	61,8
0,50	0,99	711,50	355,80	237,40	1304,70	548,30	327,7	54,7

Risulta evidente dalla *Fig.2.9* che, a parità di assorbimento, un valore maggiore dell'emissività comporta una temperatura più bassa. Inoltre la piastrina necessita di maggiore potenza per garantire il salto di 30°C.

In *Fig.2.9* è rappresentata la differenza di temperatura richiesta in funzione della potenza per unità di area fornita per i quattro SMP proposti. Il valore del coefficiente di assorbimento è 0.1 mentre per ottenere i valori della $T_g - 10^\circ\text{C}$ si è fatta variare l'emissività:

- $\varepsilon = 0.17$ (azzurro)
- $\varepsilon = 0.27$ (rosso)
- $\varepsilon = 0.32$ (verde)
- $\varepsilon = 0.40$ (blu)

Per raggiungere in maniera passiva le temperature richieste e allo stesso tempo ridurre al minimo la potenza necessaria per indurre un salto termico di 30°C, si ricava che i valori dei due coefficienti devono essere minimi. L'ideale nella condizione di WHC sarebbe avere:

- $\alpha = 0.01$
- $\varepsilon = 0.01$

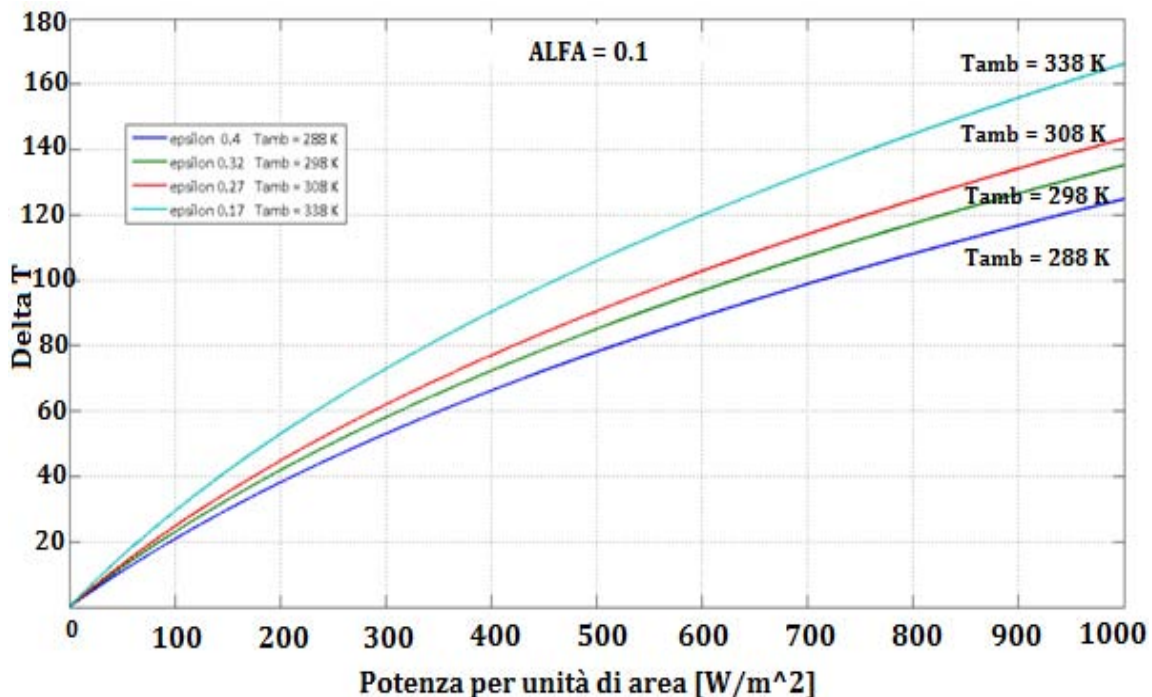


Fig.2.9 Salto di temperatura in funzione della potenza per unità di area per 4 SMP con T_g differenti (WHC)

2.3.2 Simulazione flussi da S/C.

Si è poi ipotizzata una situazione intermedia in cui la piastrina riceve i flussi termici dovuti all'emissione e all'albedo dovuti allo spacecraft.

- Flusso emesso da S/C: $Q_{S/C} = A_{S/C} F_{p-S/C} \varepsilon \sigma_n T_{S/C}^4$
- Flusso di albedo S/C: $Q_a = A_{S/C} F_a \alpha_s J_s k a_{all}$

Il satellite è considerato un corpo grigio ad una temperatura di 300K e si suppone che la superficie del satellite sia in grado di riflettere il flusso solare con un coefficiente di albedo $a_{all} = 0.85$.

La piastrina ha una superficie che "guarda" il satellite ed emetterà da entrambe le superfici nel campo dell'IR; perciò esplicitando i termini nel caso di riscaldamento passivo ($P = 0$):

$$2\varepsilon\delta_n A_p T_p^4 = Q_{S/C} + Q_a$$

Considerando i flussi per unità di area:

$$2\varepsilon\delta_n T_p^4 = q_{S/C} + q_a$$

Si sono considerati coseni degli angoli, fattori di vista e di correzione unitari in modo da porsi nelle condizioni termicamente più gravose.

Nelle seguenti tabelle si riportano i valori dei flussi termici e la temperatura raggiungibile passivamente regolando le proprietà ottiche della superficie.

Anche se non è specificato il valore della potenza nelle tabelle, è conveniente attestarsi ad un valore del coefficiente di assorbimento abbastanza basso (0.1) in modo da ridurre il valore della potenza da fornire per il riscaldamento.

Si sottolinea che questa simulazione non individua condizioni estreme per lo scambio termico, ma è utile per avere una stima dei flussi e delle temperature raggiungibili al variare delle proprietà ottiche superficiali.

α	ϵ	$q_{s/c}$	q_{plan}	q_{amb}	$T_{amb} [K]$	$T [^{\circ}C]$
0,01	0,01	4,59	12,10	26,70	348,3	75,3
0,01	0,1	45,93	12,10	58,03	267,5	-5,5
0,01	0,3	137,79	12,10	149,89	257,6	-15,4
0,01	0,5	229,65	12,10	241,75	255,5	-17,5
0,01	0,7	321,51	12,10	333,61	254,6	-18,4
0,01	0,9	413,37	12,10	425,47	254,1	-18,9
0,01	0,99	454,70	12,10	446,80	253,9	-19,1

α	ϵ	$q_{s/c}$	q_{plan}	q_{amb}	$T_{amb} [K]$	$T [^{\circ}C]$
0,1	0,01	4,59	120,96	125,55	576,8	303,8
0,1	0,1	45,93	120,96	166,89	348,3	75,3
0,1	0,3	137,79	120,96	258,75	295,3	22,3
0,1	0,5	229,65	120,96	350,61	280,4	7,4
0,1	0,7	321,51	120,96	442,47	273,2	0,2
0,1	0,9	413,37	120,96	534,33	269,0	-4,0
0,1	0,99	454,70	120,96	575,66	267,6	-5,4

α	ϵ	$q_{s/c}$	q_{plan}	q_{amb}	$T_{amb} [K]$	$T [^{\circ}C]$
0,3	0,01	4,59	362,87	367,46	754,5	481,5
0,3	0,1	45,93	362,87	408,80	435,7	162,7
0,3	0,3	137,79	362,87	500,66	348,3	75,3
0,3	0,5	229,65	362,87	592,52	319,7	46,7
0,3	0,7	321,51	362,87	684,38	304,7	31,7
0,3	0,9	413,37	362,87	776,24	295,3	22,3
0,3	0,99	454,70	362,87	817,57	267,6	-5,4

α	ϵ	$q_{s/c}$	q_{plan}	q_{amb}	$T_{amb} [K]$	$T [^{\circ}C]$
0,5	0,01	4,59	604,80	609,39	856,2	583,2
0,5	0,1	45,93	12,10	58,03	489,4	216,4
0,5	0,3	137,79	12,10	149,89	384,4	111,4
0,5	0,5	229,65	12,10	241,75	348,3	75,3
0,5	0,7	321,51	12,10	333,61	328,7	55,7
0,5	0,9	413,37	12,10	425,47	316,0	43,0
0,5	0,99	454,70	12,10	466,80	311,7	38,7

2.3.3 Simulazione Worst Cold Case (WCC)

La simulazione prevede che la piastrina sia in una posizione di eclissi per cui sono assenti sia il flusso solare diretto che quello di albedo. Si assume che la Terra sia una sfera ad una temperatura di 255K.

L'equazione che descrive il sistema è:

$$2\varepsilon\sigma_n A_p T_p^4 = Q_{plan} + P$$

Lo scambio termico principale avverrà nella banda dell'IR e dall'equazione si nota subito come sia influente il coefficiente di assorbimento. Ciò significa che la temperatura raggiunta passivamente è sempre la medesima (indipendentemente anche dal valore dell'emissività) e vale:

$$T_{amb} = \sqrt[4]{\frac{q_{plan}(\varepsilon)}{2\sigma_n\varepsilon}} = 214,4 \text{ K}$$

Raggiungendo in maniera passiva una temperatura bassa (-58.6°C) si prevede che la potenza richiesta per superare la T_g sarà maggiore rispetto ai casi precedenti. Si riportano in tabella i valori della potenza per unità di area in funzione dei differenti valori dell'emissività.

ε	q_{plan}	$p \text{ [W/m}^2\text{]}$	$T[\text{K}]$	$T[^\circ\text{C}]$
0,01	2,40	9,26	214,4	-58,6
0,1	23,98	92,62	214,4	-58,6
0,3	71,93	277,87	214,4	-58,6
0,5	119,88	463,11	214,4	-58,6
0,7	167,83	648,36	214,4	-58,6
0,9	215,78	833,60	214,4	-58,6
0,99	237,40	917,00	214,4	-58,6

Si osserva che al crescere di epsilon cresce anche la potenza necessaria per ottenere il salto termico voluto. Si riportano per i polimeri selezionati i valori della potenza per i valori dell'emissività precedentemente calcolati:

$T_g [K]$	ϵ	$P_{Tg+20^\circ C} [W]$
298	0.4	3.71
308	0.32	3.45
318	0.27	3.37
348	0.17	3.14

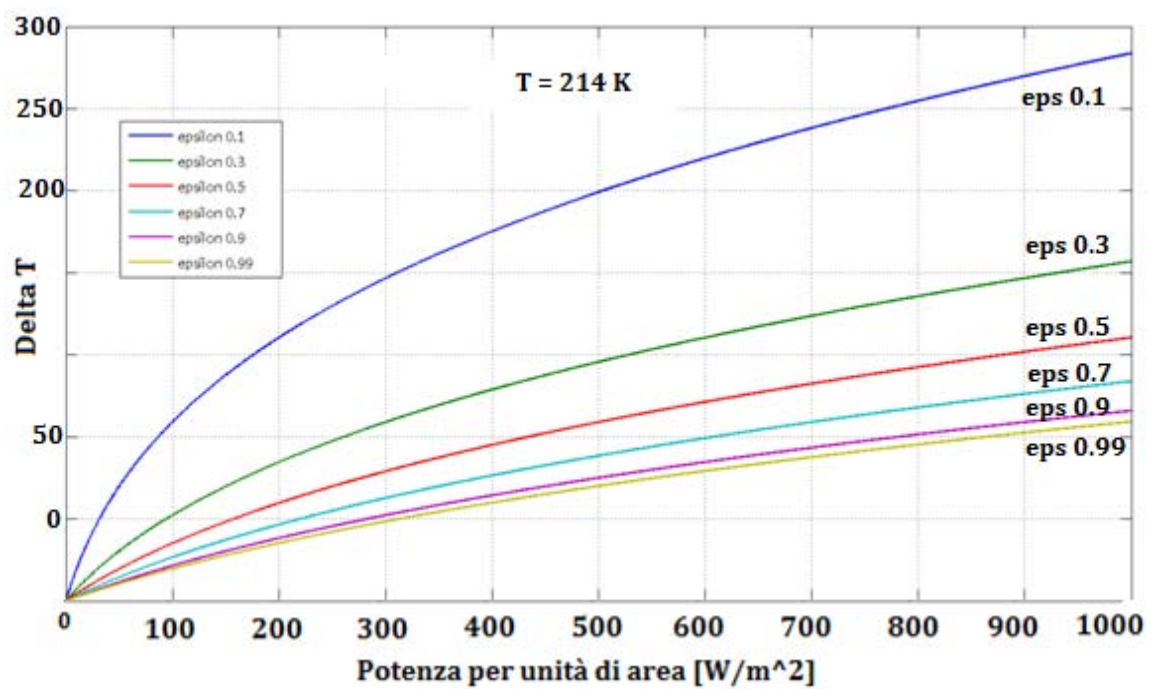


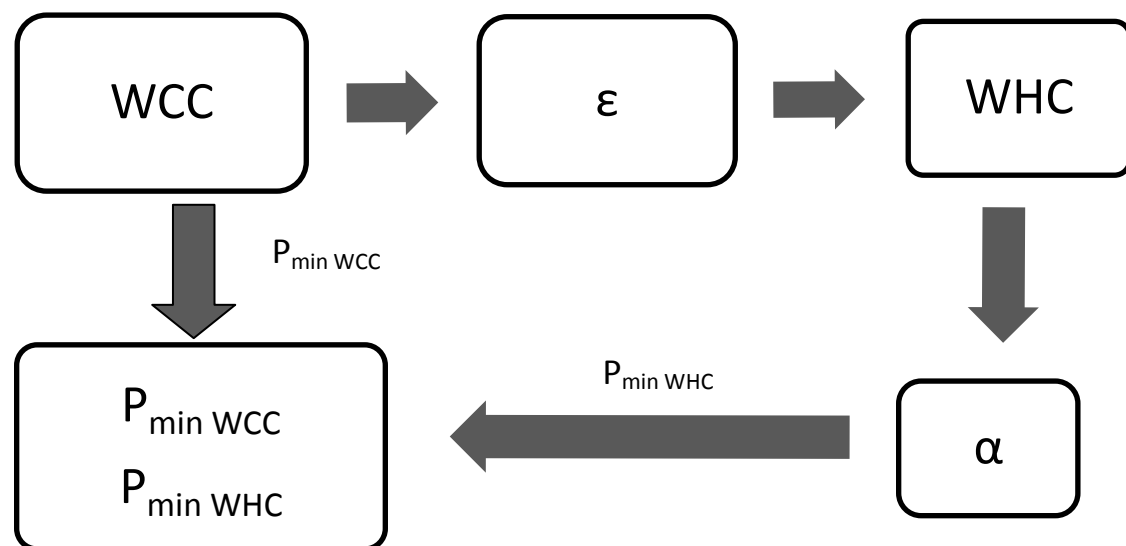
Fig.2.10 Salto di temperatura in funzione della potenza per unità di area (WCC)

2.4 Confronto risultati delle simulazioni

Dai risultati ottenuti si ricava che il caso in cui si impiega la maggiore potenza per riscaldare il polimero è il WCC in cui passivamente, la piastrina arriva ad una temperatura di 214.4 K (-58.6 °C).

Per quanto riguarda il valore di α ed ϵ , si osserva che la condizione ideale è quella di mantenerli i più piccoli possibile in modo da avere valori più bassi della potenza.

Un metodo impiegabile per calcolare i valori ideali dei coefficienti è quello rappresentato nello schema seguente.



Consultando l'appendice relativa alle proprietà ottiche dei materiali in (Gilmore & al.), risulta che pochi materiali presentano in contemporanea valori di assorbimento ed emissività inferiori a 0.1. Ovvero alcune tipologie di:

- kapton alluminizzato
- alluminio
- argento

Si è deciso di impiegare un valore del coefficiente di assorbimento pari a 0.1 in modo da limitare il flusso termico solare diretto e quello di albedo. Si farà quindi variare il valore dell'emissività in base alla T_g che si vuole raggiungere in maniera passiva. Per ottenere i valori prossimi alle T_g i valori di α devono essere minori o uguali a 0.1 altrimenti si raggiungono temperature eccessive che devono essere compensate con valori di ϵ che aumentano eccessivamente la potenza spesa.

Si ricavano per i quattro diversi SMP i valori indicati in tabella.

$T_g [K]$	α	ϵ	$P_{WHC} [W]$	$P_{WCC} [W]$
298	0.1	0.4	1.51	3.71
308	0.1	0.32	1.35	3.45
318	0.1	0.27	1.25	3.37
348	0.1	0.17	1.03	3.14

Questi valori dei coefficienti si possono ottenere impiegando:

- Teflon alluminizzato di 0.5/1 millimetro di spessore
- Aclar alluminizzato di 1 millimetro di spessore

In ogni caso si osserva che i valori della potenza richiesti sono di piccola entità (1W/3.7 W) e facilmente ottenibili con sistemi di riscaldamento dedicati.

3. Shape Memory Polymers (SMP)

3.1 Introduzione agli SMP

I polimeri a memoria di forma (Shape Memory Polymers) sono una famiglia di materiali in grado di recuperare una deformazione applicata attraverso un'attuazione elettrica, termica o ottica. I primi studi sono stati condotti negli anni '80, ma l'interesse è cresciuto recentemente grazie alla loro versatilità e al basso costo di produzione. Sono una famiglia di polimeri che racchiude al suo interno anche le leghe a memoria di forma (SMAs) e le ceramiche a memoria di forma (SMCs).

Gli SMPs presentano al variare della temperatura sia un comportamento rigido che un comportamento di tipo elastomerico; ciò implica una variazione del modulo elastico anche brusca in prossimità di un valore della temperatura definita temperatura di transizione vetrosa (T_g). Per alcune gomme tale comportamento si manifesta in prossimità della temperatura di fusione (T_m).

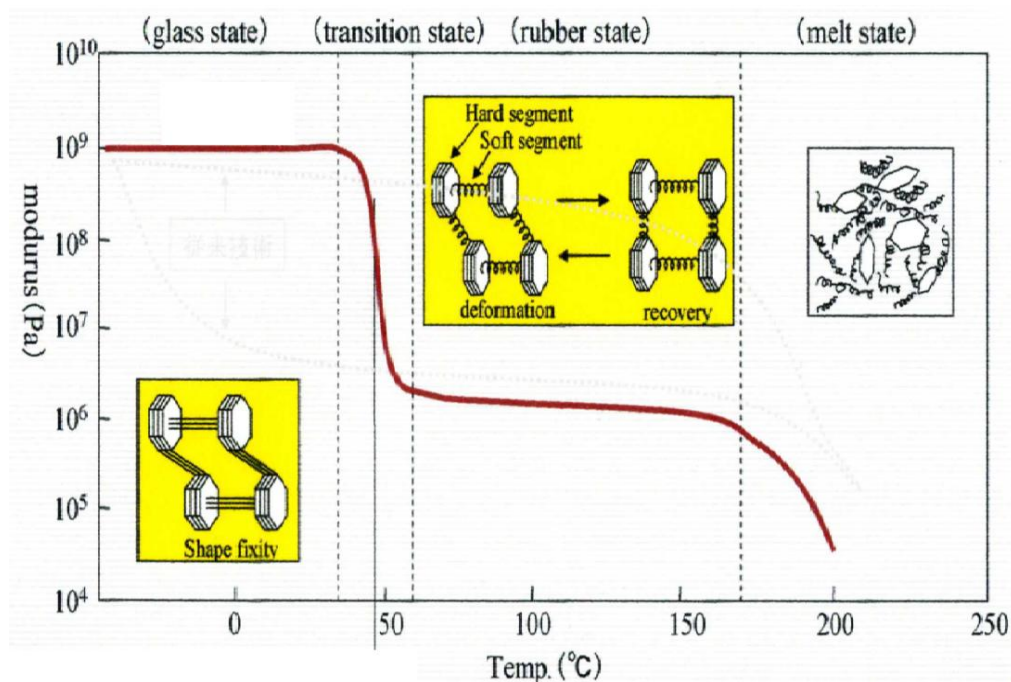


Fig.3 Transizione vetrosa SMPs

Questa caratteristica, definita Shape Memory Effect, è dovuta alla particolare struttura molecolare di alcune famiglie di polimeri termosensibili (generalmente termoplastici) ed è sfruttata per progettare dei polimeri adatti a fissare temporaneamente una deformazione meccanica.

I polimeri a memoria di forma sono generalmente costituiti da due fasi o blocchi distinti: uno con temperatura di transizione (T_{perm}) più alta che stabilizza la forma permanente con una rete fisica, uno con una temperatura di transizione più bassa (T_g o T_m) che serve da *switch* tra comportamento rigido ed elastomerico. La deformazione avviene in un intervallo di temperatura compresa tra T_g e T_{perm} .

I valori della temperatura di transizione vetrosa variano tra -50°C e 260°C in base alla natura del polimero e il numero di cicli possibili è teoricamente infinito. L'intervallo di temperatura per la transizione vetrosa nei poliuretani termoplastici dipende dal grado di miscelazione tra le due fasi ovvero dalla composizione del copolimero, dal peso molecolare dei blocchi, dal livello di cristallinità dei segmenti, dalle condizioni di sintesi e dalla storia termica del polimero.

Le deformazioni ottenibili sono nell'ordine del 400% in campo gommoso.

Per quantificare l'effetto della memoria di forma si impiegano due parametri: il *rapporto di fissaggio della forma* che misura la capacità di un polimero di mantenere la forma temporanea e il *rapporto di recupero della forma* che fornisce indicazioni sulla capacità del polimero di tornare alla forma permanente.

Per un numero N cicli il rapporto di *fissaggio* della forma si esprime come:

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

dove ε_u è la deformazione temporanea per N cicli e ε_m è la deformazione meccanica ideale (prima del ritorno elastico).

$$\varepsilon_u = \frac{l_0 - l_2}{l_0} \quad e \quad \varepsilon_m = \frac{l_0 - l_1}{l_0}$$

con l_0 lunghezza iniziale, l_1 lunghezza dopo l'applicazione del carico ma prima del ritorno elastico, l_2 lunghezza finale della forma temporanea.

Per un unico ciclo termomeccanico si ha quindi:

$$R_f = \frac{l_0 - l_2}{l_0 - l_1}$$

Per N cicli il rapporto di recupero della forma sarà:

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

in cui ε_p è la deformazione associata al ritorno alla forma permanente ovvero:

$$\varepsilon_p = \frac{l_0 - l_3}{l_0}$$

dove l_3 è la lunghezza finale della forma permanente.

3.1.1 Produzione e applicazioni

La forma permanente, assunta in fase di reticolazione, è fornita dallo stampo durante il processo di fabbricazione.

I metodi di produzione si differenziano in base alla natura del polimero (termoplastico o termoindurente) ovvero:

- *Injection molding (screw)* per pezzi massicci (bulk)
- *Impregnazione e reticolazione in autoclave*
- *Sistemi di filatura (filament winding)*

Grazie alle loro caratteristiche uniche gli SMP sono impiegati principalmente tre campi:

- Biomedico (valvole, muscoli artificiali, fili per sutura biodegradabili) grazie alla capacità esercitare forze del medesimo ordine di grandezza del corpo umano e alla buona integrazione con i tessuti organici
- Aerospaziale (attuatori, pannelli dispiegabili, schiume espandibili) grazie alla capacità di mutare forma e conseguentemente di risparmiare volume
- Tessile (smart materials, matrici per compositi) in quanto forniscono la possibilità di “progettare” il materiale in base alle prestazioni volute



Figura 3.1 Ala intelligente

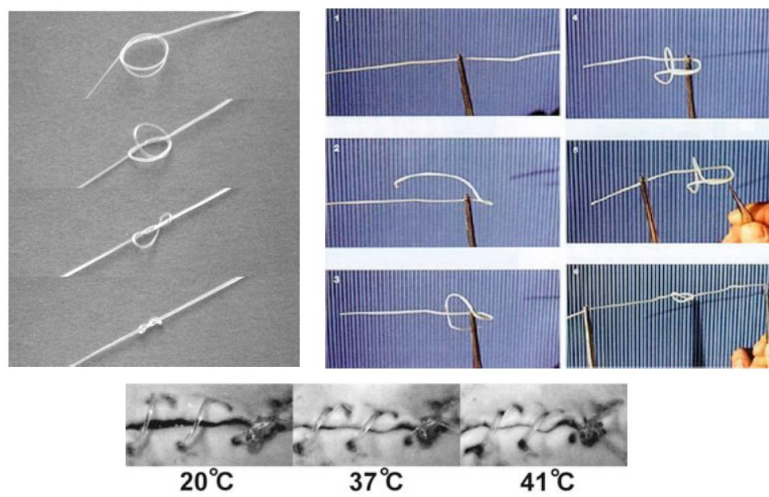


Figura 2.2 Fili da sutura biodegradabili

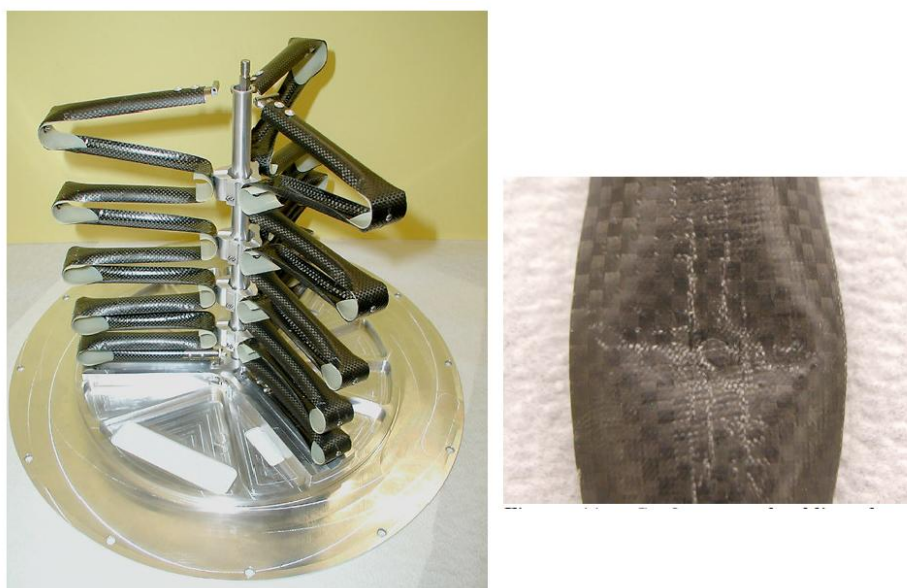


Figura 3.3 Struttura portante FalconSAT-3

3.1.2 Caratteristiche e classificazione

L'effetto a memoria di forma si basa sulla capacità dei polimeri di bloccare o consentire i movimenti delle catene al variare della temperatura. Lo scorrimento delle catene è arrestabile tramite la reticolazione delle stesse: i punti di reticolazione funzionano come molle di richiamo permanenti (*entanglements*) che conferiscono il comportamento elastomerico al polimero.

La natura dei punti di reticolazione è di due tipi: chimica o fisica.

La reticolazione chimica è indotta nei polimeri termoindurenti e nei tradizionali elastomeri tramite il processo di vulcanizzazione con zolfo o altri composti che producono radicali liberi.

Gli elastomeri termoplastici invece, essendo costituiti in genere da componenti immiscibili termodinamicamente (copolimeri a blocchi) presentano punti di reticolazione i tipo fisico e sono in grado di bloccare i movimenti di catena cristallizzando o vetrificando. Le due fasi distinte sono state precedentemente definite *hard segment* e *soft segment*. Ad una temperatura superiore alla T_g i *soft segments* allentano i loro legami permettendo il movimento delle catene (*hard segments*) e, come dimostrato nel *paragrafo 3.2*, possono essere allungati con diminuzione dell'entropia. Abbassando bruscamente la temperatura i *soft segments* cristallizzano e bloccano fisicamente (*physical crosslink*) il movimento delle catene fissando la cosiddetta forma "temporanea" che però presenta un valore dell'entropia inferiore rispetto a quello iniziale. Con il rilascio del carico e l'aumento della temperatura, i *soft segments* allenteranno nuovamente i legami ed il polimero tenderà naturalmente a tornare alla condizione di massima entropia riacquistando così la forma "permanente".

E' possibile classificare gli SMP in base alla tipologia di reticolazione impiegata (Rousseau I.A., 2008):

- *Classe I* termoindurenti vetrosi reticolati chimicamente in cui la T_g regola la memoria di forma e la forma permanente è dovuta ai legami covalenti tra le catene. Presentano ottima capacità di recupero della forma e alto modulo. Sono PU reticolati con dioli.
- *Classe II* elastomeri semicristallini chimicamente reticolati in cui la memoria di forma è comandata dalla T_m delle parti semicristalline.
- *Classe III (impiegati nella tesi)* termoplastici amorfi o semicristallini reticolati fisicamente in cui la memoria di forma è regolata dalla T_g o dalla T_m e la forma

permanente è dovuta ai cosiddetti legami deboli. In genere sono poliuretani prodotti facendo reagire di isocianati con polioli che garantiscono percentuali di recupero tra l'80% e il 90%.

- *Classe IV* copolimeri a blocchi semicristallini reticolati fisicamente i quali presentano l'effetto memoria di forma sopra la T_m del segmento soft. Il mantenimento della forma è dovuto ai crosslink del segmento hard.

Le classi III e IV presentano caratteristiche meccaniche peggiori delle prime due classi e necessitano di due, tre cicli termo meccanici per arrivare a percentuali di recupero ottimali.

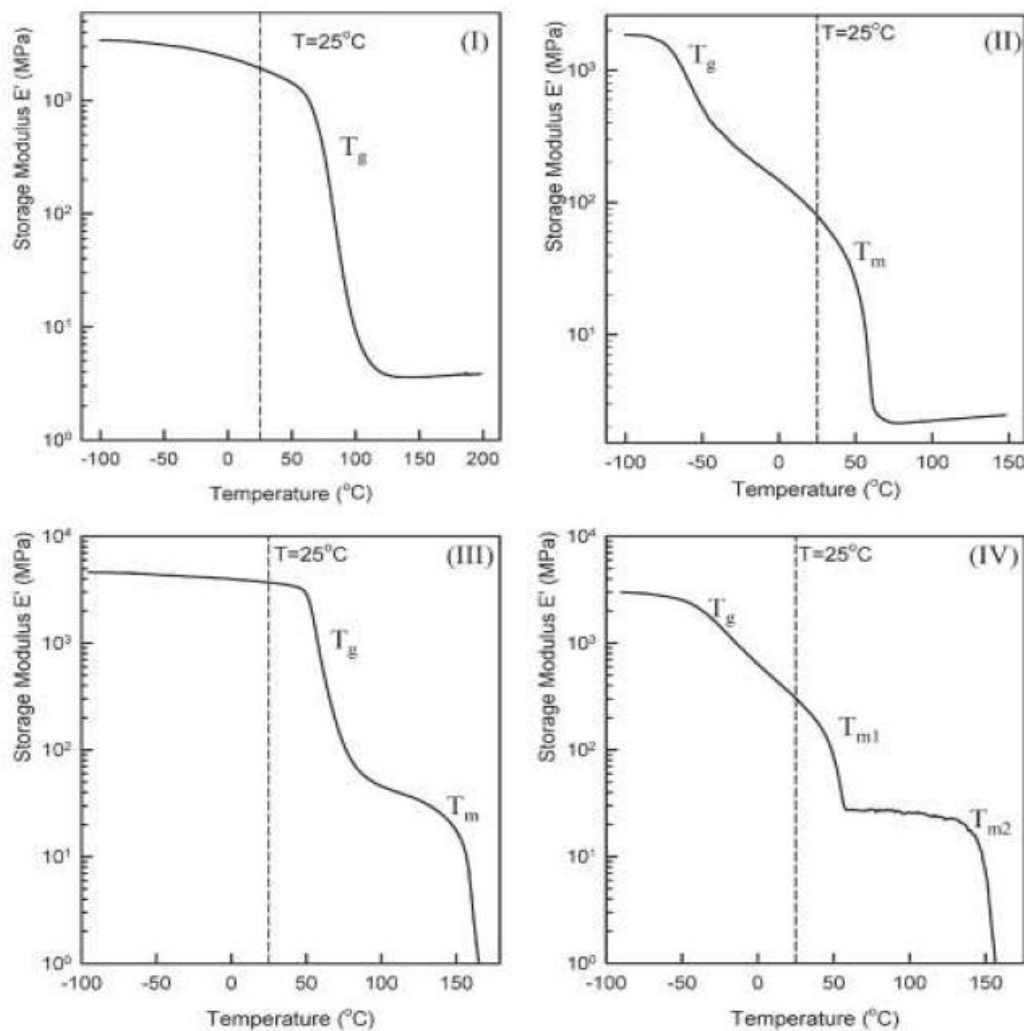


Figura 3.4 Storage Modulus per diverse tipologie di SMP

3.2 Effetto della memoria di forma

Ricavare un modello teorico in grado di descrivere in maniera appropriata il comportamento macroscopico di un polimero a memoria di forma, sia sopra che sotto alla T_g è assai difficoltoso. Attualmente vi sono diverse formulazioni che però non sono sempre supportate dalla realtà sperimentale.

Si possono suddividere in due categorie:

- Modello *frozen/active phase* (Gilormini & Diani, 2011) in cui le due fasi rappresentano zone del polimero sotto (frozen) e sopra (active) la temperatura di transizione vetrosa e si impiega un termine che rappresenta la deformazione accumulata (ε_s). Il vantaggio di questo modello è rappresentato dal fatto che i parametri sono facilmente ricavabili da prove macroscopiche; lo svantaggio è che il modello considera il polimero elastico e non tiene in considerazione i tempi di rilassamento delle catene polimeriche
- Modello a catene mobili che tiene conto del comportamento differente delle catene polimeriche in fase di riscaldamento o raffreddamento. E' un modello più complicato ma che meglio rappresenta la realtà fisica del fenomeno della memoria di forma.

3.2.1 Elasticità entropica

In questo capitolo si fornisce una giustificazione analitica che ha validità generale per descrivere il fenomeno dell'elasticità entropica. Non si ricaverà un modello ad hoc per il polimero impiegato ma si forniranno gli strumenti per avere una comprensione qualitativa del meccanismo della memoria di forma (D.Nettes, 2009). Per semplicità nella trattazione si assume che il polimero sia uniforme per quanto riguarda:

- Polimerizzazione
- Capacità di trasferire la deformazione
- Distribuzione di catene polimeriche

Allo stato amorfo le catene polimeriche hanno disposizione casuale e le conformazioni di catena possiedono tutte la medesima energia interna. La configurazione a "random coil" rappresenta lo stato di massima entropia (S) ed è per questo motivo la più probabile secondo l'equazione di Boltzmann (P.J.Flory, 1969):

$$S = k \ln Z_p$$

Dove Z_p è la funzione di partizione che rappresenta le possibili conformazioni ad una certa distanza mentre k è la costante di Boltzmann ($=1,38 \times 10^{23}$ J/K).

Consideriamo una catena polimerica nel piano cartesiano con un'estremità in (0,0,0) e una in (0,y,0), per calcolare l'entropia associata alla deformazione è necessario prima ricavare Z_p .

In generale la distribuzione di probabilità è data dalla funzione Gaussiana:

$$p(x, y, z) = \left(\frac{3}{2\pi R_0^2} \right)^{3/2} * \exp \left(-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2R_0^2} \right)$$

dove R_0 rappresenta lo scarto quadratico medio delle distanze tra le estremità delle catene polimeriche.

Nell'estremità (0,y,0) la funzione di partizione sarà proporzionale alla distribuzione Gaussiana e l'equazione dell'entropia nel punto voluto sarà:

$$S_p(y) = S_p(0) - \frac{3ky^2}{2R_0^2}$$

In cui compare l'entropia nel punto (0,0,0) e il contributo legato alla posizione.

Esprimiamo la distanza tra le estremità di una catena i-esima con il vettore:

$$r'_i = \begin{pmatrix} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{pmatrix}$$

L'entropia allo stato indeformato sarà:

$$S'_i = S_p(0) - \frac{3kr_i'^2}{2R_0^2}$$

L'entropia complessiva di un volume V indeformato, con densità di catene c_p è:

$$\begin{aligned} S' &= \sum_i S'_i = Vc_p \iiint S_p(x', y', z') p(x', y', z') dx' dy' dz' = \\ &= Vc_p \iiint \frac{3}{2\pi R_0^2} \left(S_p(0) - \frac{3k}{2R_0^2} (x'^2 + y'^2 + z'^2) \right) \exp \left(-\frac{3}{2R_0^2} (x'^2 + y'^2 + z'^2) \right) dx' dy' dz' \\ &= Vc_p \left(S_p(0) - \frac{3k}{2} \right) \end{aligned}$$

Applicando una deformazione il vettore distanza varierà e si avrà il nuovo vettore:

$$r_i = \begin{pmatrix} x_i = \lambda_1 x'_i \\ y_i = \lambda_2 y'_i \\ z_i = \lambda_3 z'_i \end{pmatrix}$$

Dove $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ sono i rapporti di allungamento nelle tre direzioni definiti come:

$$\lambda_i = \frac{L_i - \Delta L_i}{L_i}$$

Per quanto riguarda il valore dei rapporti:

- $\lambda_i > 1$ nel caso di estensione delle catene
- $\lambda_i < 1$ nel caso di compressione delle catene

L'entropia allo stato *deformato* ha un'espressione molto simile ma include i rapporti di allungamento:

$$S = V c_p \iiint \left(\frac{3}{2\pi R_0^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(S_p(0) - \frac{3k}{2R_0^2} (\lambda_1^2 x'^2 + \lambda_2^2 y'^2 + \lambda_3^2 z'^2) \right) \exp \left(-\frac{3}{2R_0^2} (x'^2 + y'^2 + z'^2) \right) dx' dy' dz' = V c_p \left(S_p(0) - \frac{1}{2} k (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right)$$

Dalla differenza tra le entropie negli stati indeformato e deformato si ottiene:

$$\Delta S = S - S' = -V c_p \frac{1}{2} k (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

Si osserva che il valore tra parentesi può essere solamente positivo, ciò significa che nel caso di un allungamento delle catene polimeriche l'entropia è negativa. Con la deformazione quindi si fa calare complessivamente l'entropia poiché le catene tendono a disaggregarsi e a raggiungere una condizione più ordinata. Questa condizione è però imposta dall'esterno e non è uno stato termodinamicamente favorevole: il polimero cercherà di recuperare l'entropia persa tornando alla condizione iniziale. Tuttavia per alcuni polimeri è possibile "congelare" lo stato deformato e fermare momentaneamente il ritorno alla condizione in deformata.

3.2.2 Attivazione termica della memoria di forma

Le considerazioni finora fatte sono applicabili senza distinzione a gran parte dei polimeri, in questo paragrafo si mette in rilievo l'effetto della temperatura sull'elasticità entropica dei polimeri a memoria di forma. E' proprio grazie a questa forte dipendenza dalla temperatura che gli SMP si distinguono dalle tipologie di polimero più comuni.

Una volta deformato un elastomero e rimossa la sollecitazione, esso sarà soggetto una forza di richiamo (F) proporzionale alla variazione di entropia associata alla deformazione. Tale forza tenderà a riportarlo allo stato di entropia maggiore secondo la relazione:

$$F = -T \left. \frac{\partial S}{\partial l} \right|_{T,V}$$

Il lavoro svolto da tale forza si può esprimere in termini differenziali nel primo principio della termodinamica (trascurando le variazioni di volume):

$$dU = dQ - dW$$

$$dU = dQ + Fdl$$

Dove dU è l'energia interna, dQ è il calore assorbito dal sistema, dl è lo spostamento associato alla forza di trazione F .

Sfruttando poi il secondo principio della termodinamica (la deformazione degli elastomeri è ragionevolmente ritenuto un processo reversibile) si esprime il primo principio in funzione della variazione di entropia del sistema dS :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dU = TdS + Fdl$$

Da cui si ricava l'espressione della forza di richiamo elastico come combinazione di una componente interna e di una entropica:

$$F = \left. \frac{dU}{dl} \right|_T - T \left. \frac{dS}{dl} \right|_T$$

Sulla base di queste considerazioni si definiscono quindi:

- *Solidi ad elasticità entalpica* in cui l'entropia resta pressoché invariata e provoca spostamenti di piccola entità degli atomi dalla loro posizione di equilibrio
- *Solidi ad elasticità entropica* come gli SMP

Negli elastomeri il contributo dell'entropia è preponderante, per cui più le catene polimeriche si allungano più l'entropia cala. Se la deformazione avviene senza scambio di calore non vi saranno variazioni di entalpia, l'energia libera di Gibbs associata all'allungamento sarà:

$$\Delta G_{all} = \Delta H_{all} - T\Delta S_{all} \approx -T\Delta S_{all}$$

Poiché il livello entropico dopo la deformazione è minore rispetto a quello iniziale, ΔS_{all} ha valore negativo per cui l'allungamento provoca un aumento dell'energia libera dell'elastomero.

La forza di richiamo sarà quindi:

$$F = \left. \frac{dG}{dl} \right|_{p,T} = -T \left. \frac{dS}{dl} \right|_{p,T}$$

Risulta quindi che la forza di richiamo dipende direttamente dall'entità della deformazione imposta (dS) e dal valore della temperatura. Se ad esempio si impone una grande deformazione e si ha un grande valore della temperatura allora la forza di richiamo sarà molto elevata.

3.2.3 Ciclo termomeccanico per SMP

E' possibile "progettare" la deformazione di uno SMP tramite quello che si definisce ciclo termomeccanico:

1. Ad una temperatura superiore a T_g il polimero si trova in fase gommosa con un valore della rigidità molto basso, dovuto alla possibilità di movimento ed allungamento delle catene polimeriche del segmento di switch. In tali condizioni è possibile ottenere grandi deformazioni applicando sforzi di piccola entità.
2. Un raffreddamento al di sotto di T_g blocca il movimento delle catene molecolari portando alla cosiddetta condizione "frozen", in cui il polimero manifesta un comportamento rigido con un valore maggiore del coefficiente di rigidità (definito Storage Modulus), pur mantenendo la forma ottenuta con la precedente deformazione.

3. La forma temporanea viene scaricata dalle tensioni accumulate in fase di predeformazione
4. La condizione “frozen” viene meno una volta che il SMP viene riscaldato nuovamente sopra la T_g , per cui i segmenti di switch tendono a tornare alla conformazione iniziale in quanto a maggiore livello di entropia. Il polimero riacquista così la forma iniziale.

Quindi, in accordo con la teoria di Flory, la forza primaria che muove l'effetto a memoria di forma sono i bassi livelli di entropia creati durante la fase di deformazione (*entropy driven process*) e successivamente fissati a temperatura inferiore a T_g .

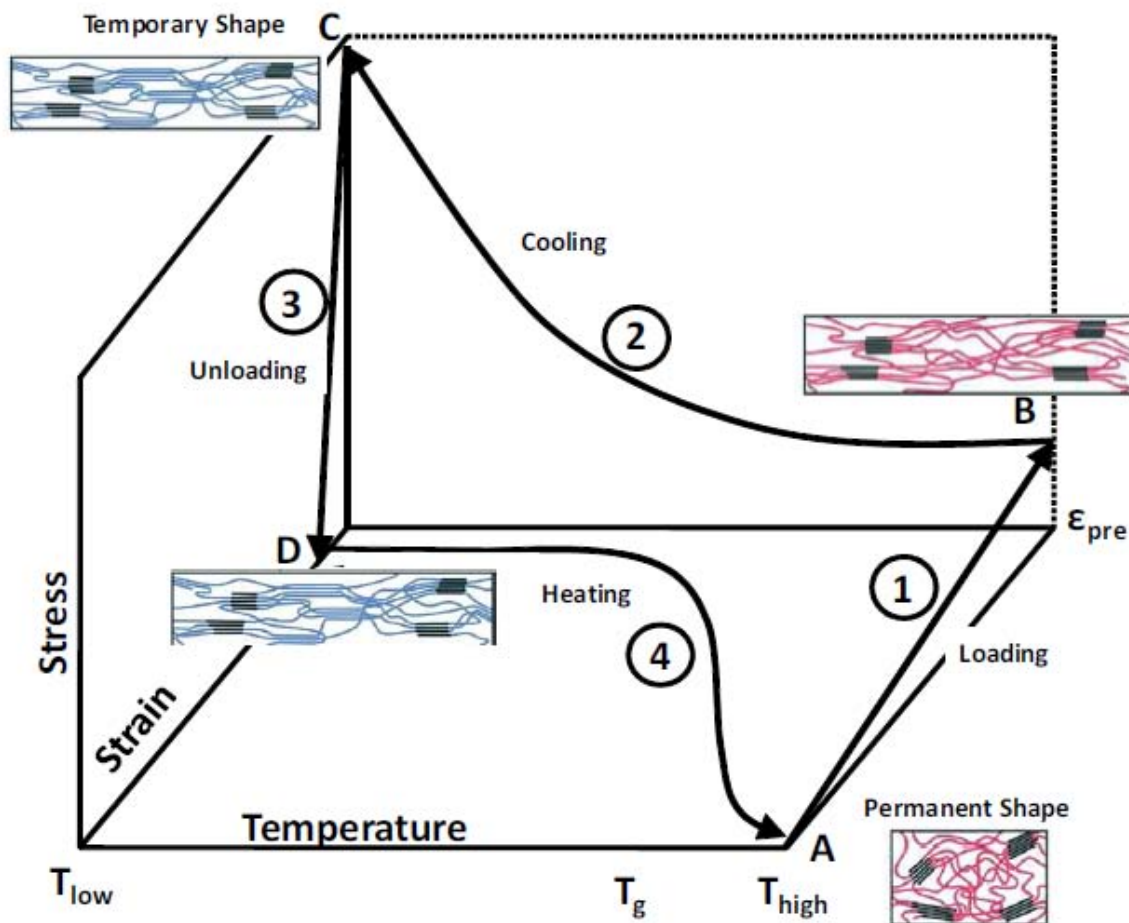


Figura 3.9 Ciclo Termomeccanico

3.3 Tipologia di SMP impiegato

Per gli scopi della tesi è stato prodotto uno SMP a base di poliuretano termoplastico in cui si è aggiunto del carbon black per rendere il polimero elettricamente conduttivo. In tal modo è possibile impiegare il riscaldamento per effetto Joule per sfruttare le caratteristiche di morphing del poliuretano.

3.3.1 Poliuretani (TPU)

I poliuretani sono una famiglia di copolimeri multifase caratterizzati dalla presenza di legami uretanici -NH-(CO)-O- .

Sono *polimeri termoplastici* ottenuti dalla reazione tra:

- un poliolo o un diolo a catena lunga
- un chain extender o un diolo a catena corta
- un diisocianato

Il poliolo costituisce il cosiddetto *“soft block”* (*o blocco di switch*) che è responsabile del comportamento elastomerico; mentre il chain extender e l'isocianato formano l'*“hard block”* che conferisce al polimero le caratteristiche di resistenza meccanica.

Alla miscela base vengono inoltre aggiunte sostanze specifiche per conferire le caratteristiche volute al materiale, come ad esempio: tensioattivi che abbassano la tensione superficiale e favoriscono la formazione di schiuma (per ottenere poliuretani espansi), ritardanti di fiamma o filler conduttivi.

La reazione chimica per la sintesi dei poliuretani è stata scoperta in Germania tra la Prima e la Seconda guerra mondiale dagli scienziati Otto Bayer e Rinke. Successivamente lo sviluppo dei processi industriali per la produzione dei poliuretani è stato portato avanti dalla Du Pont, la quale nel 1956 ha messo in commercio il primo poliuretano.

Si suddividono in base alla consistenza:

- *Poliuretani espansi flessibili* impiegati per produrre materassi e imbottiture per arredamento e automobili. Sono prodotti per colata o stampaggio.
- *Poliuretani espansi rigidi* impiegati soprattutto per la produzione di lastre di materiale termoisolante e pannelli sandwich per l'edilizia e per sistemi di scambio termico (frigoriferi, scambiatori, ecc.). Possono essere impiegati anche per l'isolamento acustico e nella modelliera industriale.

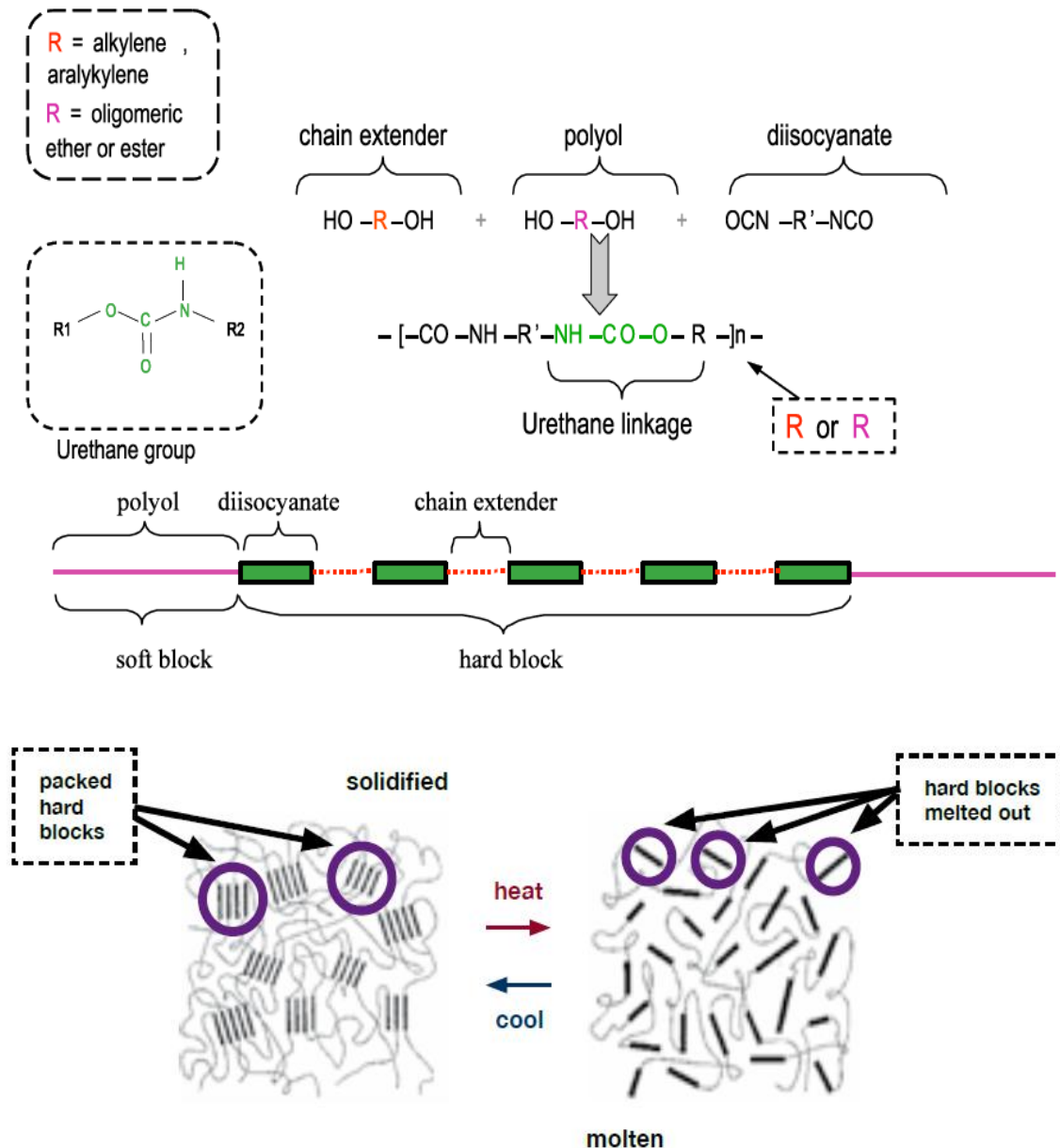


Fig.3.10 Struttura chimica TPU e termodinamica dei blocchi

- *Poliuretani rigidi compatti* utilizzati per produrre piccole serie di componenti di grandi dimensioni (massa maggiore di 0,5 kg). Costano più dei comuni polimeri termoplastici ma le attrezzature per la produzione sono meno costose.
- *Poliuretani elastici compatti* impiegati per produrre elastici, guarnizioni, giocattoli, articoli medicali, imballaggi, vernici. Vengono poi impiegati in presenza di sostanze specifiche per costituire *polimeri a memoria di forma* (SMP). Di questa famiglia fanno parte tre tipi di poliuretano:
 - Poliestere

- Poliethere
- Policaprolactone

Per la produzione delle piastrelle polimeriche è stato impiegata come matrice un poliuretano elastico compatto con temperatura di transizione vetrosa pari a 25°C (prodotto da O.R.V.), al quale è stato aggiunto in fase di miscelazione del carbon black (nerofumo) per rendere il polimero conduttivo.

3.3.2 Carbon black

Il carbon black (o nerofumo) è un materiale prodotto dalla combustione incompleta di derivati pesanti del petrolio. E' una forma di carbonio paracristallino che presenta un elevato rapporto superficie volume.

E' impiegato principalmente come:

- *Filler rinforzante* per prodotti gommosi (ruote di automobile) in grado di alzare la resistenza meccanica e termica del polimero.
- *Colorante nero* per prodotti in plastica (a base di polipropilene), vernici e inchiostri.
- *Conduttore elettrico* in plastiche, elastomeri, films, adesivi e vernici.

La *International Agency for Research on Cancer (IARC)* ha classificato il carbon black come possibilmente cancerogeno (gruppo 2B) per gli esseri umani e che l'esposizione per periodi brevi ad alte concentrazioni della sostanza può provocare infiammazioni alle vie respiratorie superiori.



Fig.3.11 Poliuretano termoplastico in granuli e Carbon Black

3.4 SMP con aggiunta di filler conduttivi

E' pratica comune aggiungere ai polimeri dei composti in grado di migliorarne le proprietà meccaniche, termiche o elettriche. Nelle prove sperimentali è stato impiegato un poliuretano con aggiunta di carbon black, per cui ci si soffermerà soprattutto sull'influenza di quest'ultimo sulle proprietà fisiche del polimero.

3.4.1 Conducibilità elettrica

In generale i polimeri risultano essere degli isolanti elettrici, per renderli conduttivi si impiegano i derivati del carbonio o metalli:

- Grafite
- Carbon Black (nerofumo)
- Fibra di carbonio
- Multi Walled Nanotube (MWNT)
- Particelle ferromagnetiche di Nickel-Zinco-Ferrite

Lo scopo di queste aggiunte è quello di coprire i gap all'interno della struttura chimica del polimero e creare dei percorsi elettricamente conduttivi (*percolazione*) in un ambiente altrimenti isolante. E' possibile in questo modo attivare termicamente l'effetto a memoria di forma sfruttando il riscaldamento prodotto per effetto Joule. In questo modo è possibile rinunciare a riscaldatori esterni che risultano essere costosi ed ingombranti in particolare in ambiente spaziale.

La conducibilità elettrica dipende dalla concentrazione di filler conduttivi presenti all'interno del polimero e non ha un andamento di tipo lineare. Per piccoli valori di caricamento il composito si comporta da isolante ma, una volta superata la *soglia di percolazione*, si ha un crollo della resistività dovuto alla creazione di percorsi preferenziali per la corrente.

Come illustrato in *Fig. 3.12* oltre il 15% di concentrazione e fino al 30% un poliuretano diventa conduttivo; non ha senso aumentare ulteriormente la concentrazione di CB poiché la resistività non cala in maniera sensibile.

Si osserva che la soglia di percolazione dipende da molti fattori tra cui le caratteristiche fisico-chimiche del filler, la concentrazione e la metodologia di produzione del composito. Ad esempio per i poliuretani termoplastici la resistività

volumetrica vale in genere $10^{12} \Omega\text{cm}$ (isolante); con l'aggiunta di carbon black o nano tubi in carbonio si arriva a valori di poche decine di Ωcm .

La conducibilità elettrica è influenzata inoltre da alcuni fattori esterni (D.Nettes, 2009) quali:

- Temperatura (al crescere della stessa aumenta la resistenza poichè i *soft segments* tendono a fondere o a perdere la loro cristallinità interrompendo di fatto le catene)
- Deformazione (al crescere della stessa aumenta la resistenza per via della rottura o stiramento delle catene conduttive, ma dipende molto dalla concentrazione)

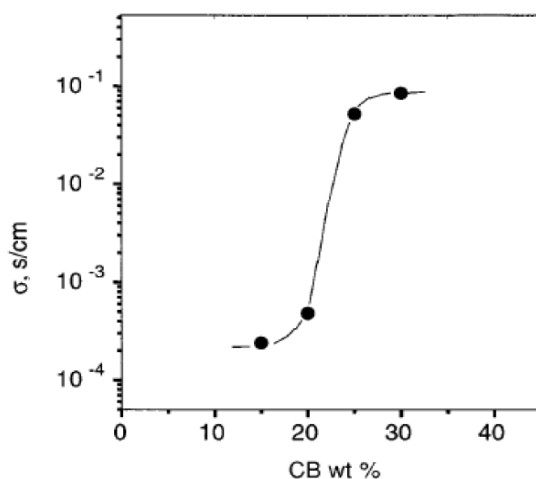


Fig. 3.12 Conducibilità elettrica per TPU + CB

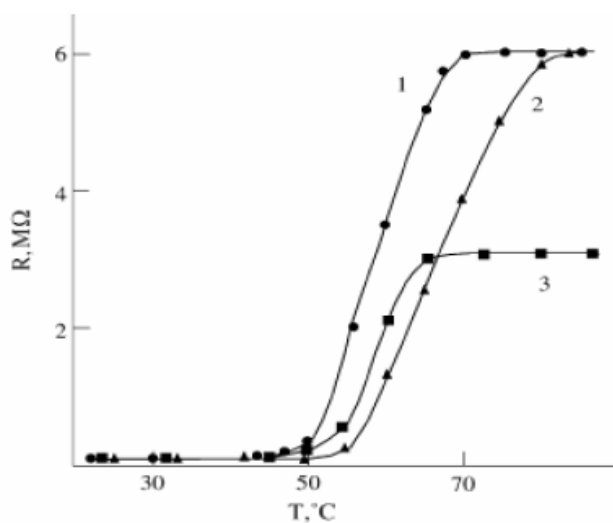


Fig.3.13 Variazione della resistenza con temperatura, concentrazione, deformazione per resina epossidica (EP) con grafite termoespansa (TEG). Curva 1: TEG 6% e deformazione 20%. Curva 2: TEG 6% e deformazione 40%. Curva 3: TEG 10% e deformazione 25%.

Come illustrato in *Fig.3.12*, la resistenza cala all'aumentare innanzitutto della concentrazione di filler e al crescere della concentrazione diminuisce la capacità di deformazione del polimero. Al crescere delle deformazione la resistenza a temperatura costante è più bassa.

3.4.2 Proprietà meccaniche

L'aggiunta di filler conduttivi influenza la struttura chimica del polimero e comporta di conseguenza lo spostamento della T_g di qualche grado $^{\circ}\text{C}$ e una variazione della cristallinità dei *soft segments*. Tuttavia queste variazioni non influiscono sensibilmente sulla memoria di forma poiché un percentuale di cristallinità attorno al 50% è più che sufficiente.

Inserendo un materiale più rigido aumenterà il modulo elastico del composito e si prevede oltre che una variazione della percentuale di recupero totale R_r anche una diminuzione della velocità di recupero della forma. La velocità si esprime con la formula empirica:

$$V_r = \frac{0,8R_r\varepsilon_u}{T_{90} - T_{10}} \frac{dT}{dt}$$

Dove T_{90} e T_{10} sono le temperature corrispondenti al 10% e al 90% di R_r .

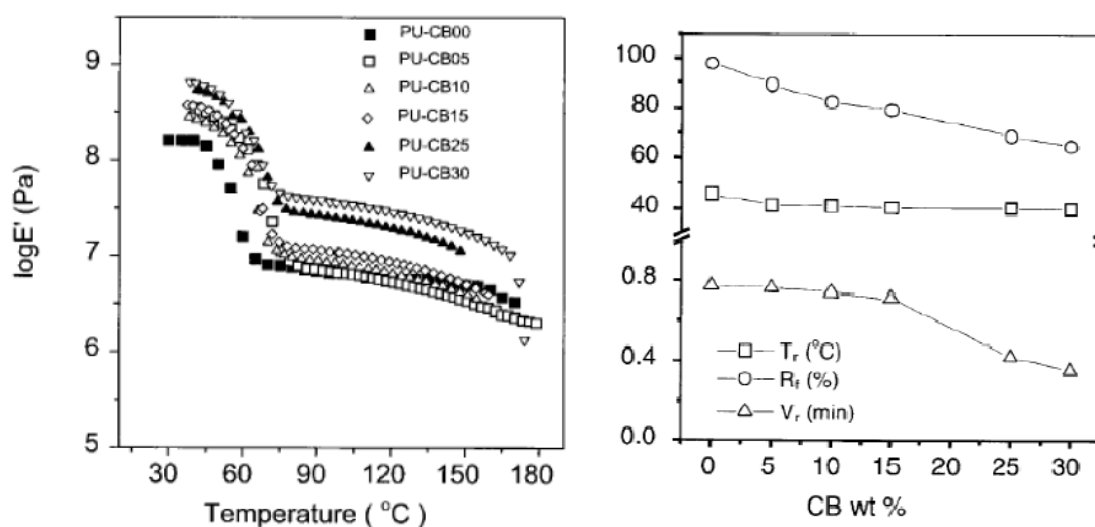


Fig.3.14 Variazione delle proprietà meccaniche al variare della concentrazione di CB

3.4.3 Proprietà termiche

Poiché il CB presenta valori del calore specifico inferiori a quelli del poliuretano ci si aspetterà che il calore specifico complessivo cali. In prima approssimazione è possibile calcolare il valore del calore specifico del composito applicando la seguente equazione:

$$c_p = c_{p,CB}w_{CB} + c_{p,TPU}(1 - w_{CB})$$

Dove sono presenti i calori specifici di poliuretano e nerofumo e w_{CB} rappresenta la frazione di massa del CB rispetto al TPU.

Anche se non si tratta di un poliuretano ma di un elastomero generico, si riporta in *Fig 3.15* l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura per differenti frazioni di CB presente (Nah, Park, Cho, & Chang, 1999). Si osserva che come previsto il calore specifico cala all'aumentare della concentrazione di filler. E si aggiunge un grafico che confronta i valori dell'equazione sopra con i valori sperimentali misurati per una gomma naturale caricata con CB.

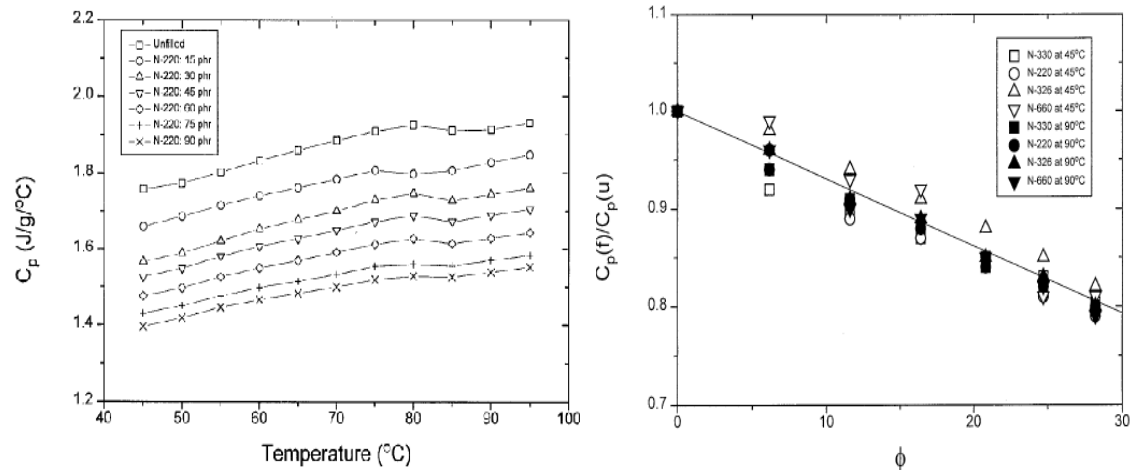


Figura 3.15 Calore specifico in funzione della temperatura per diverse concentrazioni di CB

Per quanto riguarda la conducibilità termica, si ha che l'aggiunta di CB migliora la capacità del polimero di condurre il calore.

3.4.4 SMP con CNT

Negli ultimi anni la sperimentazione si è orientata verso l'impiego di nanotubi in carbonio (CNT) piuttosto che quello di carbon black grazie alle migliori caratteristiche meccaniche dei primi. Essi sono in grado di fornire le medesime prestazioni del nerofumo garantendo però una concentrazione in massa nettamente inferiore. Grazie alla natura isotropa e alla forte tendenza all'allineamento dei nanotubi si ottiene un termoplastico rinforzato con elevato modulo elastico e ottima capacità di condurre l'elettricità e il calore. Inoltre diminuendo la percentuale di filler presente nel polimero l'effetto a memoria di forma sarà più "naturale".

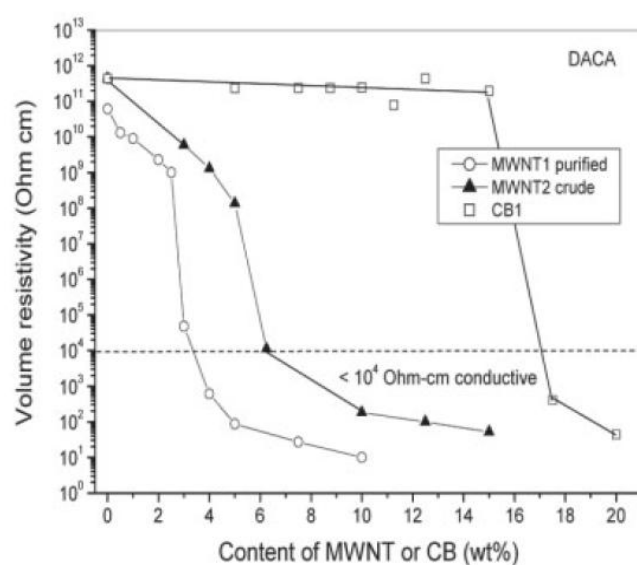


Figura 3.16 Confronto resistività volumetrica tra TPU+CB e TPU+MWNT (MicroWalled Carbon Nanotube)

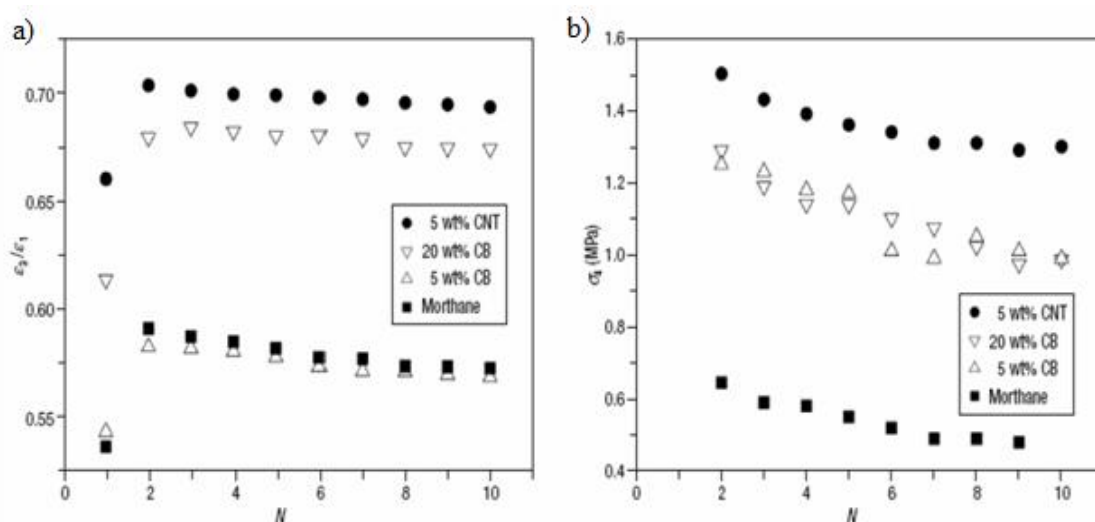


Fig.3.17 Confronto tra stabilità di deformazione (c) e stress manifestato in seguito ad attuazione per TPU+CB e TPU+CNT

3.5 Produzione e caratterizzazione SMP in laboratorio

Al fine di testarne la resistenza elettrica in laboratorio, sono state realizzate 4 piastrelle contenenti differenti percentuali di carbon black. Rispettivamente:

- Poliuretano puro
- Poliuretano con aggiunta del 5% in massa di carbon black
- Poliuretano con aggiunta del 10% in massa di carbon black
- Poliuretano con aggiunta del 20% in massa di carbon black

La produzione delle piastrelle è avvenuta in 5 fasi:

1. Produzione miscela polimerica con l'impiego di un plastografo Brabender
2. Sminuzzatura miscela
3. Essiccazione in stufa per 4h a 80°C
4. Formatura in pressa a compressione
5. Produzione film polimerico per test elettrici
6. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)
7. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

3.5.1 Plastografo Brabender

Il plastografo Brabender (figura) è un reometro di coppia, per scopi applicativi, di simulazione o ricerche di laboratorio. Fornisce indicazioni sui tempi di lavorazione e sugli sforzi sopportabili dal materiale senza degradare. Consente inoltre di miscelare piccole quantità in una fase di messa a punto del materiale senza ricorrere a macchinari di dimensioni maggiori come gli estrusori. Lavorando con quantità di materiale di circa 50 grammi è l'unità ideale per i test atti alla misurazione delle proprietà reologiche e alla raccolta di dati da utilizzare successivamente in macchinari più complessi.

E' dotato di un motore da 3 kW, un misuratore di coppia, fino a 150 Nm, e un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150 rpm. La temperatura del fuso è controllabile e monitorata da una termocoppia situata all'interno della camera di mescolamento. I materiali di partenza vengono immessi attraverso una tramoggia nella camera, dove vengono riscaldati e subiscono l'applicazione di sforzi di taglio tra due viti controrotanti, rotanti a velocità diverse. Tramite un software

dedicato è possibile ottenere grafici rappresentanti le grandezze caratteristiche del processo come la coppia torcente e la temperatura in funzione della temperatura.

L'andamento del grafico in *Fig.3.18* può essere analizzato dividendo lo stesso in tre parti:

- inizialmente vengono rilevati valori elevati del momento torcente, dovuti agli sforzi di taglio applicati al materiale a temperatura relativamente bassa.
- successivamente, vi è un innalzamento della temperatura in base alle specifiche di processo e all'attrito interno. Si osserva che, a seguito dell'aumento della temperatura, la coppia applicata diminuisce a causa del calo della viscosità del polimero.
- il processo è della durata di 10 minuti per cui è possibile osservare l'azzeramento della coppia e la diminuzione della temperatura

3.5.2 Stampaggio per compressione

La pressa è costituita da due piatti termostatati uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema oleo-pneumatico con cui è possibile applicare pressioni fino a 200 bar. E' presente anche un sistema di raffreddamento misto aria-acqua dei piatti. Tra il polimero e i piatti della pressa sono stati inseriti dei fogli di Teflon per evitare l'incollaggio. All'interno dei piatti della pressa si pongono delle piastre metalliche sagomate con il profilo voluto del provino. La coazione di temperatura e pressione porterà il polimero che si pone tra queste piastre metalliche a riempire lo stampo sagomato.

Riscaldamento, raffreddamento e pressioni sono completamente controllabili dal pannello di controllo della pressa, che permette anche di impostare un programma di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente.

Il programma di stampaggio impiegato prevede 3 fasi:

1. *Fusione* a 210 °C e 0 bar per 180 secondi
2. *Compressione* a 210 °C e 40 bar per 210 secondi
3. *Raffreddamento* a 40°C e 40 bar per 800 secondi

Si sono così ottenute 4 piastrelle con differente composizione di carbon black. Le prime due piastrelle presentano una superficie irregolare a causa dell'impiego di un foglio di Teflon eccessivamente spesso in fase di stampaggio. Grazie all'impiego di

una differente tipologia di Teflon le ultime due piastrelle presentano una superficie molto più uniforme.

Sono inoltre stati prodotti dei film polimerici che vengono impiegati per misurare la resistività elettrica dei vari blend polimerici e successivamente testare le caratteristiche di morphing locale dello SMP.

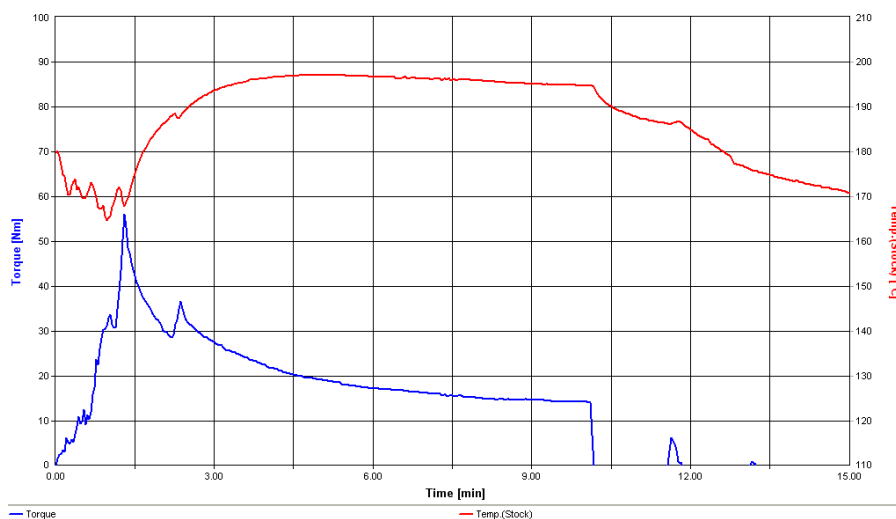


Fig.3.18 Grafico Coppia(blu) e Temperatura (rosso) in funzione del Tempo per miscela con 5% CB



Fig.3.19 Plastografo Barebender (prime due immagini) e pressa a compressione P200P

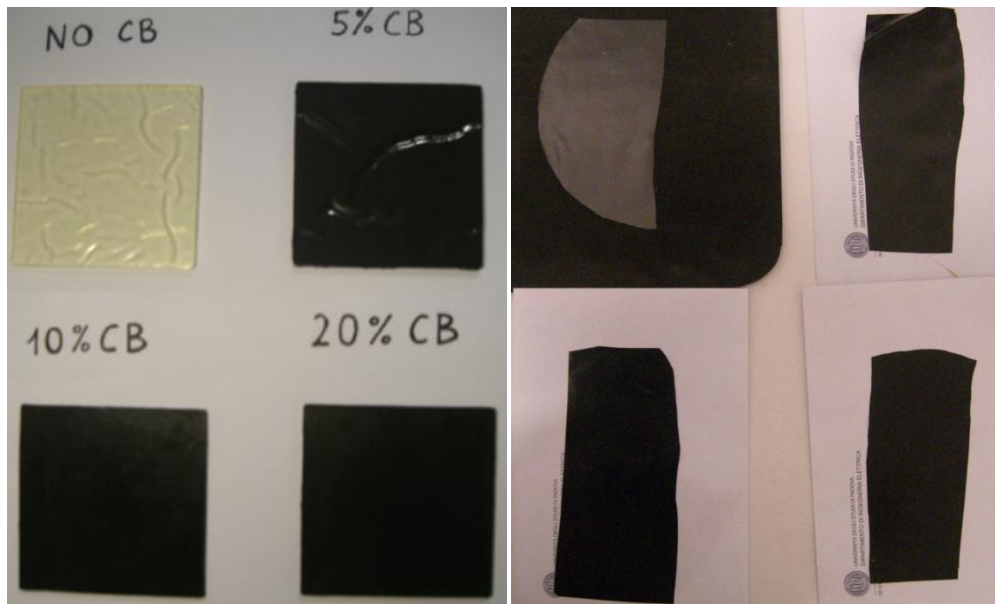


Fig.3.20 Piastrelle e film polimerici

Le prove specificate nei paragrafi seguenti (DMA e DSC) non sono state svolte direttamente dal laureando ma dal personale del dipartimento di Processi Chimici per l'Ingegneria.

3.5.3 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

Per descrivere il comportamento viscoelastico dei polimeri si impiega la DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Si misura la deformazione di un materiale in seguito all'applicazione di uno stress sinusoidale per poter quantificare il modulo complesso del materiale. Attraverso la variazione della frequenza dello stress e attraverso la variazione della temperatura del provino, è possibile individuare la temperatura di transizione vetrosa.

Per un solido elastico lo stress e la deformazione sono in fase, mentre per un fluido viscoso si ha un ritardo di fase della deformazione rispetto alla tensione di 90° : un polimero possiede caratteristiche intermedie.

Le espressioni per lo stress e la deformazione sono:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

in cui ω è la frequenza della deformazione, t è il tempo e δ è il ritardo di fase.

Si definiscono così i tre parametri che vanno a definire le curve caratteristiche per un polimero:

- *Storage modulus*: $E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$ il quale rappresenta l'energia elastica immagazzinata
- *Loss modulus*: $E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$ che misura l'energia dissipata in calore e rappresenta la porzione viscosa
- $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ che esprime il ritardo di fase

Il modulo complesso vale quindi:

$$E^* = E' + iE''$$

Si ha che in prossimità della temperatura di transizione vetrosa lo *storage modulus* decresce nettamente mentre il *loss modulus* raggiunge il suo massimo; per questo motivo la DMA viene impiegata per individuare la T_g . Ciò significa che al crescere delle temperatura il comportamento meccanico è maggiormente viscoso e meno elastico.

In genere un macchinario per la DMA *Fig.3.21* è costituito da:

- un sensore di deformazione (ad esempio un LVDT)
- un riscaldatore per far variare la temperatura
- un motore lineare per generare il carico
- una sistema guida e un albero per applicare in carico in maniera equilibrata

Vi sono due tipologie principali di analizzatori:

- a *risonanza forzata* i quali inducono il provino ad oscillare ad una certa frequenza e possono far variare la temperatura
- a *risonanza libera* i quali misurano le oscillazioni libere dello smorzamento del provino

E' possibile operare in controllo delle tensioni o controllo degli spostamenti; i risultati saranno simili fintanto che il polimero ha comportamento lineare. Si ottiene una descrizione del comportamento meccanico generale più accurata in controllo dello stress perché le gomme tendono a resistere meglio ad un carico.

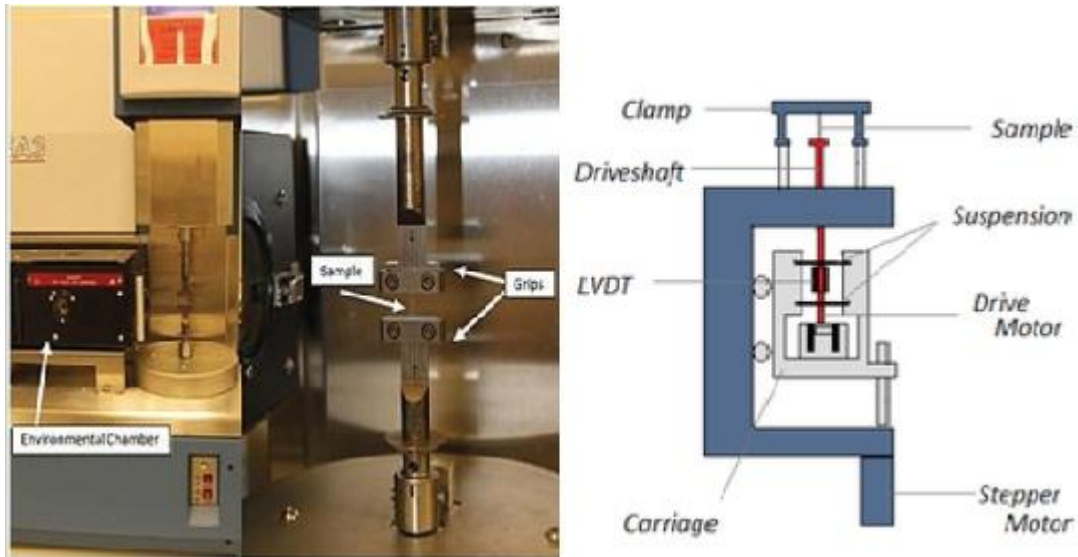


Fig.3.21 Macchinario per la DMA

Le prove svolte con un macchinario per la DMA sono di tre tipi:

- variazione della temperatura
- variazione della frequenza
- test dinamico tensione-deformazione

Per gli scopi di questa tesi è fondamentale caratterizzare il comportamento del polimero al variare della temperatura per cui si impiegheranno i risultati della prima tipologia di test. Il test viene condotto a frequenza costante mentre la temperatura viene fatta variare. Nella zona della transizione vetrosa si avrà un picco della curva $\tan\delta$, spesso però nei polimeri semicristallini si presentano più picchi dovuti alle differenti temperature di transizione della parte amorfa e di quella cristallina.

Per le simulazioni teoriche si sono presi in considerazione poliuretani con diverse temperature di transizione vetrosa e per alcuni di essi si riportano le curve DMA.

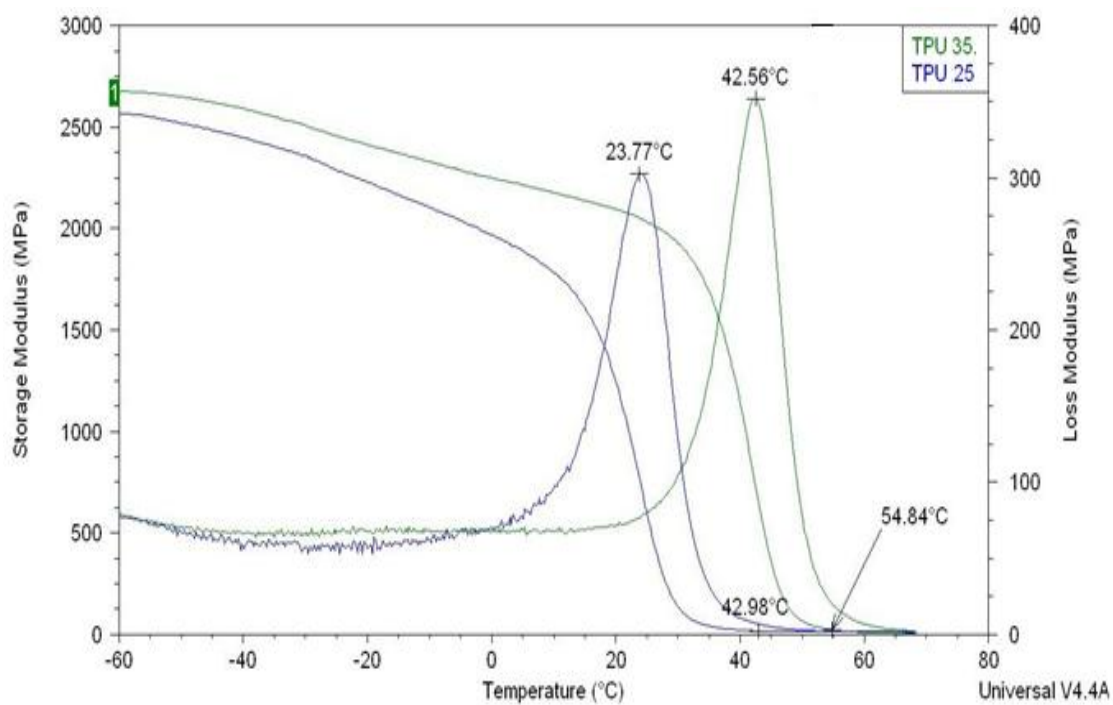


Fig.3.22 Confronto tra TPU 25°C e TPU 35°C in cui si riportano lo storage modulus e il loss modulus

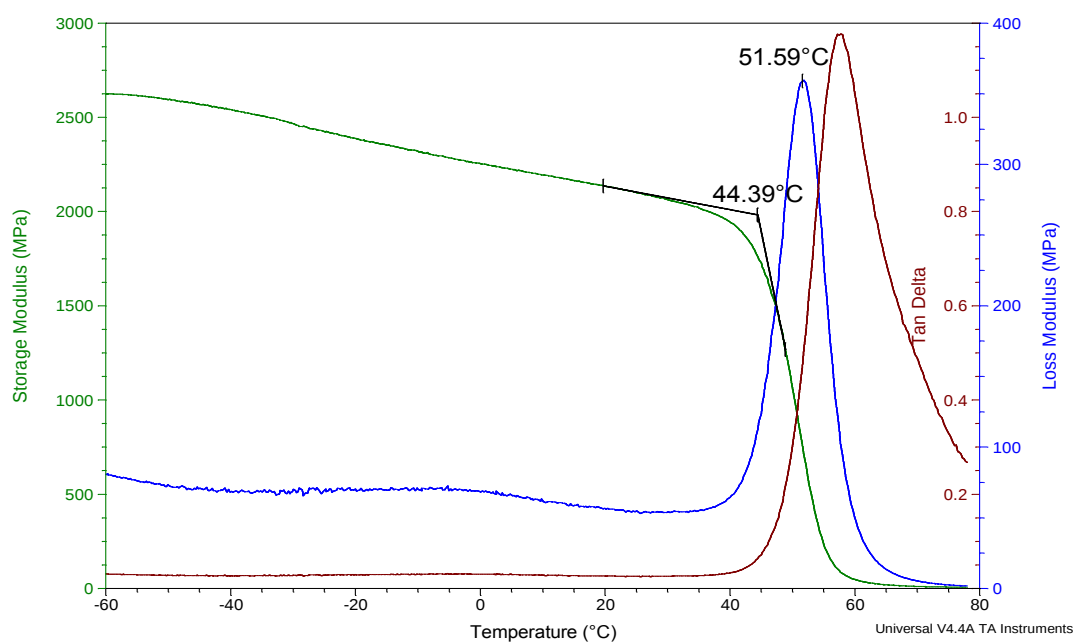


Fig.3.23 Curva DMA per TPU con T_g 45°C

Si è scelto di condurre le prove sperimentali solamente sul poliuretano con T_g di 25°C perché presenta una temperatura raggiungibile con minore impiego di potenza e per questioni di disponibilità di materiale.

3.5.4 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) è una tecnica termoanalitica che misura la quantità di calore necessaria a far crescere la temperatura del polimero e la confronta con quella di un materiale di cui è ben nota la capacità termica. La temperatura viene in genere fatta crescere in maniera lineare sia per il provino che per il riferimento. Grazie a questa procedura è possibile individuare le transizioni di fase del provino analizzato che in genere richiedono maggiore (reazione endotermica) o minore (reazione esotermica) quantità di calore per incrementare la temperatura. La transizione vetrosa si individua in *Fig.3.23* in prossimità del brusco calo della capacità termica del polimero.

I risultati dell'analisi DSC sono riportati in *Fig.3.23*: si può notare come l'aggiunta del 20% di carbon black nel TPU sposti la temperatura di transizione vetrosa a 10°C.

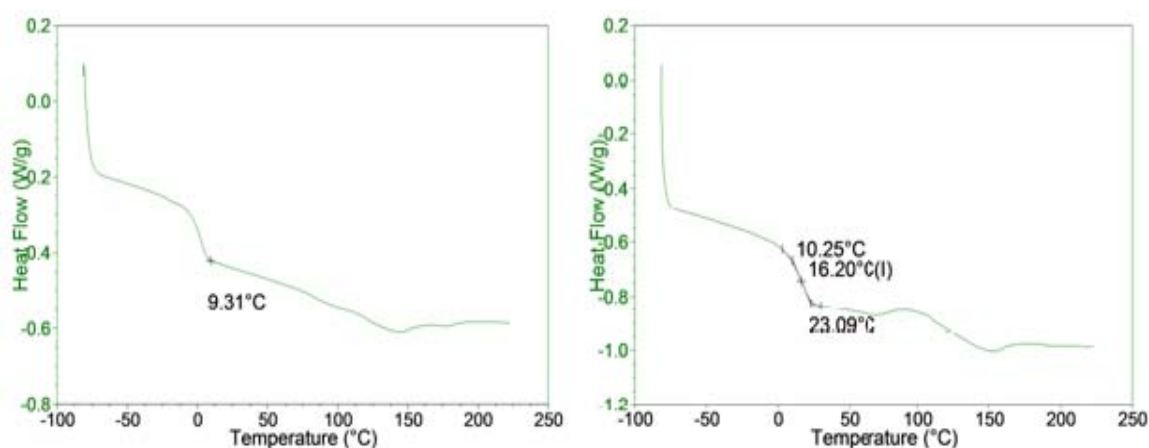


Fig.3.24DSC di TPU e TPU+20%CB

3.6 Valori impiegati per le simulazioni teoriche

Per le simulazioni teoriche svolte nei prossimi capitoli si impiegheranno i valori espressi nella seguente tabella.

Polimero	Densità[kg/m ³]	Volume [cm ³]	c_p [J/kgK]	ρ [Ω cm]
TPU	1240	49	1514	1.6e14
TPU+5%CB	1225	50	1474	3.4e14
TPU+10%CB	1220	51	1433	1.6e14
TPU+20%CB	1205	50	1353	420

4. Test termoelettrici

Con questi test si è misurata la capacità di condurre corrente dei polimeri con differenti concentrazioni di carbon black. Si è verificata la possibilità di sfruttare l'effetto Joule per attivare la memoria di forma dello SMP e si è quantificata la potenza elettrica spesa. Inoltre si sono impiegati i risultati ottenuti per validare il modello termico numerico introdotto nel *capitolo 2*.

4.1 Teoria effetti termoelettrici

La piastrina contenente una concentrazione di carbon black pari al 20% risulta essere elettricamente conduttiva; è quindi possibile sfruttare il calore prodotto per effetto Joule per attivare l'effetto a memoria di forma del poliuretano.

Si introducono alcuni concetti relativi agli effetti termoelettrici che si manifestano nei conduttori (*Francesconi A., Lezioni di Impianti e Sistemi Aerospaziali 1,2010*). Essi da un lato favoriscono il riscaldamento del polimero e l'attuazione della memoria di forma (effetto *Joule*), dall'altro introducono delle perdite di potenza elettrica e di calore che rendono meno efficiente il circuito sperimentale (effetto *Peltier, Thomson*).

4.1.1 Effetto Joule

Il passaggio di corrente elettrica in un conduttore di resistività finita provoca una dissipazione di potenza. La potenza dissipata tra due superfici equipotenziali a distanza infinitesima dl , con un campo elettrico conservativo si esprime come:

$$dP = dVdI$$

Se si individua un tubo di flusso per il vettore *densità di corrente elettrica* (J) e quindi anche per il campo elettrico (E) e si sostituisce:

$$dP = Edl JdS = EJd\tau = \rho J^2 d\tau$$

La potenza dissipata per unità di volume è:

$$p' = \frac{dP}{d\tau} = EJ = \rho J^2$$

Tale relazione rappresenta la *legge di Joule per le grandezze specifiche*.

La resistenza complessiva di un conduttore di lunghezza l e sezione S sarà quindi:

$$R = \frac{V}{I} = \frac{El}{JS} = \frac{\rho l}{S}$$

4.1.2 Effetto Seebeck.

In un circuito *aperto* costituito da due materiali diversi, se le giunzioni sono ad una temperatura differente si indurrà una tensione che ha espressione:

$$V_{Seeb} = \alpha_{Seeb}(T_1 - T_2)$$

In cui $\alpha_{Seebeck}$ è il coefficiente di Seebeck e dipende dalla natura dei due materiali e dalla loro temperatura. In genere per i materiali *semiconduttori* vale:

$$\alpha_{Seeb} = 200 - 250 \frac{\mu V}{K}$$

Nel nostro caso è un effetto poco rilevante poiché i test sono condotti a circuito chiuso e il valore della tensione indotta dall'effetto Seebeck è trascurabile.

4.1.3 Effetto Peltier

In un circuito chiuso formato da due materiali differenti in cui vi è passaggio di corrente le giunzione scambiano potenza termica con l'esterno secondo la relazione:

$$\frac{dQ_{Pel}}{dt} = \pi_{Pel}I$$

dove π_{Pel} è il coefficiente di Peltier dipende dalla natura dei materiali e dalla temperatura ed è in relazione con il coefficiente di Seebeck:

$$\pi_{Pel} = \alpha_{Seeb}T$$

Nei test sperimentali svolti i materiali che entrano in contatto in prossimità delle giunzioni sono il rame degli elettrodi e la piastrina polimerica contenente il 20% in massa di carbon black. La corrente che circola all'interno del circuito è in realtà molto bassa (nell'ordine dei milli-Ampere) per cui le perdite di calore per effetto Peltier sono limitate.

4.1.4 Effetto Thomson

In un tratto infinitesimo ed omogeneo di circuito *chiuso* percorso da corrente, in cui è presente un gradiente di temperatura nella direzione del flusso, si ha scambio di potenza termica con l'esterno:

$$\frac{dQ_{Thom}}{dx} = \tau_{Thom} I \frac{dT}{dx}$$

in cui il coefficiente di Thomson è anch'esso legato al coefficiente di Seebeck dalla relazione:

$$\tau_{Thom} = T \frac{d\alpha_{Seeb}}{dT}$$

Dall'ultima relazione si ricava che se il coefficiente di Seebeck è indipendente dalla temperatura l'effetto Thompson non si manifesta.

Nella realtà sperimentale l'effetto Thomson a causa dei bassi valori di gradiente termico, intensità di corrente, coefficiente di Seebeck risulta di piccola entità.

Gli ultimi tre effetti presentati riducono la potenza termica impiegata per l'attivazione dell'effetto di memoria di forma, ma la loro influenza sulle grandezze termoelettriche presenti rispetto a quella dei flussi convettivo e radiativo presenti nel modello è minima. Per tale motivo al momento della modellazione teorica del sistema sono stati trascurati.

4.2 Test di conducibilità elettrica

Le tre piastrelle contenenti differenti percentuali di carbon black sono state testate per :

- valutare l'efficacia del riscaldamento per effetto Joule
- validare il modello teorico costruito in ambiente Matlab©

La misurazione delle resistività volumetriche sono state condotte al Dipartimento di Ingegneria Industriale e il calcolo delle resistenze complessive si è basato sulla formula:

$$R = \rho \frac{l}{A_{sez}}$$

Dove ρ è la resistività volumetrica, l la distanza tra gli elettrodi (10 cm) e A_{sez} l'area della sezione della piastrella (10 x 0.5 cm).

% CB	Resistività volumetrica [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Resistenza elettrica [Ω]
TPU (0% CB)	1.6e14	3.2e14
TPU + 5% CB	3.4e14	6.8e14
TPU + 10% CB	1.6e14	3.2e14
TPU + 20% CB	420	840

Si è impiegato un generatore di tensione da 30 Volt per cui la potenza spesa prevista è calcolabile impiegando la legge di Ohm:

$$P = \frac{V^2}{R}$$

% CB	Resistenza elettrica [Ω]	Intensità corrente [milliAmp]	Potenza [W]
TPU (0% CB)	3.2e14	9.4e-11	2.82e-12
TPU + 5% CB	6.8e14	1.88e-10	5.64e-12
TPU + 10% CB	3.2e14	9.4e-11	2.82e-12
TPU + 20% CB	840	35.7	1.07

Dai dati teorici si osserva come per percentuali di carbon black inferiori al 10% le piastrelle si comportino come degli isolanti elettrici; invece, con il 20% della concentrazione di nerofumo, il sistema è percolato e il polimero risulta conduttivo. Non passando corrente è molto probabile che per le prime tre piastrelle non sarà possibile un riscaldamento per effetto Joule.

4.2.1 Setup sperimentale

Per i test sulle piastrelle sono stati impiegati:

- 4 piastre di rame (4 x 12 cm) impiegate come elettrodi
- 6 morsetti per il serraggio tra piastre di rame e polimero
- Generatore di tensione da 30 Volt
- Termometro con precisione pari a: $0.3\% \cdot \text{misura} \pm 1^\circ\text{C} = \pm 1.1^\circ\text{C}$
- Resistometro
- Grafite in polvere elettricamente conduttiva

Al fine di azzerare i flussi termici conduttivi il sistema è stato sospeso dal piano di lavoro.

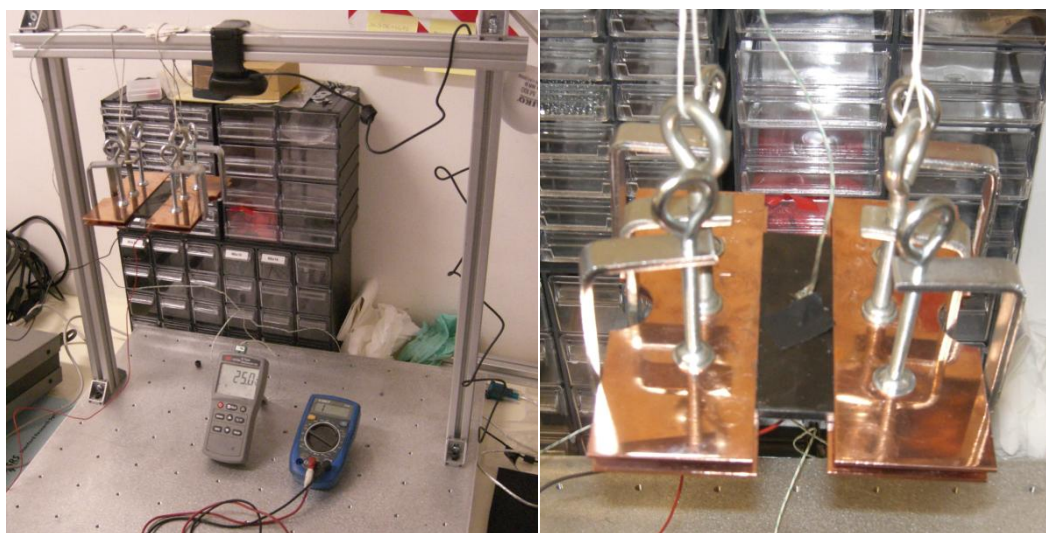


Fig.4.1 Setup sperimentale

A causa degli elevatissimi valori della resistività non è stato possibile misurare sperimentalmente la resistenza delle piastrelle in poliuretano puro, di quella con il 5% di carbon black e di quella con il 10% di carbon black. Per questo motivo le tre

piastrelle sono ritenute isolanti. Il poliuretano con il 20% di carbon black presenta una resistenza pari a 850 Ohm: questo valore si discosta di 10 Ohm dal valore teorico calcolato a causa del contatto non ottimale tra polimero e elettrodo di rame.

La resistenza di contatto di 10 Ohm implica una variazione della potenza pari a 0.01 W; essendo tale valore molto piccolo è ininfluenza ai fini del test.

I test sperimentali per la rilevazione della temperatura del polimero, così come le simulazioni teoriche sono durati 3000s. La misura della temperatura è presa nel centro della superficie superiore della piastrina.

4.2.2 Confronto risultati teorici e sperimentali

Le simulazioni teoriche sono state svolte solo per il polimero contenente il 20% di carbon black. Il modello teorico utilizzato assume che la piastrina sia assimilabile ad un unico nodo in cui entrano o escono i flussi termici. Le temperature calcolate sono perciò idealmente rappresentative di tutta la piastrina.

Una volta scelte le proprietà termo-ottiche, per prevedere l'andamento sperimentale sono state impiegate due routine:

- Regime stazionario per calcolare il coefficiente di scambio termico convettivo nominale e la temperatura a regime:

$$P = Q_{rad} + Q_{conv} = \sigma_n A_{rad} F_v \varepsilon (T_p^4 - T_c^4) + \alpha_{conv} A_{conv} (T_p - T_c)$$

- Regime variabile per osservare l'andamento della temperatura nel tempo:

$$\rho c V \frac{dT}{dt} = P - Q_{rad} + Q_{conv} = P - \sigma_n A_{rad} F_v \varepsilon (T_p^4 - T_c^4) + \alpha_{conv} A_{conv} (T_p - T_c)$$

Una volta calcolato l'alfa convettivo nominale è stato fatto variare del $\pm 25\%$ per individuare una banda di incertezza per la misura sperimentale. Anche l'emissività è stata fatta variare attorno a valori plausibili e consultabili in letteratura (0.7 / 0.9).

Le aree considerate per lo scambio termico radiativo e convettivo sono differenti a causa della presenza delle piastre di rame che aumentano la superficie di scambio convettivo mentre riducono nettamente quella di scambio radiativo. Avendo il rame un'emissività bassissima (0.02/0.03), si è trascurata l'area delle piastre per il calcolo del flusso radiativo.

I parametri impiegati per la simulazione sono:

- $\rho = 1240 \text{ kg/m}^3$ (densità polimero)
- $c = 1400 \text{ J/kgK}$ (calore specifico tipico poliuretani)
- $V = 5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (volume piastrina polimerica)
- $T_c = 25^\circ\text{C}$ (temperatura camera)
- $\sigma_n = 5.6704 \times 10^{-8}$ (costante di Stefan-Boltzmann)
- $F_v = 1$ (piccolo oggetto in grande camera)
- $A_{\text{rad}} = 0.01 \text{ m}^2$ (area scambio radiativo)
- $A_{\text{conv}} = 0.0200 \text{ m}^2$ (area scambio convettivo)
- $\varepsilon = 0.7/0.9$ (emissività)
- $T_p^0 = 24.7^\circ\text{C}$ (temperatura iniziale polimero)
- $P = 1.07 \text{ W}$ (potenza termica fornita)

Il calcolo del coefficiente di scambio convettivo è stato fatto impiegando la relazione di McAdams (si veda *Capitolo 2*) per una piastrina quadrata con lunghezza caratteristica di 10 cm e aria alla pressione di 1 bar.

Il valore nominale calcolato è:

$$\alpha_{\text{conv}} = 4.20 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$$

I valori che determinano la banda d'incertezza sono:

$$\alpha_{\text{conv}} - 0.25\alpha_{\text{conv}} = 3.15 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$$

$$\alpha_{\text{conv}} + 0.25\alpha_{\text{conv}} = 5.25 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$$

Si ottengono così nove curve che individuano la banda di incertezza all'interno della quale si collocano i dati sperimentali (linea blu) (*Fig.4.2*).

Si uniscono poi i modelli teorici in un'unica curva costituita dai valori medi della temperatura per tutte e 9 le simulazioni (in rosso) e li si confrontano con i dati sperimentali (in blu) (*Fig.4.3*).

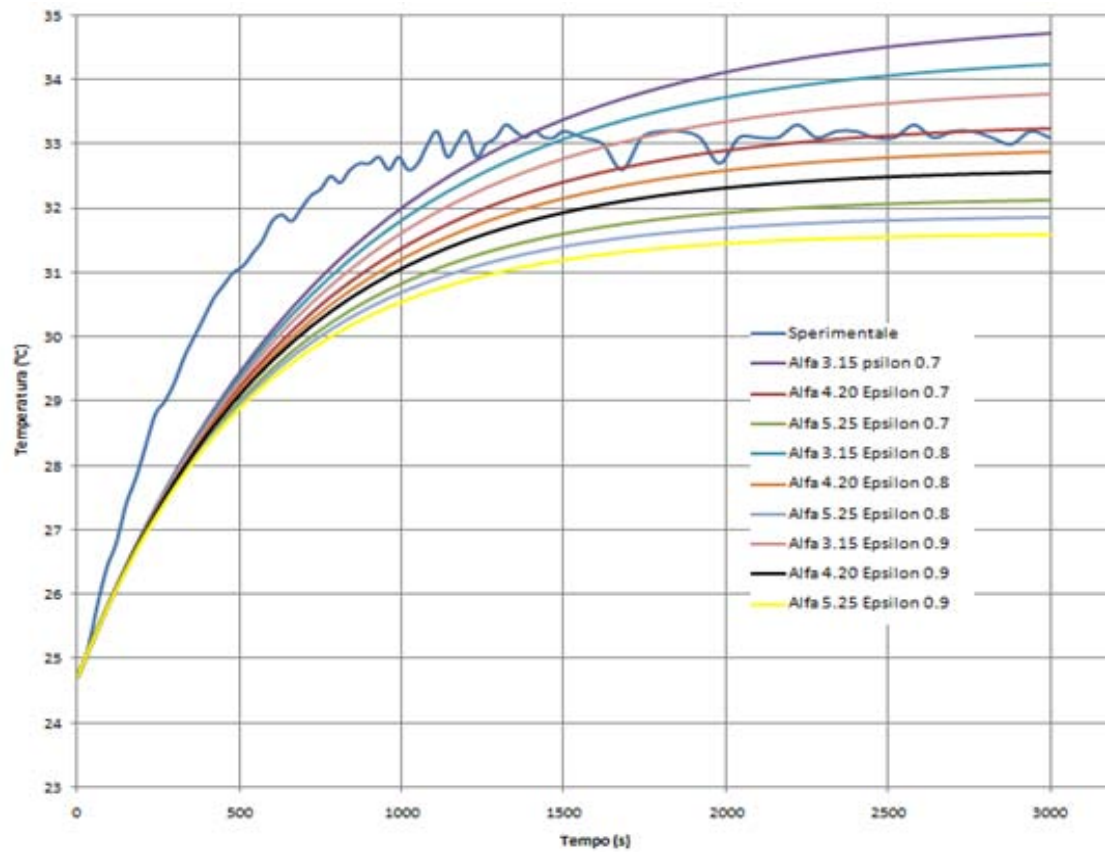


Fig.4.2 Confronto tra risultati sperimentali (blu) e teorici

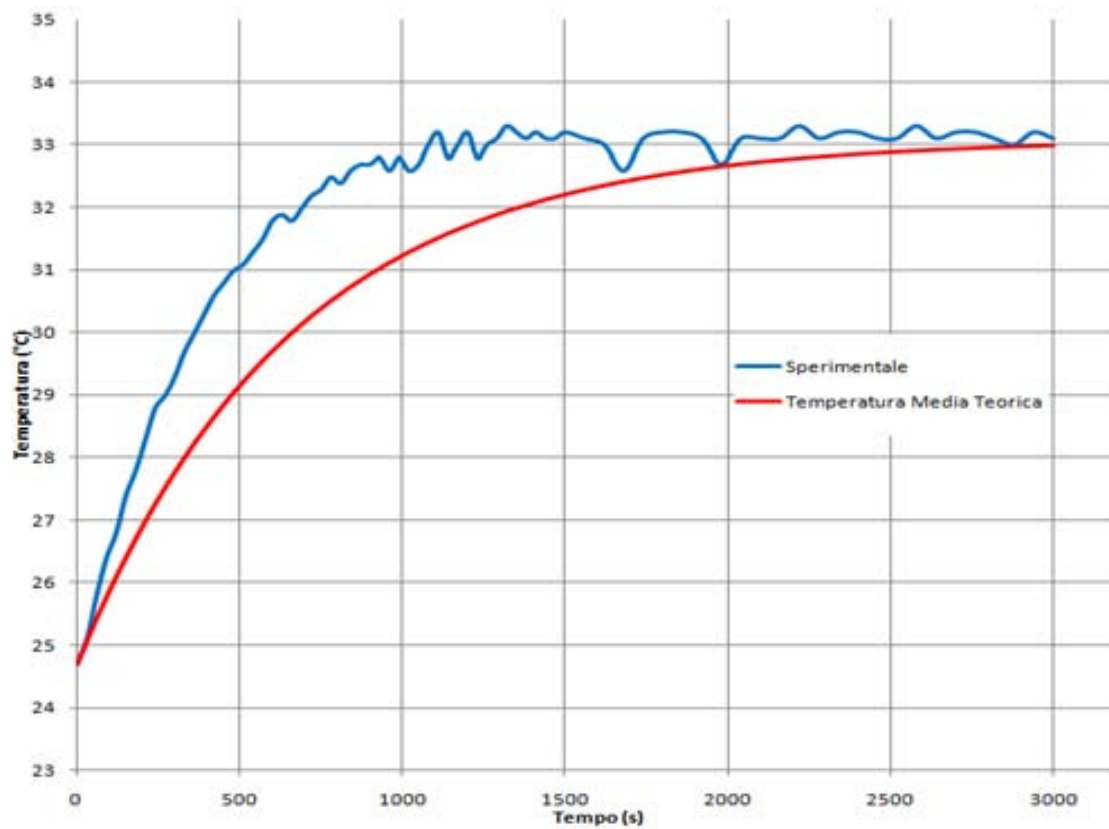


Fig.4.3 Confronto tra risultati sperimentali e media dei valori teorici

Le rilevazioni sperimentali individuano un valore a regime della temperatura di 33.1 °C mentre le temperature previste con i modelli teorici illustrati precedentemente differiscono, al massimo, di ± 1.5 °C.

In generale si può affermare che il valore del coefficiente convettivo si attesta tra 3-5 W/m²K e che il flusso termico più influente è quello convettivo (grazie anche alla maggiore area di scambio).

Si osserva che i modelli teorici tendono a sovrastimare i flussi uscenti, per cui la temperatura decresce più in fretta rispetto ai valori sperimentali. Inoltre le misure evidenziano come nella realtà fisica il sistema raggiunga lo steady state prima di quanto previsto dalla teoria. Poiché il tempo di convergenza dipende dalla capacità termica del sistema, si sono mantenuti costanti i valori di calore specifico (1400 J/kgK) e densità (1240 kg/m³) e si è fatto variare il volume e l'area di scambio.

Si è impiegata come nuova area di scambio l'area "esposta" (*Fig.4.4*) e si sono quindi calcolati i nuovi parametri del modello teorico :

$$A_{conv} = A_{rad} = 2 * (5cm * 10cm) = 0.01 m^2$$

$$L_c = \frac{A}{p} = \frac{0.005}{0.3} = 0.0167 m$$

$$V = 5cm * 10cm * 0.5cm = 2.5 * 10^{-5} m^3$$

Con la correlazione di McAdams si è calcolato un nuovo coefficiente di scambio convettivo nominale e i valori che determinano la banda di incertezza ovvero:

$$\alpha_{conv} = 6.85 \frac{W}{m^2 K}$$

$$\alpha_{conv} - 0.25\alpha_{conv} = 4.84 \frac{W}{m^2 K}$$

$$\alpha_{conv} + 0.25\alpha_{conv} = 8.06 \frac{W}{m^2 K}$$

L'andamento teorico della temperatura nel tempo è ora in accordo con i dati sperimentali come illustrato in *Fig.4.5-Fig.4.6*.

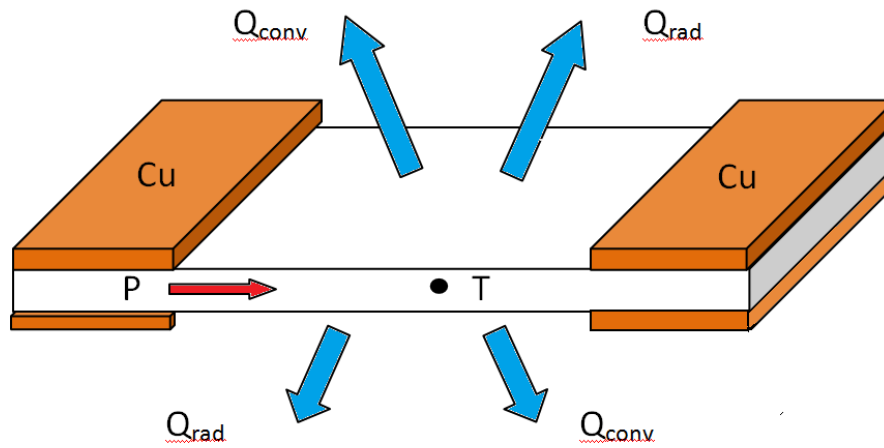


Fig.4.4 Area di scambio ridotta

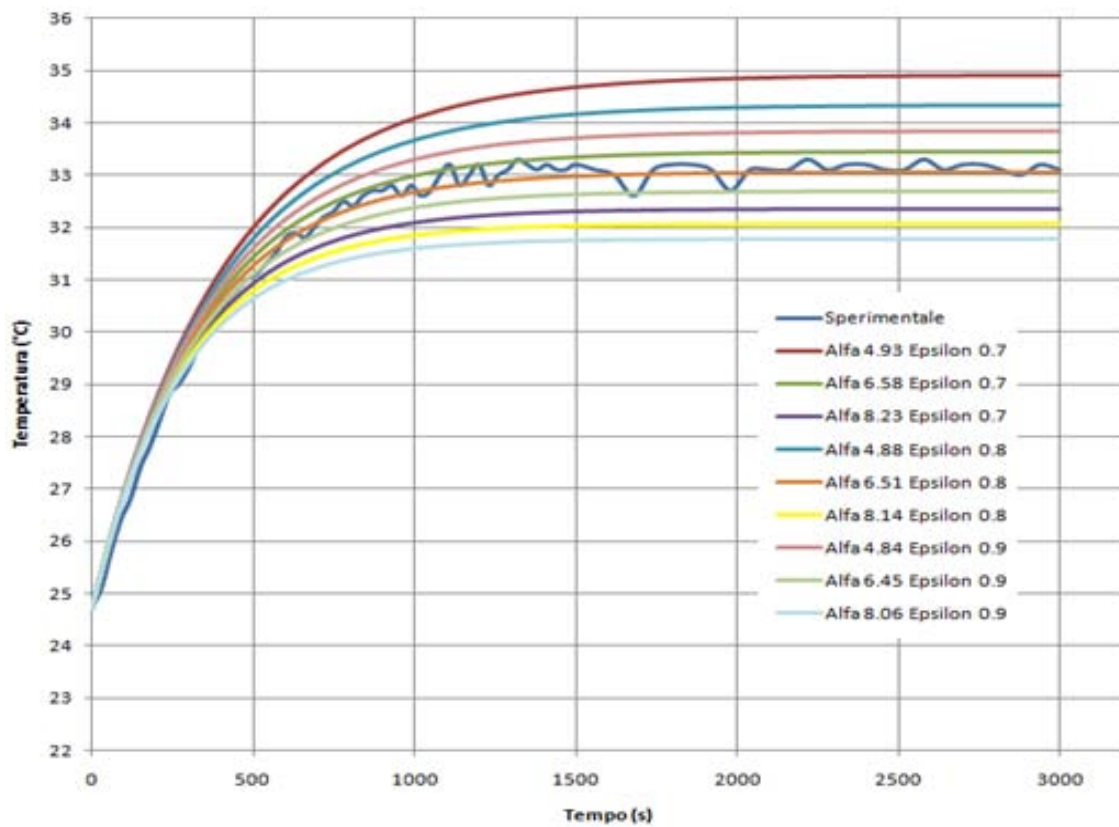


Fig.4.5. Confronto tra risultati sperimentali (blu) e teorici (area ridotta)

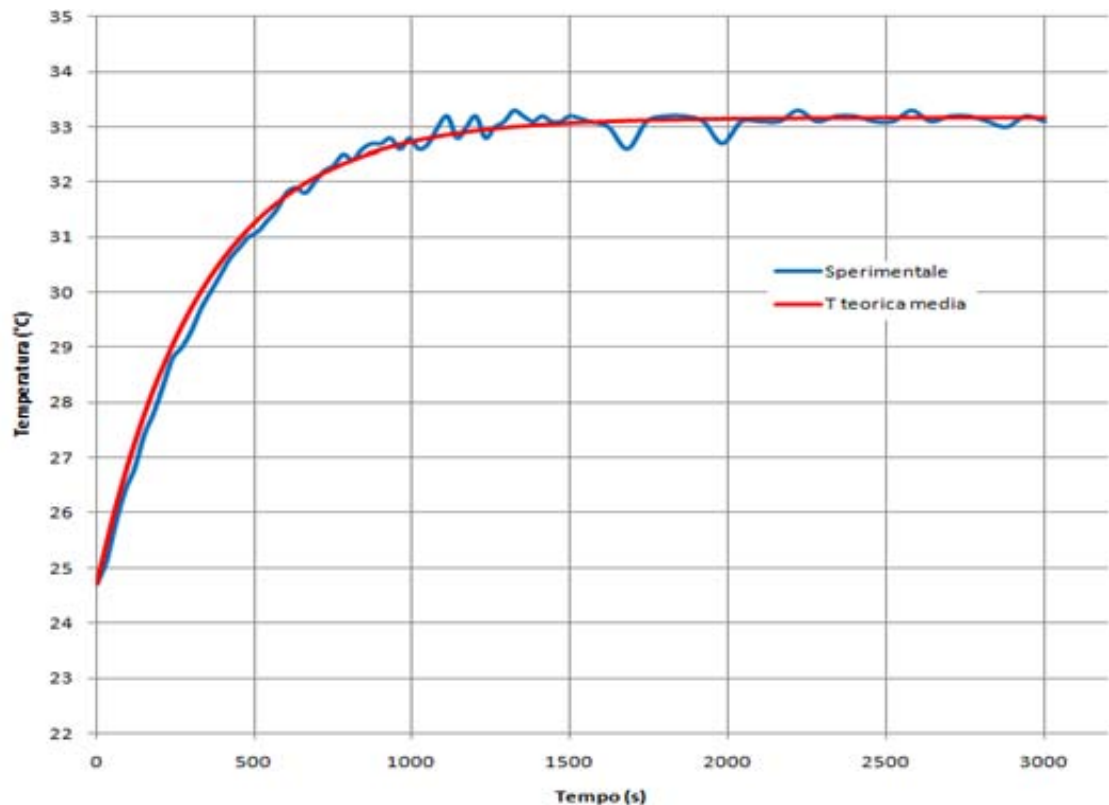


Fig.4.6. Confronto tra risultati sperimentali e media dei valori teorici (area ridotta)

Con la modifica dell'area, i valori della temperatura allo steady state si discostano di al massimo 2°C da quelli sperimentali, ma si nota immediatamente che ora i tempi di convergenza del modello teorico rispecchiano quello del modello reale. Complessivamente si può affermare che l'inerzia termica del sistema è meglio rappresentata con questa modellazione che tiene conto solamente dell'area "esposta" e del volume associato a tale superficie.

Il valore del coefficiente di scambio convettivo è probabilmente:

$$\alpha_{conv} = 6/7 \frac{W}{m^2 K}$$

Per validare ulteriormente il modello teorico e confermare l'assunzione relativa all'area di scambio, si è ridotta ulteriormente la distanza tra le piastre di rame. Cambiano così le variabili che descrivono lo scambio termico:

$$l = 3cm$$

$$A_{conv} = A_{rad} = 2 * (3cm * 10cm) = 0.006 m^2$$

$$L_c = \frac{A}{p} = \frac{0.005}{0.3} = 0.012 \text{ m}$$

$$V = 3\text{cm} * 10\text{cm} * 0.5\text{cm} = 1.5 * 10^{-5} \text{ m}^3$$

Il valore nominale del coefficiente convettivo viene calcolato tramite il modello stazionario e si stabiliscono successivamente le bande di incertezza:

$$\alpha_{conv} = 6.78 \frac{W}{m^2 K}$$

$$\alpha_{conv} - 0.25\alpha_{conv} = 5.1 \frac{W}{m^2 K}$$

$$\alpha_{conv} + 0.25\alpha_{conv} = 8.47 \frac{W}{m^2 K}$$

La simulazione viene ripetuta per i medesimi valori dell' emissività impiegati in precedenza.

Come si ricava dalle *Fig.4.7* si ha che il modello in questo caso tende a sovrastimare i flussi termici uscenti per cui la temperatura raggiunta allo steady state sarà inferiore rispetto a quella sperimentale. La sovrastima è probabilmente dovuta al fatto che i coefficienti di scambio convettivo considerati hanno un valore troppo elevato. E' ragionevole ipotizzare che il valore si attesti attorno a:

$$\alpha_{conv} = 5/6 \frac{W}{m^2 K}$$

Per aree di scambio molto piccole si ha che il flusso di calore associato allo scambio radiativo è pressochè influente; se si osservano le curve della temperatura si nota come esse siano raggruppate in tre "fasce" individuate dall' α_{conv} .

Le temperature raggiunte a regime dal modello teorico si discostano al massimo di 2.7°C dal valore sperimentale; mentre si osserva un buon accordo per quanto riguarda il tempo di crescita delle curve teoriche. La scelta quindi della capacità termica "ridotta" è quindi nuovamente valida.

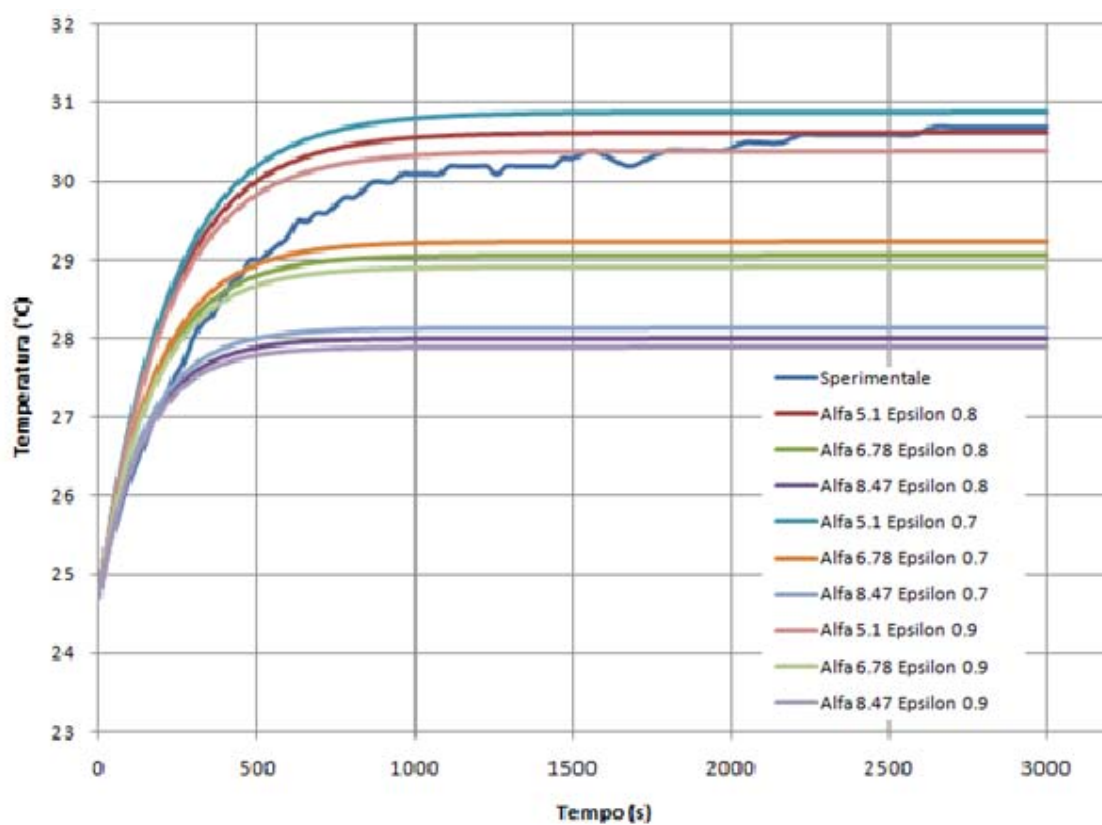


Fig.4.7 Confronto valori sperimentali e valori teorici (area 6 cm²)

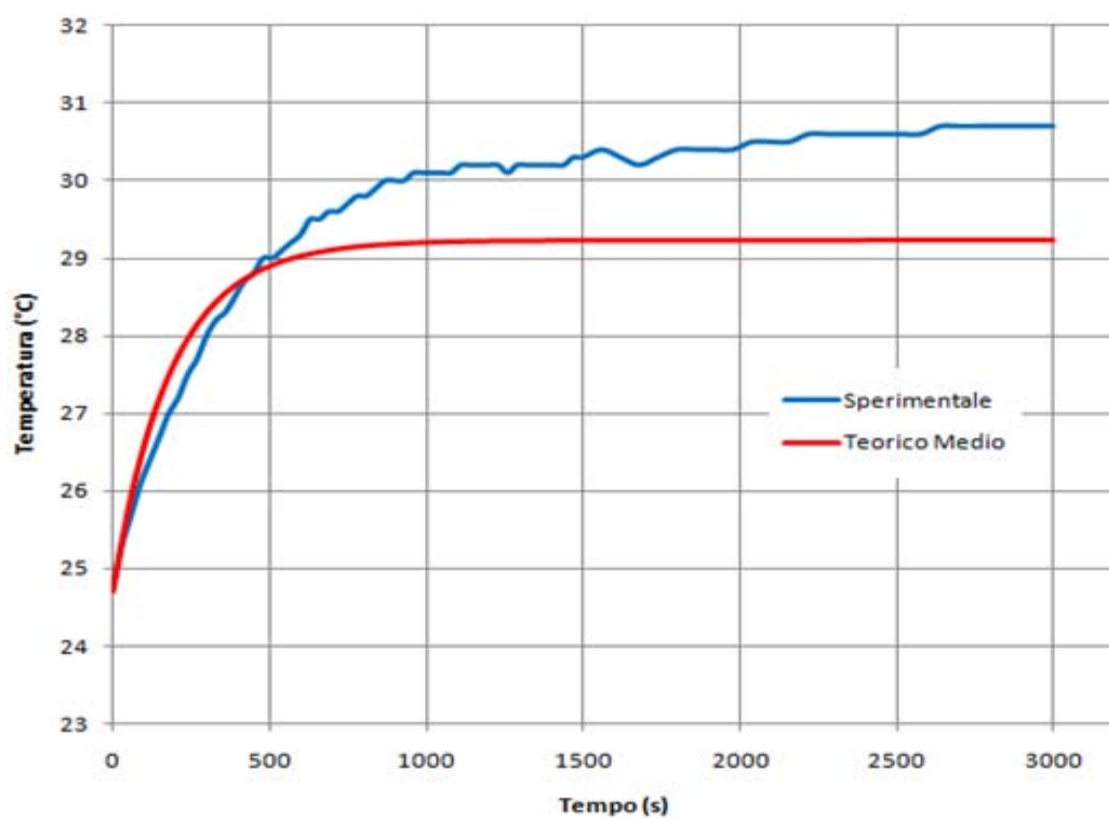


Fig.4.8 Confronto dati sperimentale e media valori teorici (area 6 cm²)

4.3 Considerazioni sul modello termico e conclusioni

Il contributo principale della dissipazione termica è dovuto ai flussi convettivi perciò l'entità della potenza spesa per il riscaldamento della piastrella dipende in larga parte dal valore di α_{conv} e dall'area di scambio. A sua volta il coefficiente di scambio termico convettivo dipende da un gran numero di fattori che devono essere tenuti sotto controllo per garantire la ripetibilità dei test.

I parametri più importanti sono:

- Salto di temperatura richiesto
- Pressione ambientale
- Geometria della superficie di scambio termico

I valori del coefficiente di scambio termico convettivo ottenuti dal modello teorico sono in accordo con i valori riscontrati nella teoria (Bonacina, Cavallini, Di Filippo, & Mattarolo, 1975) e risultano inferiori a 10 W/m^2 .

Lo scambio termico ha le seguenti caratteristiche:

- il flusso radiativo dipenda dalla tipologia di materiale e dalla sua finitura superficiale mentre il flusso convettivo dipende in larga parte dalle condizioni ambientali
- il flusso radiativo è facilmente controllabile con una scelta adeguata del valore dell'emissività mentre il flusso convettivo non è facilmente regolabile
- il flusso convettivo ha intensità a volte anche tripla rispetto a quello radiativo

Sulla base dell'ultima considerazione è ragionevole desumere che, a parità di potenza fornita con riscaldamento per effetto Joule, il salto termico ottenibile in condizioni di vuoto sarà superiore.

Nei test svolti, risulta valida l'assunzione dell' "area ridotta" ovvero di considerare nella capacità termica il volume associato all'area esposta della piastrella, escludendo la parte di area di scambio e di volume coperta dalle piastre in rame.

Per aree di scambio molto piccole il modello teorico tende a diventare più impreciso a causa della difficoltà nel calcolo dell'area di scambio termico. Si sottolinea poi che le simulazioni sono state svolte tutte in *convezione naturale e regime laminare* per cui non si è mai testato il modello in *regime turbolento* o *convezione forzata*. Si può prevedere che in tali condizioni i flussi termici scambiati siano più ingenti e di

conseguenza sia maggiore la potenza da spendere per il riscaldamento della piastrina.

Poiché il polimero dovrà essere impiegato in ambiente spaziale, per quantificare lo scambio termico radiativo sarebbe utile svolgere dei test in camera di termovuoto. In tale ambiente i flussi convettivi sarebbero di piccola entità o quasi nulli ed il modello termico teorico risulterebbe notevolmente semplificato. Venendo a mancare le complicazioni relative allo scambio convettivo, è ragionevole ipotizzare che in condizioni di vuoto il modello teorico risulterà più accurato e le uniche imprecisioni potrebbero essere dovute ad un'errata scelta dei fattori di forma.

Dal punto di vista pratico si è verificato che le piastrelle con concentrazione di CB fino al 10% non risultano conduttive in analogia con quanto riportato nel paragrafo 3.4.1 (D.Nettles, 2009). Per la piastrina con il 20% di CB e con una resistenza di 840Ω , si ricava che una potenza applicata di 1.07 W fa crescere la temperatura di 8 °C e il modello arriva a regime in 1600 s circa.

5. Test di morphing

5.1 Introduzione al morphing

Nell'ottica di realizzare un dispositivo in grado di afferrare oggetti non cooperanti e dalla forma sconosciuta, avere una superficie in grado di adattarsi diventa di importanza cruciale.

Sin dagli anni '90 si sono sviluppate differenti tecniche per garantire questa caratteristica:

- Fluidi elettro/magnetoreologici
- Dispositivi pneumatici
- Materiali a transizione di fase
- Schiume a memoria di forma (memory foam)
- Substrati polimerici

Le ultime due tecnologie sembrano essere quelle più studiate e sviluppate per realizzare un dispositivo di cattura con superficie adattabile. In vari studi (Krahn, Sameoto, & Menon, 2011); (Monkman, 1991)) sono state evidenziate le possibili applicazioni pratiche e i meccanismi di attivazione della comportamento di morphing per le memory foam e i substrati polimerici. La variazione del comportamento meccanico al variare della temperatura e la possibilità di attivare l'effetto a memoria di forma con una grande varietà di stimoli differenti (termico, elettrico, magnetico), hanno indicato gli SMP come la classe di polimeri più promettenti.

Per poter sfruttare al meglio il fenomeno dell'elettroadesione è necessario garantire un'aderenza ottimale tra le superfici che entrano in contatto. Una cattiva adesione fa calare notevolmente il valore della forza elettrostatica esercitata dallo SMP e di conseguenza la capacità del dispositivo di afferrare oggetti.

Si sono quindi condotti alcuni studi preliminari sulla deformabilità *globale* delle piastrelle e *locale* delle membrane. In questi test è stato misurato il ritorno elastico delle piastrelle una volta rimosso il carico: questo fenomeno infatti riduce la superficie di adesione tra il polimero e l'oggetto che si vuole afferrare. Il morphing *locale* delle membrane è stato valutato in maniera qualitativa e non si sono misurati i valori della deformazione locale.

Infine si è voluta testare la capacità della piastrina conduttiva di recuperare la forma permanente per mezzo di un'attivazione elettrica.

5.2 Ciclo termomeccanico e setup sperimentale

Per il poliuretano il fenomeno del morphing è attivabile attraverso l'incremento di temperatura indipendentemente dalla metodologia di riscaldamento. Le prove sperimentali sono state svolte sulle piastre con 0%, 5%, 10% CB e ci si aspetta che, a causa del maggior contenuto di carbon black, le ultime risultino più rigide e che la memoria di forma sia meno efficace. Avendo spessori molto piccoli (35 micron), le membrane avranno maggiore capacità di deformazione *locale*.

Si è quindi programmato sia per le piastre che per i film, un ciclo termo meccanico così composto:

- Riscaldamento polimero ad una temperatura di 40°C superiore rispetto alla temperatura di transizione vetrosa
- Acquisizione della forma
- Raffreddamento in aria fino ad una temperatura di 10°C inferiore a T_g
- Rilascio delle tensioni e ritorno elastico
- Riscaldamento (anche elettroattivato) sopra T_g per riacquisizione della forma originale

Come precedentemente anticipato nella parte riguardante i test termoelettrici, a causa delle limitate potenze disponibili non è possibile sfruttare l'effetto Joule per ottenere un salto termico maggiore di 10 °C. Si sono impiegati quindi:

- Termoventilatore con potenza nominale di 2000W
- Termometro con risoluzione di 0.1 °C e precisione pari a 0.3% misura $\pm 1^\circ\text{C}$
- Generatore di alta tensione limitato in corrente

I tempi di riscaldamento e raffreddamento sono stati scelti per permettere alle piastre polimeriche di raggiungere una temperatura di equilibrio stabile.

Durante il raffreddamento (30 minuti) le piastre sono state fatte aderire forzatamente ad un cilindro di alluminio con diametro di 5.8 cm, mentre le membrane sono state fatte aderire ad un dado esagonale con diametro massimo di 1.9 cm.

5.3 Morphing globale

Nelle tabelle si riportano i cicli termomeccanici imposti alle piastrelle:

1. TPU

t (min)	T_{eq} (°C)	tipologia
20	67	riscaldamento
30	15	raffreddamento
20	64	recupero forma

2. TPU+5%CB

t (min)	T_{eq} (°C)	tipologia
20	64,5	riscaldamento
30	15.5	raffreddamento
20	64	recupero forma

3. TPU+10%CB

t (min)	T_{eq} (°C)	tipologia
20	65	riscaldamento
30	15	raffreddamento
20	64	recupero forma

Si è osservato che il tempo per arrivare alla temperatura a regime è minore per la piastrella con il 10% di CB, probabilmente a causa del minor valore del calore specifico del composito. Per fornire un confronto dimensionale, le piastrelle sono state confrontate con un pezzo di alluminio di dimensioni 5cmx8cmx2.5 cm.

Dalla *Fig.5.1* si nota l'efficacia del fenomeno della memoria di forma per cui, in seguito al riscaldamento finale, il polimero recupera la forma permanente come in accordo con la teoria dell'elasticità entropica trattata precedentemente.

Una volta raffreddata la piastrina e rilasciato il carico si osserva un ritorno elastico dovuto probabilmente al non completo rilascio delle tensioni interne. Si ipotizza inoltre che lo spessore abbastanza rilevante (5 mm) favorisca un maggiore ritorno elastico rispetto a membrane più sottili.

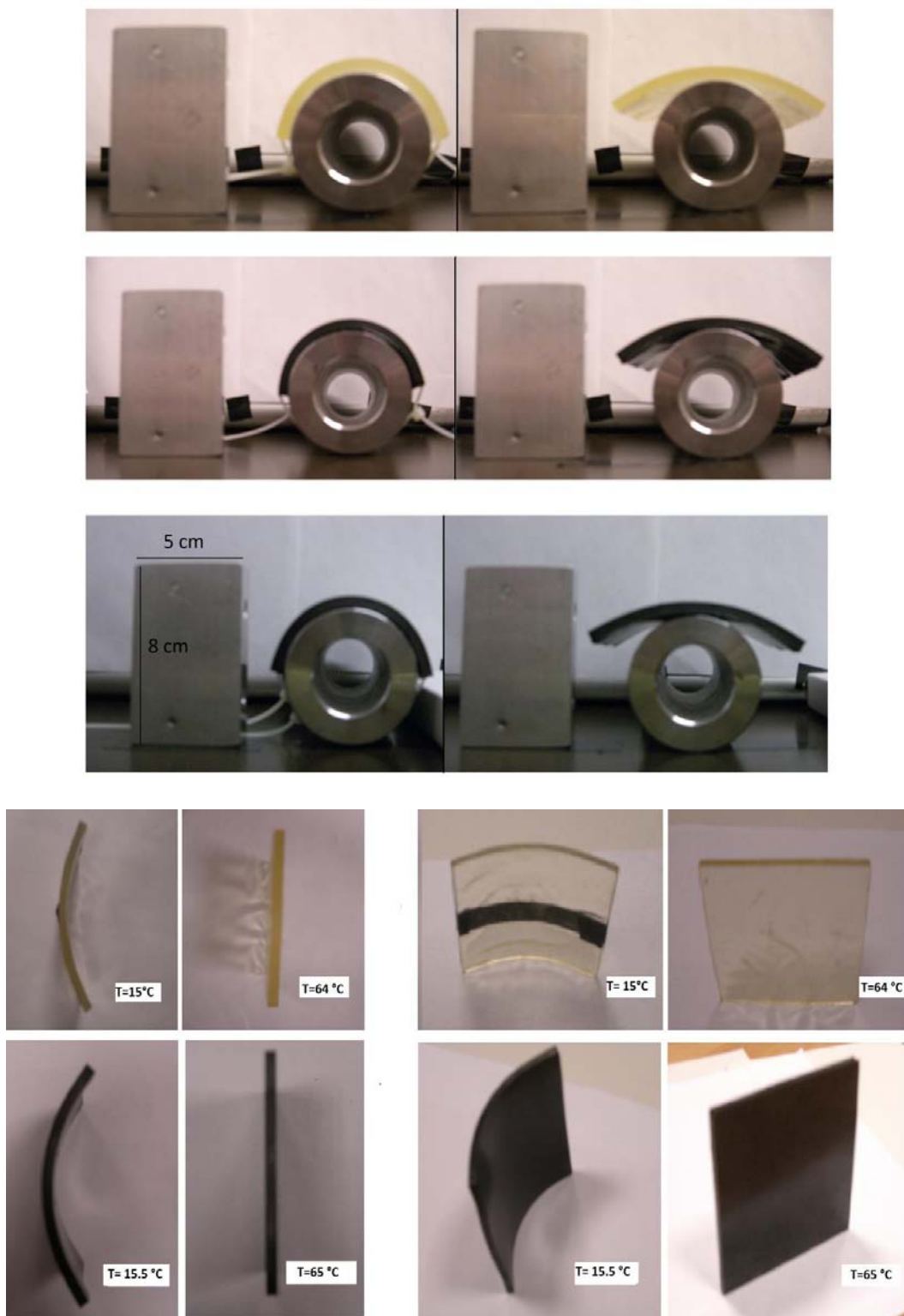


Figura 5.1 Varie fasi del ciclo termomeccanico

Si calcola il valore della deformazione impiegando le relazioni valide per la piegatura delle lamiere.

La piegatura fa sì che le fibre esterne si allunghino mentre quelle interne si accorcino, le fibre centrali (a metà spessore) si assume che restino indeformate.

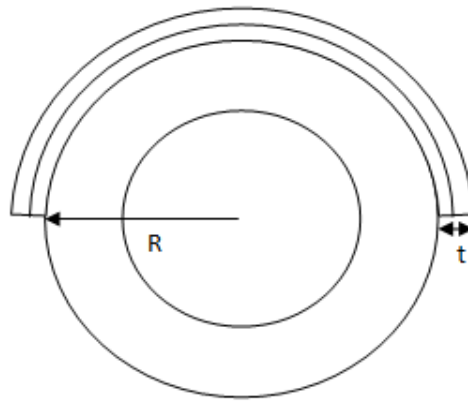


Fig.5. 2 Sezione per il calcolo del ritorno elastico

Definito α angolo di piegatura, la lunghezza della fibra esterna piegata è pari a:

$$l_t = \alpha(R + t)$$

La lunghezza della fibra centrale è invece:

$$l_{t/2} = \alpha(R + \frac{t}{2})$$

e coincide con la lunghezza della lastra piana prima della deformazione.

La deformazione totale della fibra esterna con riferimento alla condizione indeformata sarà perciò:

$$\varepsilon_t = \frac{\alpha(R + t) - \alpha(R + \frac{t}{2})}{\alpha(R + \frac{t}{2})} = \frac{\frac{t}{2}}{R + \frac{t}{2}} = \frac{1}{\frac{2R}{t} + 1}$$

Quindi i valori in base alla dimensione del *raggio di curvatura* sono:

<i>SMP</i>	<i>Carico applicato [cm]</i>	<i>Ritorno elastico [cm]</i>	<i>Recupero forma [cm]</i>
TPU	3.2	9.6	∞
TPU+5%CB	3.2	10	∞
TPU +10%CB	3.2	12.2	∞

Si osserva che vi è un raggio di curvatura molto maggiore per lo SMP con maggiore concentrazione di carbon black mentre i raggi di curvatura della piastrella bianca e di quella con il 5% di nerofumo presentano valori del raggio simili.

I valori della deformazione per le fibre esterne sono:

<i>SMP</i>	<i>Deformazione con carico</i>	<i>Deformazione dopo ritorno elastico</i>	<i>Deformazione dopo recupero di forma</i>
TPU	0.0725	0.0254	0
TPU+5%CB	0.0725	0.0244	0
TPU +10%CB	0.0725	0.0201	0

5.4Morphing locale

Con *morphing locale* si intende la capacità di un polimero di aderire a forme più o meno complesse in aree limitate della propria superficie. Le deformazioni localizzate si osservano meglio per spessori non troppo elevati per questo motivo si sono impiegati i film polimerici ottenuti nella fase di produzione delle piastrelle. Lo spessore delle membrane è di 35 micron.

Quantificare le deformazioni locali non è lo scopo di questa tesi, per cui si è mantenuto un approccio qualitativo in cui si evidenzia in maniera “visiva” la capacità del polimero di adattarsi ad una forma spigolosa. L’oggetto scelto per il test è un dado esagonale con larghezza massima di 1.8 cm ed il carico applicato è pari a 48 N.

Il ciclo termomeccanico è così suddiviso:

- Riscaldamento per 420 secondi fino a 71°C
- Applicazione di un carico pari a 48 N e raffreddamento per 500 secondi
- Rimozione carico
- Recupero forma per 600 secondi fino a 75°C

La membrana è in grado di adattarsi al dado quando sottoposta al carico, ma una volta rimosso, si verifica il fenomeno del ritorno elastico per cui il polimero non aderisce completamente alla superficie metallica.

Sottoposta a riscaldamento la membrana recupera la propria forma iniziale tuttavia nelle zone spigolose si osserva una deformazione non recuperabile. Queste

deformazioni locali sono dovute all'elevato valore delle tensioni che stirano in maniera permanente le catene polimeriche.

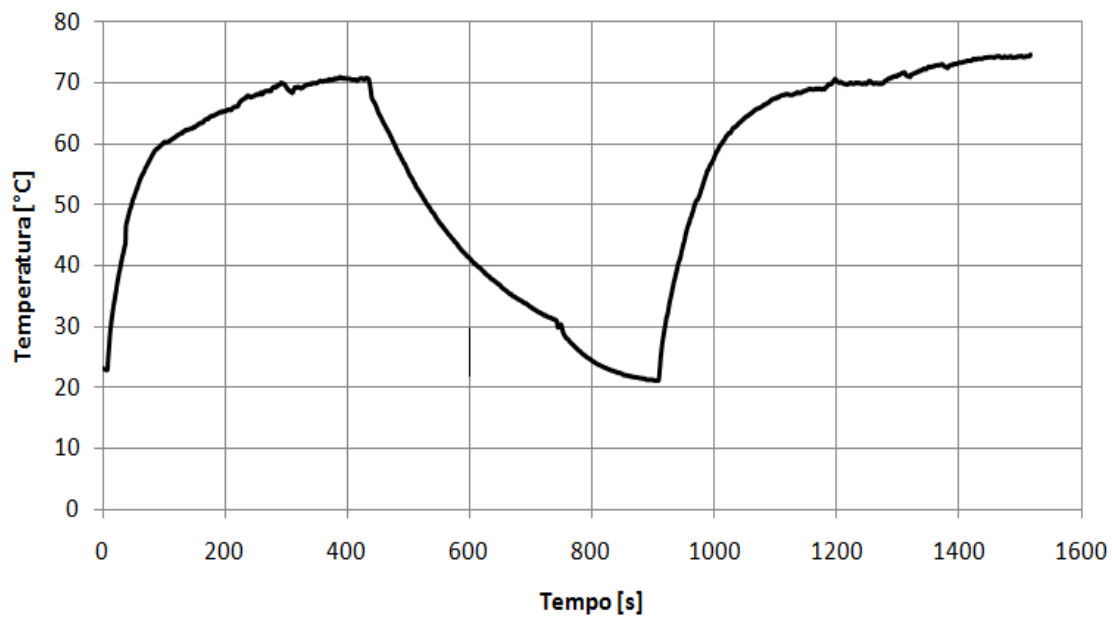


Figura 5.3 Ciclo termico per morphing globale

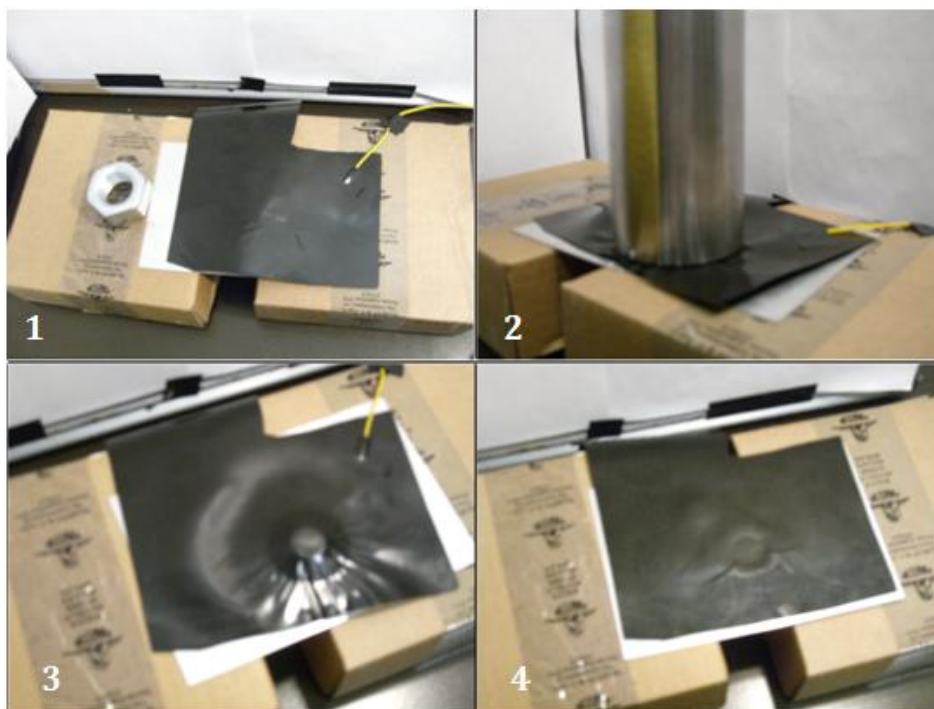


Figura 5.4 Ciclo temomeccanico costituito da: riscaldamento (1), applicazione carico (2) e raffreddamento (3), recupero forma (4)

5.5 Recupero di forma elettroattivato

Si è sfruttato l'effetto Joule per stimolare l'effetto della memoria di forma del poliuretano. Essendo l'unica elettricamente conduttiva si è impiegato un provino ricavato dalla piastrina con il 20% di carbon black. Il calore prodotto per effetto Joule deve essere tale da compensare le perdite di calore per convezione ed irraggiamento e, allo stesso tempo, deve avere fornire l'energia necessaria per far sì che le catene polimeriche tornino alla loro configurazione iniziale.

Se il conduttore è isoterma la relazione che esprime il bilancio energetico è:

$$cm \frac{dT}{dt} = P - Q_{conv} - Q_{irr}$$

Esplicitando i termini:

$$\rho * Vol * c \frac{dT}{dt} = \frac{V^2}{R} - \alpha_{conv} A_{conv} (T_p - T_c) - \varepsilon A_{irr} F_v (T_p^4 - T_c^4)$$

Si ha poi che:

$$Vol = A_{sez} l_{tot}$$

$$R = \frac{\sigma l_{tot}}{A_{sez}}$$

Per cui si esprime la variazione della temperatura nel tempo evidenziando i termini da cui essa dipende:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho c A_{sez} l_{tot}} \left[\frac{V^2 A_{sez}}{\sigma l_{tot}} - \alpha_{conv} A_{conv} (T_p - T_c) - \varepsilon A_{irr} (T_p^4 - T_c^4) \right]$$

Il provino ha una forma ad "Π" con dimensioni specificate in Fig.5.5 e spessore 0.5 cm.

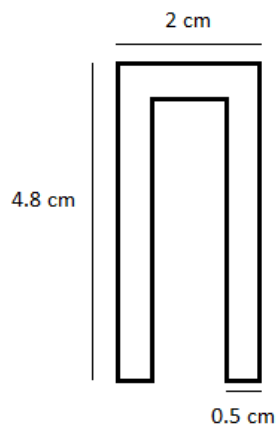


Fig.5. 5 Provino per il recupero di forma elettroattivato

Si è deciso di simulare tramite il modello termico introdotto precedentemente il processo di riscaldamento della piastrina. In tal modo è possibile prevedere la potenza elettrica, la temperatura a regime e il tempo per arrivare a convergenza.

I parametri della simulazione numerica sono:

- $\rho = 1240 \text{ kg/m}^3$ (densità polimero)
- $c = 1400 \text{ J/kgK}$ (calore specifico)
- $V = 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ (volume piastrina polimerica)
- $T_c = 22.5^\circ\text{C}$ (temperatura camera)
- $\sigma_n = 5.6704 \cdot 10^{-8}$ (costante di Stefan-Boltzmann)
- $F_v = 1$ (piccolo oggetto in grande camera)
- $A_{\text{rad}} = 0.001 \text{ m}^2$ (area scambio radiativo)
- $A_{\text{conv}} = 0.001 \text{ m}^2$ (area scambio convettivo)
- $\varepsilon = 0.85$ (emissività)
- $T_p^0 = 22.7^\circ\text{C}$ (temperatura iniziale polimero)
- $L_c = 0.25 \text{ m}$

Per il calcolo del coefficiente di scambio termico convettivo nominale si è impiegata la relazione di McAdams in regime laminare già introdotta nel *capitolo 2*:

$$\alpha_{\text{conv}} = 8.9 \frac{W}{m^2 K}$$

Si definisce un intervallo di confidenza per il coefficiente del $\pm 20\%$.

La resistenza calcolata sulla base delle misurazioni svolte è pari a 159763Ω e la tensione di alimentazione è di 80 Volt con una limitazione della corrente a $525 \mu\text{Ampere}$.

Si riportano i risultati teorici e il confronto con le rilevazioni sperimentali *Fig.5.6*.

α_{conv}	$P [W]$	$T_{ss} [^\circ\text{C}]$	$t_{ss} [s]$
7.1	0.04	25.7	2500
8.9	0.04	25.3	2200
9.7	0.04	25.2	2000

I valori sperimentali sono in ottimo accordo con il modello teorico e il coefficiente di scambio convettivo si attesta:

$$8.9 < \alpha_{conv} < 9.7$$

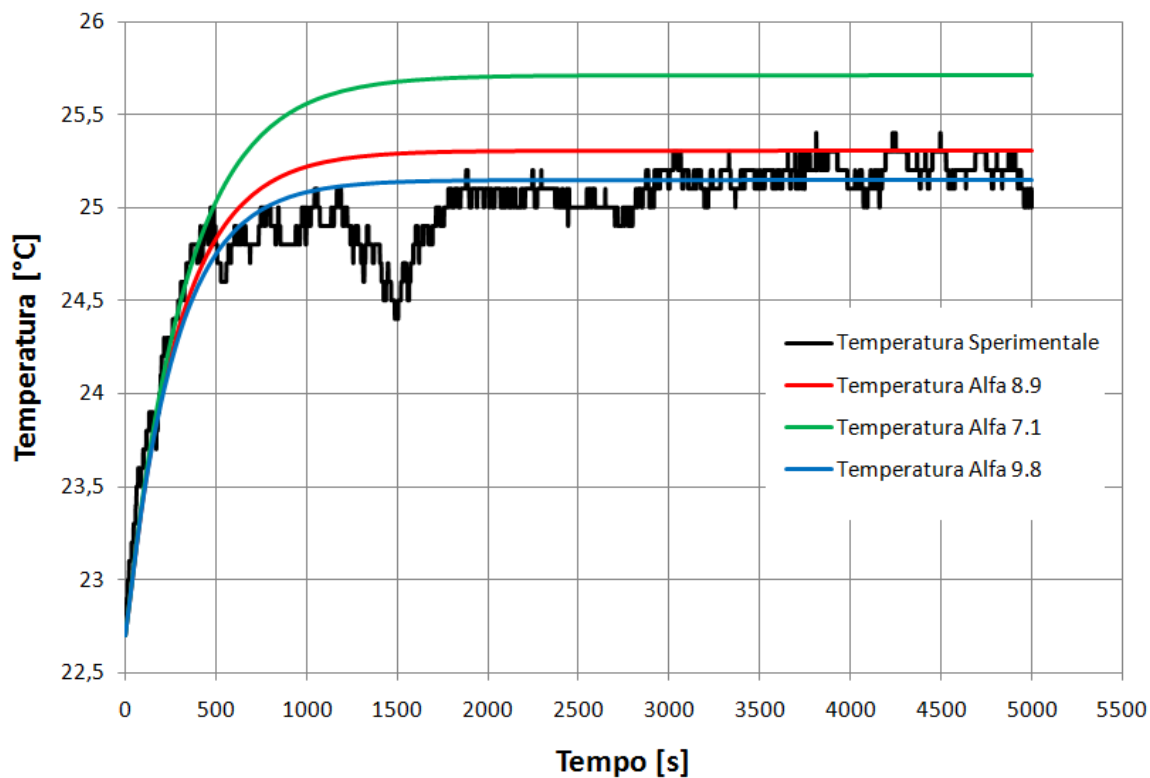


Fig.5.6 Risultati teorici e sperimentali della temperatura per il recupero di forma elettroattivato

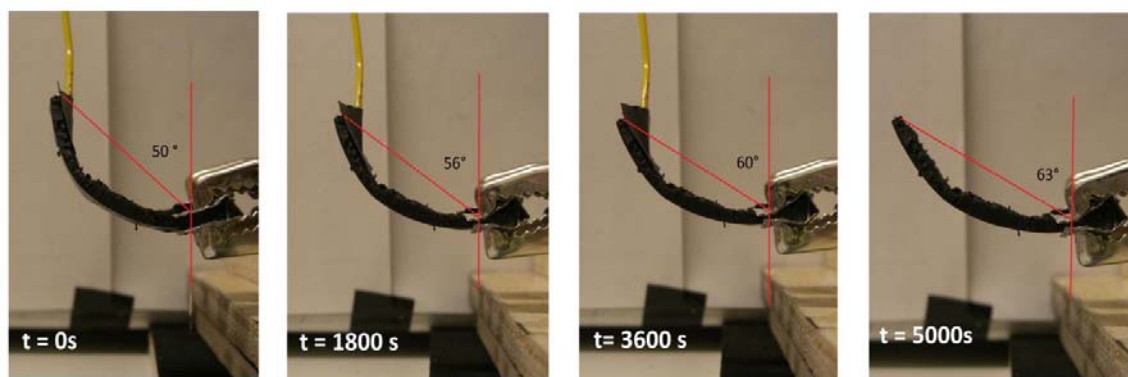


Fig.5.7 Recupero di forma elettroattivato parziale

Il brusco calo della temperatura osservabile nell'intervallo 1200s-1700s è dovuto al distacco della sonda del termometro dal polimero.

Si osserva che il tempo di salita della curva della temperatura misurata è paragonabile al modello teorico: ciò significa che la capacità termica del sistema è modellata in maniera adeguata.

Dal punto di vista quantitativo la potenza elettrica fornita di 0.04 W, dovuta alla limitazione in corrente dell'alimentatore, è in grado di far salire di soli 2.5 °C la temperatura del polimero. La temperatura di transizione vetrosa è un valore indicativo e i movimenti delle catene polimeriche sono comunque in atto anche se il calore fornito è di piccola entità; per cui si ha un morphing "parziale" ovvero limitato a certe parti del provino (*Fig.5.7*). Un valore basso della potenza fa sì che anche i tempi dell'attuazione della memoria di forma siano grandi (per valori alti di V e bassi di R il rapporto dT/dt cresce). Si ha che in 5000s il provino si è dispiegato di circa 13°. Per avere un'attuazione più rapida è necessario aumentare la potenza disponibile e ciò è possibile aumentando la conduttività del polimero.

6. Test di elettroadesione

La possibilità di manipolare oggetti non cooperanti è di particolare interesse per la robotica terrestre e spaziale. Nei precedenti capitoli si sono viste le caratteristiche di morphing del composito a matrice polimerica e si sono evidenziate le caratteristiche di conduttività elettrica in seguito all'aggiunta di un'adeguata quantità di carbon black. In questo capitolo invece si vuole testare la capacità dello stesso materiale di aderire ad oggetti di differente natura tramite il principio dell'elettroadesione. Lo scopo è di combinare in un unico materiale la capacità di adattarsi ad oggetti di forma e materiali sconosciuti ed allo stesso tempo di aderire alla superficie di questi ultimi. La modifica della forma è resa possibile dall'attivazione termica del meccanismo di memoria di forma tramite effetto Joule, mentre l'elettroadesione è resa possibile grazie al controllo della tensione di alimentazione del polimero.

6.1 Introduzione all'elettroadesione

L'attrazione elettrostatica è conosciuta sin dai tempi dell'antica Grecia; tuttavia le prime applicazioni pratiche di questo principio fisico per scopi industriali risalgono agli anni '60 e riguardavano per lo più alla cattura di piccoli oggetti o particelle.

A partire dagli anni '80 con l'avvento della robotica industriale, si è cercato di costruire robots in grado di maneggiare fogli di materiale tra cui tessuti, polimeri e fibra di carbonio. La necessità di poter prendere e spostare oggetti deformabili, dalla forma irregolare o danneggiabili ha portato allo sviluppo di differenti tecniche di acquisizione (magnetica, adesiva, con tecnologia del vuoto). Allo stato attuale i robot esistenti non sono in grado di gestire qualsiasi tipo di materiale per questo motivo si è alla ricerca di una tecnologia in grado di renderli più versatili.

Nell'ultimo decennio si è impiegata l'elettroadesione per costruire robot semoventi leggeri in grado di scalare pareti verticali di qualsiasi tipo. Il principio fisico di base prescinde dalla superficie alla quale il robot si interfaccia e quindi permette l'adesione a superfici conduttrici e anche isolanti.

Per quanto riguarda le applicazioni spaziali, i sistemi automatici sono stati impiegati sin da subito per ridurre gli interventi umani all'esterno dello spacecraft. Le applicazioni automatizzate vanno dal rifornimento, alla sostituzione e manutenzione di componenti. Un ulteriore campo di interesse riguarda la possibilità di approcciare

e catturare detriti spaziali i quali rappresentano un pericolo per le presenti e future missioni spaziali soprattutto in LEO. Vari studi (NASA, 2012) hanno messo in evidenza la necessità di operazioni di Active Debris Removal (ADR), sottolineando come il principale problema sia rappresentato dal fatto che la forma e la costituzione dei detriti sono spesso sconosciute. Quindi lo studio di tecniche di recupero che permettano un contatto sicuro e con bassissimi margini di errore è cruciale. Lo sviluppo di dispositivi robotici che combinino morphing ed elettroadesione si configura come una delle possibili soluzioni per il recupero dei detriti spaziali.

6.2 Principio dell'elettroadesione

Il principio elettrostatico è ideale per impieghi in cui l'oggetto catturato non deve aderire permanentemente o può essere danneggiato. Il vantaggio principale è che il principio sfrutta le forze di Coulomb e può quindi essere comandato elettricamente. Tuttavia si presentano alcuni svantaggi:

- scariche elettriche statiche
- forze esercitate molto basse
- applicazione del principio a poche tipologie di materiali

In particolare l'ultimo svantaggio è quello che ha fatto sì che si sviluppassero le tecnologie che sfruttano l'elettroadesione. Una superficie elettrostatica classica consiste di un singolo conduttore carico che esercita la forza di attrazione mentre una superficie per l'elettroadesione è costituita da più elettrodi tra loro affiancati ma con polarità alternata. Tali elettrodi sono poi ricoperti da un materiale isolante. Ciò fa sì che tra le due superfici a contatto (una contenente due o più elettrodi e l'altra definita substrato) si vengano a creare delle forze elettrostatiche basate sulla distribuzione delle cariche elettriche. Tali forze, dipendenti quindi dall'orientamento ed intensità del campo elettrico, favoriscono l'avvicinamento e l'adesione dei due oggetti. Il campo elettrico a sua volta dipende dal potenziale ed è quindi possibile tramite il controllo della tensione attivare o disattivare il fenomeno dell'elettroadesione (con alcune limitazioni come si vedrà in seguito).

La configurazione dei sistemi per elettroadesione ha due grandi vantaggi:

- il campo elettrico medio anche a breve distanza è nullo e questo fa sì che non si abbiano scariche elettrostatiche

- allarga il campo di applicabilità delle forze di adesione ad una quantità di materiali molto maggiore rispetto ai sistemi elettrostatici

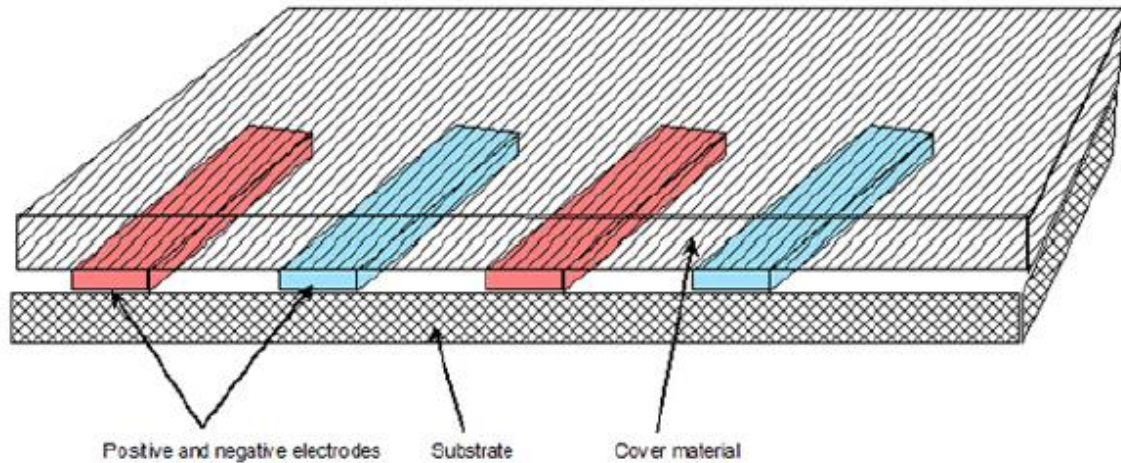


Fig.6.1. Schematizzazione di un dispositivo per l'elettroadesione

6.2.1 Calcolo della forza elettrostatica

La forza generata da una superficie elettroadesiva è dovuta alla distribuzione di carica sulle due superfici a contatto. Si schematizzerà quindi il dispositivo elettroadesivo come un condensatore e si andrà a ricavare un'espressione per la forza di attrazione elettrostatica.

Il vettore spostamento elettrico nel vuoto vale:

$$\overline{D}_0 = \varepsilon_0 \overline{E}$$

Se si considera un isolante qualsiasi il vettore si esprime come:

$$\overline{D} = \varepsilon \overline{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \overline{E} = \overline{D}_0 + \overline{P}$$

Dove il vettore $\overline{D}$ ha l'unità di misura di una densità di carica [C/m²] ed è proporzionale al campo elettrico $\overline{E}$. Il termine ε_r invece rappresenta la costante dielettrica relativa del mezzo isolante; per il vuoto la costante dielettrica vale $\varepsilon_0 = 8.86 \times 10^{-12}$ F/m.

Il vettore polarizzazione $\overline{P}$ rappresenta il modo in cui un isolante reagisce alla presenza di un campo elettrico e permette di distinguere le sostanze polari da quelle non polari.

La distinzione tra isolante e conduttore viene meno se il campo elettrico supera il valore definito *rigidità dielettrica* del materiale. Se viene superato tale limite si hanno modifiche della struttura chimica che portano a fenomeni conduttivi e la perdita delle caratteristiche di isolamento elettrico.

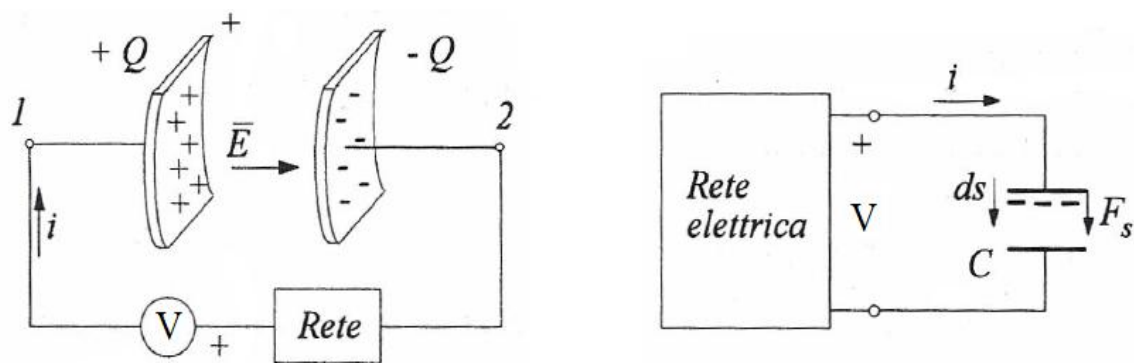


Fig.6.2. Condensatore in rete elettrica e forza elettrostatica

Se si applica il teorema di Gauss al vettore spostamento elettrico per una superficie S con vettore normale $\vec{n}$ ed un volumetto V si ottiene:

$$\oint \vec{D} \cdot \vec{n} dS = Q = \int \delta_{cl} dV$$

Dall'analogia si ricava che in condizioni elettrostatiche e per un campo elettrico ortogonale all'armatura del condensatore, il vettore $\vec{D}$ rappresenta la densità di carica in prossimità della superficie S .

Se non si hanno effetti di bordo e quindi il campo elettrico resta nel dielettrico si ha che la densità di carica è:

$$\delta_{cl} = \frac{Q}{S}$$

Con linee di campo parallele e $\vec{D}$ uniforme si ha:

$$E = \frac{V}{d}$$

$$Q = \delta_{cl} S = DS = \epsilon ES = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} V$$

Quindi la capacità sarà:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

Per originare una forza all'interno di un qualsiasi condensatore è necessario spostare un elemento di un tratto ds (ad esempio una delle armature). Per il principio di conservazione dell'energia si ha che l'energia fornita dalla rete elettrica (dW_g) è pari alla variazione di energia elettrostatica (dW_e) nel condensatore e in aggiunta il lavoro fatto per spostare un'armatura con una forza F_s :

$$dW_g = dW_e + F_s ds$$

I vari termini calcolati separatamente:

$$dW_g = VIdt = VdQ$$

$$dW_e = \frac{1}{2} d(QV) = \frac{1}{2} QdV + \frac{1}{2} VdQ$$

Quindi:

$$F_s ds = dW_g - dW_e = VdQ - \frac{1}{2} QdV - \frac{1}{2} VdQ$$

Da cui:

$$F_s = \frac{1}{2} V \frac{\partial Q}{\partial s} - \frac{1}{2} Q \frac{\partial V}{\partial s}$$

Nel nostro caso si considera un generatore a tensione V costante per cui la forza si esprime come:

$$F_s = \frac{1}{2} V \frac{\partial Q}{\partial s}$$

Poiché $Q = CV$ si ha che per un condensatore alimentato a tensione costante la forza ha espressione:

$$F_s = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial s}$$

Si osserva come la forza elettrostatica assume il verso che tende ad aumentare la capacità del condensatore (e quindi la quantità di carica). Si sottolinea che, anche mantenendo costante la carica e permettendo la variazione del potenziale, l'espressione della forza sarebbe stata la medesima: quindi essa è una caratteristica intrinseca dell'accumulo di energia elettrostatica nel condensatore.

Per un condensatore piano si ha che la capacità dipende dal dielettrico e dalla distanza tra le piastre quindi si avrà:

$$F_s = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial s} = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d} \right)$$

Si ottiene l'espressione:

$$F_s = -\frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d^2} V^2 = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r S E^2$$

Si osserva che la forza è generata dal campo elettrico E nel nostro caso assunto uniforme. La sua intensità dipende da:

- potenziale V
- distanza tra le armature d
- natura del dielettrico ϵ_r
- superficie di scambio S

La formulazione precedente considera la presenza di un solo dielettrico, tuttavia per i test è necessario considerare la presenza dell'aria tra il primo isolante e l'oggetto che si vuole far aderire.

Si deve ricorrere dunque alla formulazione con doppio dielettrico con g che rappresenta lo spessore dell'aria presente.

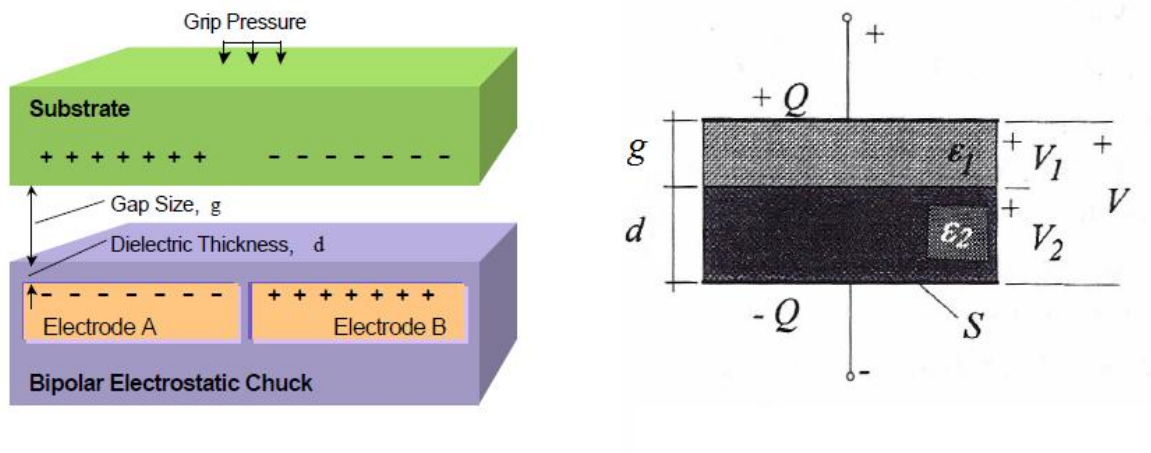


Fig.6.3 Capacitore a doppio dielettrico

I vettori dello spostamento elettrico saranno equivalenti:

$$\overline{D}_1 = \overline{D}_2 = \delta = \frac{Q}{S}$$

Dalla serie tra i due dielettrici si ottiene:

$$V = V_1 + V_2 = E_1 g + E_2 d = \frac{D}{\varepsilon_1} g + \frac{D}{\varepsilon_2} d = \frac{Q}{S} \left(\frac{g}{\varepsilon_1} + \frac{d}{\varepsilon_2} \right)$$

Le costanti dielettriche si esprimono in funzione della costante dielettrica relativa per cui:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_{r1} \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_0 \varepsilon_{r2}$$

Deriva che la capacità varia:

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 S}{\varepsilon_1 d + \varepsilon_2 g} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r1} \varepsilon_{r2} S}{\varepsilon_{r1} d + \varepsilon_{r2} g}$$

In base ai valori della costante dielettrica del mezzo varieranno i campi elettrici interni:

$$E_1 = \frac{D}{\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 d + \varepsilon_2 g} V$$

$$E_2 = \frac{D}{\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 d + \varepsilon_2 g} V$$

Per il calcolo della forza di attrazione teorica si impiega la formula precedente in cui si ritiene che lo spessore del dielettrico d sia costante mentre quello dell'aria g sia variabile:

$$F_s = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial s} = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 S}{\varepsilon_1 d + \varepsilon_2 g} \right)$$

Si ha che quindi la forza applicata tramite l'elettroadesione è:

$$F_s = \frac{1}{2} V^2 S \varepsilon_1 \varepsilon_2 \left[\frac{-\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 d + \varepsilon_2 g)^2} \right]$$

Esprimendo i valori dei dielettrici in funzione delle costanti dielettriche relative si ottiene:

$$F_s = -\frac{1}{2} V^2 S \varepsilon_0 \varepsilon_{r1} \left[\frac{\varepsilon_0^2 \varepsilon_{r2}^2}{\varepsilon_0^2 (\varepsilon_{r1} d + \varepsilon_{r2} g)^2} \right]$$

$$F_s = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{r1} \left[\frac{\varepsilon_{r2}}{(\varepsilon_{r1} d + \varepsilon_{r2} g)} \right]^2 V^2 S$$

Come specificato in *Fig.6.4* l'aria presenta costante dielettrica relativa pari a $\varepsilon_{r1} = 1$ (Fauri, Gnesotto, Marchesi, & Maschio, 2005)

Si ottiene la forma finale per la forza di attrazione teorica:

$$F_s = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \left[\frac{\varepsilon_{r2}}{(d + \varepsilon_{r2}g)} \right]^2 V^2 S$$

Tipologia	Sostanza	Rigidità dielettrica [kV/mm]	Costante dielettrica relativa
Gas	Aria	2,6÷3,2	1
	Azoto (N ₂)	3,3	1
	Anidride carbonica (CO ₂)	2,9	1
	Esafluoruro di zolfo (SF ₆)	8,9	1
Liquidi	Acqua distillata	7	80
	Olio minerale	25	2,2
	Olio sintetico	20	5,5
	Olio siliconico	10	2,8
Solidi	Bachelite	10	5
	Carta	6	2
	Mica	120	5÷8
Ceramici e vetri	Allumina (Al ₂ O ₃)	14	10
	Porcellana al quarzo	20÷40	6
	Titanato di Bario (BaTiO ₃)	2,5÷15	2000÷10000
	Vetro	10÷50	4,5÷7
Resine termoplastiche	Resine acriliche	18÷22	3,5÷4,5
	Resine poliammidiche	16÷18	3÷4
	Policarbonato	15÷20	3,5÷4
	Policilicnc:		
	bassa densità	20÷25	2,3
	alta densità	20	2,3
	reticolato	20÷25	2,4
	Polietilene tereftalato (PET) film (Mylar®)	280÷300	3,2
	Polipropilene	20÷35	2,2÷2,6
	Politetrafluoroetilene (PTFE - Teflon®) PTFE film	15÷25 85÷175	2,3÷2,6 3,2÷4,5
Resine termoindurenti	Polivinilcloruro (PVC):		
	rigido	20÷50	3÷4
	flessibile	10	5,5
	film	72	4÷8
Elastomeri	Resine epossidiche	15÷20	3,5÷5
	Resine poliestere	10÷20	3÷4,5
	Resine siliconiche	22	2,7÷3
	Gomma naturale	24÷32	2,3÷3
	Gomma sintetica (stirene-butadiene)	24÷32	3÷3,5
	Gomma siliconica	16	4,5
	Elastomeri poliuretanic	25÷35	6÷7,5

Fig.6.4. Tabella delle costanti dielettriche relative

La forza dipende quindi dalla permittività del materiale, dagli spessori considerati, dalla superficie di contatto e dal potenziale elettrico applicato (*Fig.6.5-6.6*)

Rispetto al caso con singolo dielettrico, la capacità e la forza risultano maggiori a parità di spessore dell'isolante.

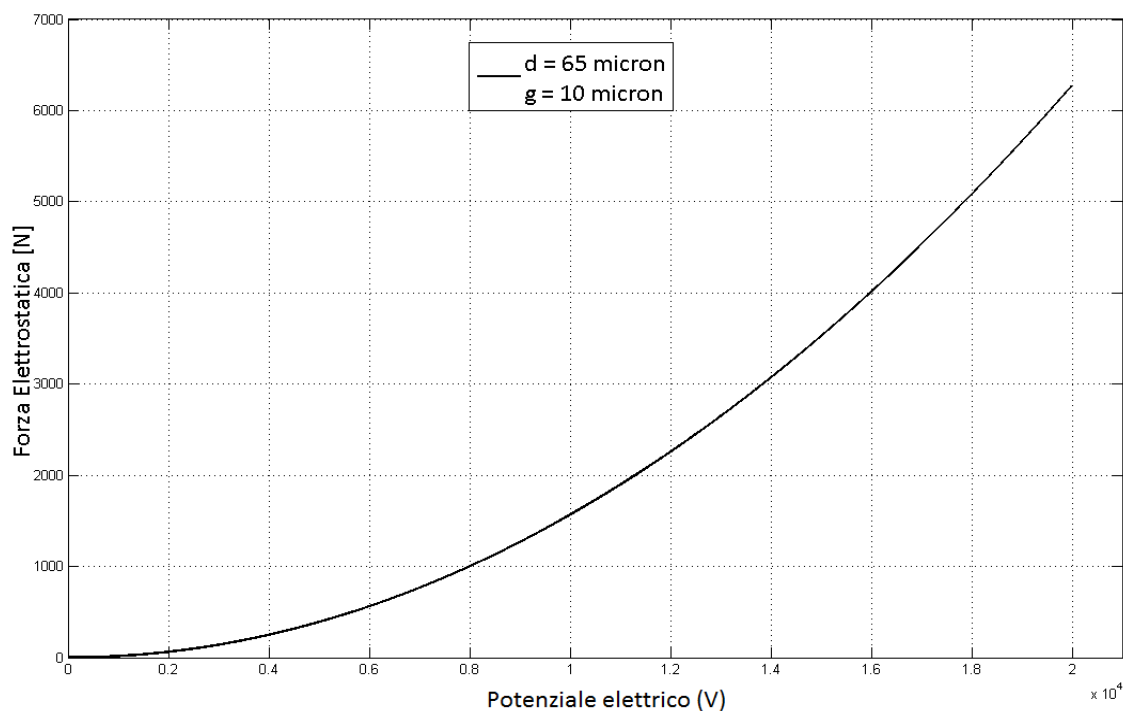


Fig.6.5. Forza elettrostatica al variare del potenziale

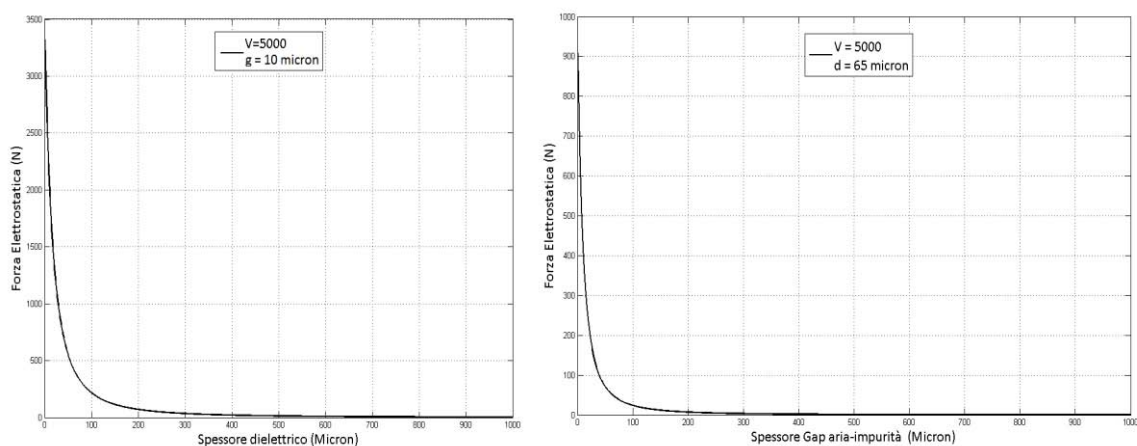


Fig.6.6. Forza elettrostatica al variare dello spessore del dielettrico (d) e dello spessore del gap (g)

Come evidenziato dalle figure precedenti la forza elettrostatica teorica ha andamento parabolico al variare della tensione e dipende iperbolicamente dallo spessore del dielettrico o del gap di aria (o impurità se presenti).

6.3 Considerazioni sulla realtà sperimentale

Quella proposta finora è una formulazione puramente teorica, tuttavia le forze che si ottengono nella realtà sperimentale sono molto inferiori a causa di svariati fattori. I principali motivi sono:

- anche se isolanti i dielettrici conducono cariche per cui si devono considerare forze di adesione tempovarianti. La polarizzazione di un materiale infatti dipende dalla frequenza che stimola il dielettrico e si deve considerare la cosiddetta *costante di rilassamento*
- il dielettrico resta carico una volta spento il generatore di alta tensione per cui si ha una forza *residua* con valori comparabili alla forza di adesione. E' consigliabile scaricare gli elettrodi e il dielettrico una volta azzerata la tensione
- la superficie di adesione effettiva è difficilmente calcolabile a causa di polvere, impurità e aria presenti tra il dielettrico e l'oggetto da prendere
- la distanza e la dimensione tra gli elettrodi influiscono sul valore della forza di adesione. Da alcuni studi (Pelrine, Prahlad, Eckerle, Kornbluh, & Stanford, 2012) (Prahlad, Low, & E., 2014), risulta che minori sono le dimensioni e la distanza tra gli elettrodi, maggiore sarà la forza di adesione.

I valori della tensione arrivano a decine di kilovolt (anche 20000 Volt), tuttavia la potenza spesa non raggiunge valori elevati perché la corrente è inferiore ad 1 Ampere a causa dell'alta resistenza elettrica del dielettrico. Il comportamento fisico simile ad un condensatore fa sì che le correnti parassite e le perdite siano limitate. Anche l'effetto di bordo per piccoli spessori del dielettrico è minimo.

Per ridurre le variazioni nel tempo della distribuzione di carica e quindi la diminuzione della forza di adesione, l'ideale sarebbe alimentare il circuito in corrente alternata ma ciò comporta una potenza spesa maggiore.

E' possibile ottenere una migliore adesione tra le superfici impiegando elettrodi e dielettrici deformabili (ad esempio elastomeri). Uno dei possibili sviluppi è l'utilizzo delle caratteristiche di morphing degli SMP: riscaldando per effetto Joule gli elettrodi elastomerici essi si adatteranno più facilmente alla superficie da prendere. Migliorando la superficie di adesione sarà più alta l'intensità della forza elettrostatica.

6.4 Test sperimentali

Si sono svolti dei test per quantificare la forza esercitata da un dispositivo elettroadesivo i cui elettrodi sono rappresentati da parallelepipedi di poliuretano con 20% di carbon black. Gli elettrodi polimerici hanno dimensione 6cm x 2.5cm x 0.5 cm, sono distanti tra loro 1 cm e sono ricoperti con uno strato di kapton dello spessore di 150 μm per evitare cortocircuiti. Sono fissati tramite dei morsetti ad una base di legno in posizione verticale (*Fig.6.7a*). Per ottenere una superficie in grado di aderire in maniera ottimale si è impiegato un foglio di alluminio deformabile al quale è stato fissato un dispositivo con cui è possibile variare la forza applicata. Il circuito, il cui schema elettrico è analogo a quello del condensatore a doppio dielettrico, è alimentato in alta tensione e non circola corrente (DC).

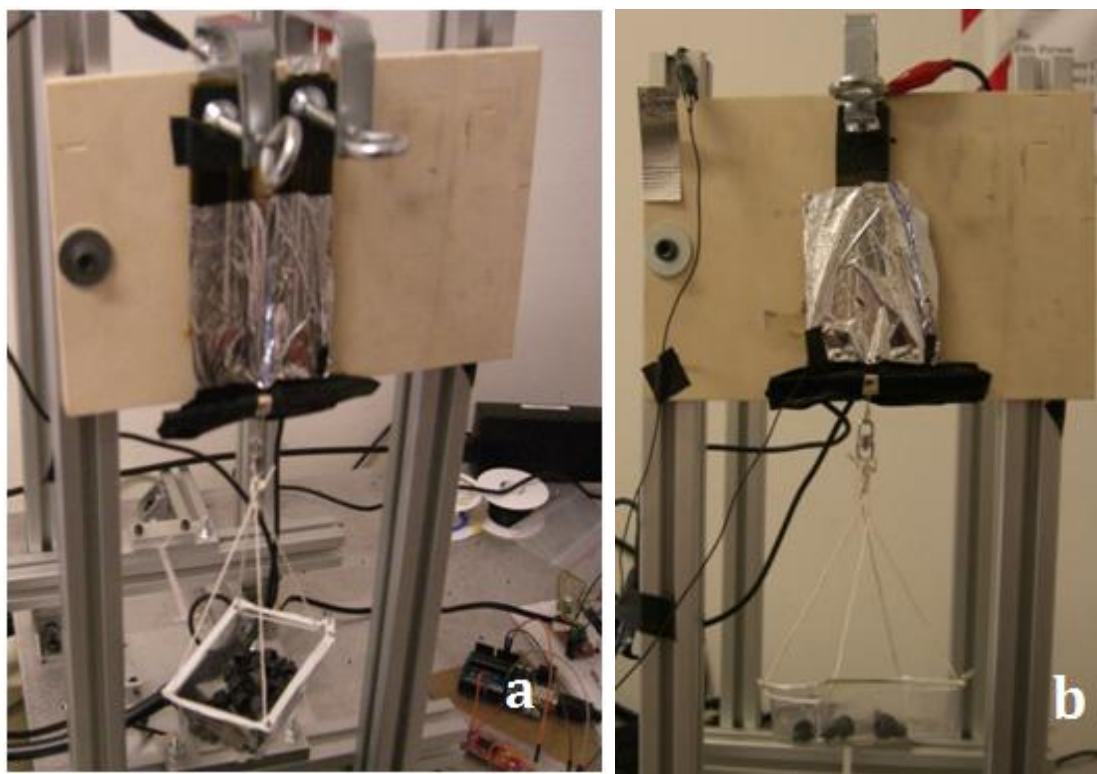


Fig.6.7 Dispositivo di elettroadesione a due elettrodi (a) e a singolo elettrodo (b)

Il sistema in equilibrio è descritto in prima approssimazione dalle seguenti equazioni:

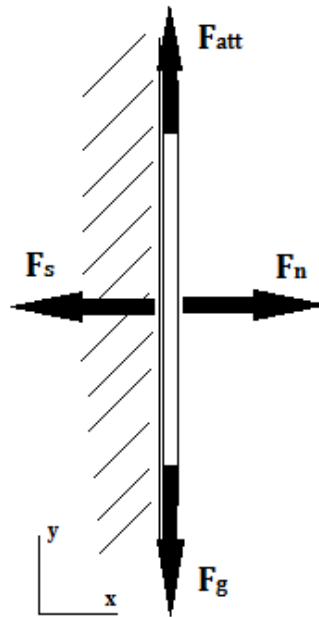


Fig.6.8 Sistema di forze in equilibrio

$$x) F_s = F_n$$

$$y) F_g = F_{att}$$

Dove F_g è la forza di gravità, F_{att} è la forza di gravità, F_s è la forza elettrostatica, F_n è la forza normale. Esprimendo i termini:

$$x) F_s = F_n$$

$$y) mg = \mu F_n$$

Una volta pesata la massa si è calcolato il valore della forza di attrazione con la relazione:

$$F_s = \frac{mg}{\mu}$$

Si è fatto variare il valore della tensione da 0 a 10000 Volt e si sono ricavati i valori della forza teorica:

$$F_s = \frac{1}{2} \epsilon_0 \left[\frac{\epsilon_{r2}}{(d + \epsilon_{r2} g)} \right]^2 V^2 S$$

Nel modello teorico si hanno delle incertezze legate a:

- valore del *gap* (g) dovuto ad aria ed impurità
- percentuale di superficie (S) di alluminio che aderisce al kapton
- valore del coefficiente di attrito statico tra alluminio e kapton

Per ridurre le variabili e dare validità più generale al modello si è tenuto conto della *pressione elettrostatica*: in questo modo viene meno l'influenza della superficie variabile.

Poiché sperimentalmente si è osservata una buona adesione tra l'alluminio e il kapton si sono calcolate le pressioni sperimentali considerando l'area nominale (30 cm²) e poi una frazione della stessa (20 cm²). Il coefficiente di attrito statico scelto è pari a 0.2 sulla base di alcuni studi (Persson, 1998).

Il confronto tra risultati teorici e sperimentali è presentato in *Fig.6.8*.

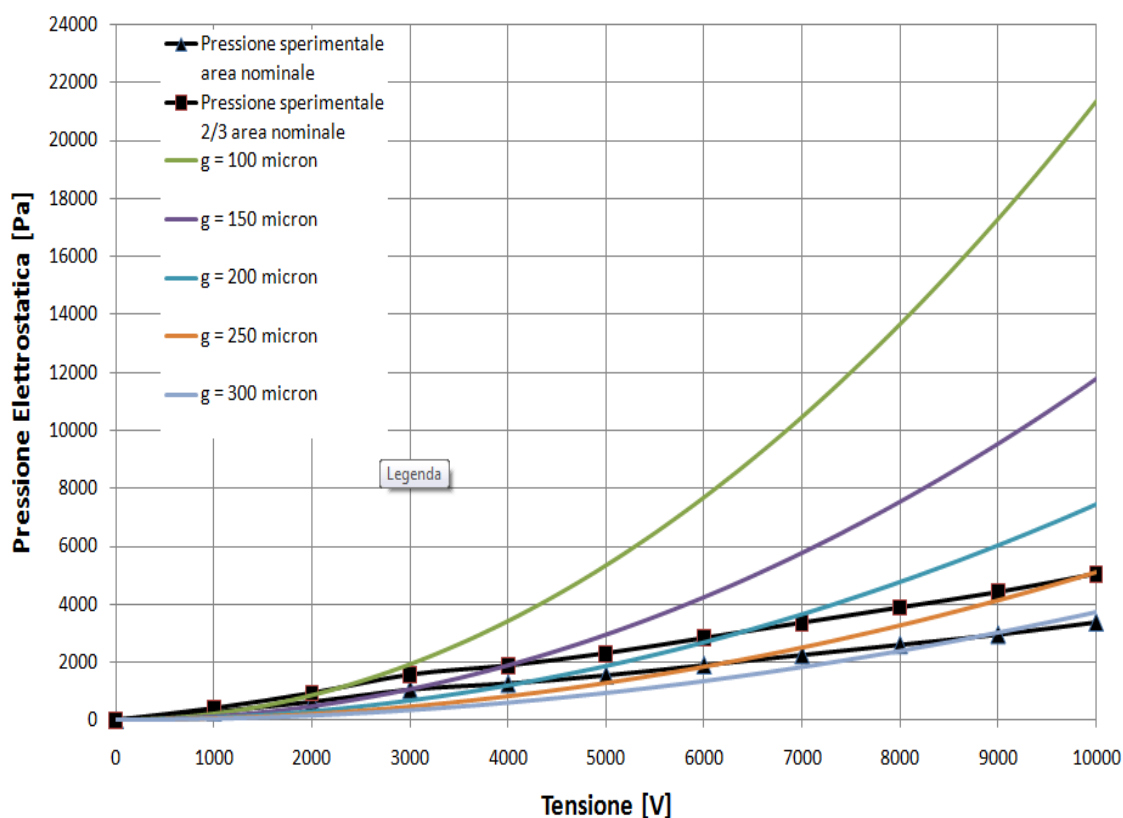


Fig.6.9 Pressione elettrostatica in funzione della tensione per differenti spessori del gap di aria (g)

Si osserva che i valori sperimentali hanno un profilo quasi lineare. Considerando la curva corrispondente ai due terzi dell'area nominale (nero con indicatori quadrati), si osserva che per valori della tensione inferiori ai 3000 Volt il comportamento è simile a quello della curva con *gap* pari a 100 micron. Oltre tale valore della tensione

la pressione sperimentale cala e si sposta progressivamente verso le curve con valori del *gap* maggiori (fino a 250 micron).

Infine si sono confrontati i valori della pressione ottenuti con due elettrodi con quelli forniti da un elettrodo singolo (*Fig6.7b*): si è riscontrato che nel primo caso si ha una pressione più che raddoppiata. Inoltre con un singolo elettrodo si va incontro a cortocircuiti più frequenti dovuti alle elevate tensioni e alla scarsa distanza tra le armature del condensatore.

I risultati per configurazione a doppio elettrodo:

V	$A_{nom} [m^2]$	$A_{2/3} [m^2]$	$\sigma_{nom} [Pa]$	$\sigma_{2/3} [Pa]$
0	0,003	0,002	0	0
1000	0,003	0,002	269,775	404,6625
2000	0,003	0,002	621,3	931,95
3000	0,003	0,002	1043,13	1564,695
4000	0,003	0,002	1254,045	1881,0675
5000	0,003	0,002	1535,265	2302,8975
6000	0,003	0,002	1886,79	2830,185
7000	0,003	0,002	2238,315	3357,4725
8000	0,003	0,002	2589,84	3884,76
9000	0,003	0,002	2941,365	4412,0475
10000	0,003	0,002	3363,195	5044,7925

Si riportano i risultati per la configurazione a singolo elettrodo in cui si evidenziano i cortocircuiti (S.C.):

V	$A_{nom} (m^2)$	$A_{2/3} (m^2)$	$\sigma_{nom} (Pa)$	$\sigma_{2/3} (Pa)$	
1000	0,0015	0,001	258,33	387,495	
2000	0,0015	0,001	539,55	809,325	
3000	0,0015	0,001	820,77	1231,155	
4000	0,0015	0,001	1101,99	1652,985	
5000	0,0015	0,001	1242,6	1863,9	
6000	0,0015	0,001	1383,21	2074,815	
7000	0,0015	0,001	1523,82	2285,73	
8000	0,0015	0,001	1523,82	2285,73	S.C.
9000	0,0015	0,001	1523,82	2285,73	S.C.
10000	0,0015	0,001	1523,82	2285,73	S.C.

6.5 Conclusioni e sviluppi futuri

Con questi test si è evidenziata la capacità del polimero di fungere da elettrodo per un dispositivo in grado di esercitare una forza di elettroadesione. La dipendenza di tale forza da diversi parametri la rende di difficile misurazione.

Il problema principale è rappresentato dai bassi valori della forza ottenibili: essendo una tecnologia recente è quindi prioritario svolgere ulteriori test per migliorarne l'efficacia.

In generale si può affermare che è possibile incrementare la forza con i seguenti accorgimenti:

- riducendo impurità e aria che costituiscono il gap (g)
- incrementando la percentuale di area in grado di aderire al substrato
- riducendo lo spessore del dielettrico pur impedendo cortocircuiti
- impiegando un dielettrico con costante dielettrica relativa elevata

Per aumentare la superficie di adesione è necessario aumentare la deformabilità degli elettrodi di TPU, ciò è possibile incrementando la conduttività degli stessi. In tal modo sarà possibile renderli gommosi riscaldandoli per effetto Joule e dunque maggiormente adattabili.

Nell'eventualità di un'applicazione in ambiente spaziale si ha il vantaggio di avere valori ridotti della forza di gravità; è quindi minore l' "effetto di taglio" di cui i sistemi elettroadesivi soffrono fortemente.

Altri vantaggi di questa tecnologia sono la capacità di interfacciarsi con un substrato di qualsiasi natura (conduttore o anche isolante) e i bassi costi del dispositivo.

Dal punto di vista teorico si dovrebbe descrivere meglio il campo elettrico presente, poiché la trattazione finora impiegata assume un campo elettrico rettilineo e che le due facce dei condensatori si "guardino direttamente". Intuitivamente le linee di campo saranno arcuate e una descrizione possibile è quella fornita in (Liu, Chen, Shen, & Zhang, 2012).

Uno degli aspetti da approfondire riguarda il *rilassamento dielettrico* dell'isolante ovvero un processo (analogo all'isteresi magnetica) per cui al variare dei campi elettrici si ha un ritardo o calo della costante dielettrica. Questo fenomeno è causato dal ritardo nella polarizzazione delle molecole che costituiscono il dielettrico al variare del campo elettrico. Esso implica un inevitabile calo dell'energia libera del

materiale. Questo ritardo nella risposta risulta piccolo per i metalli e grande per i conduttori.

Sarebbe, infine, utile al fine di caratterizzare il comportamento elettrico del circuito calcolare i tempi di carica e scarica del condensatore.

Conclusioni

In questa tesi si è sviluppato un modello termico numerico in grado di prevedere il comportamento di un corpo soggetto a varie forme di scambio termico (conduzione, convezione, irraggiamento) sia in regime stazionario che variabile. Il modello è in grado di quantificare:

1. l'intensità dei diversi flussi termici
2. il coefficiente di scambio termico convettivo (α_{conv})
3. la potenza termica spesa per ottenere determinati salti di temperatura
4. la temperatura raggiunta dal corpo a regime
5. il tempo necessario a raggiungere le condizioni di regime

Il modello è stato testato e validato durante le fasi di studio del comportamento termico delle piastrelle di SMP. I risultati sperimentali ottenuti sono in buon accordo con il modello teorico implementato e gli errori massimi sulle temperature a regime non sono mai superiori ai 2/3°C.

La principale problematica riscontrata riguarda il calcolo del flusso termico convettivo poiché dipende da un gran numero di fattori quali: geometria dell'oggetto, differenza di temperatura, pressione ambientale, tipologia di convezione e regime di moto. A causa dell'incertezza relativa all' α_{conv} si è deciso di fornire una fascia di incertezza di $\pm 25\%$.

Una seconda difficoltà riguarda la valutazione dell'area di scambio termico ed è stata superata impiegando l'approccio definito ad "area ridotta". Si è riscontrato che, per aree di scambio molto piccole ($< 10\text{cm}^2$), il modello perde precisione nella descrizione dei flussi termici e conseguentemente aumentano gli errori riguardanti la temperatura a regime.

Il modello numerico in regime stazionario è stato infine applicato all'ambiente spaziale nei casi di Worst Hot Case e Worst Cold Case, ai fini di calcolare la potenza necessaria ad effettuare la transizione da comportamento meccanico rigido a gommoso. Per varie tipologie di SMP con differenti T_g si sono scelte le proprietà ottiche della superficie più convenienti al fine di garantire la minore potenza spesa. Imponendo adeguati valori del coefficiente di assorbimento e di quello di emissività, si è ottenuto che la massima potenza richiesta per realizzare un salto di temperatura di 30°C è inferiore a 4 W.

Per il poliuretano studiato durante l'attività di tesi (TPU con 20% CB), con un valore della T_g di 298 K si ha una resistività di 420 Ωcm . Essendo nota la resistività elettrica, si calcola la resistenza e si riporta il valore della potenza elettrica per garantire una differenza di temperatura di 30°C:

$$R = \frac{\rho l}{A} = \frac{420 \Omega\text{cm} * 10\text{cm}}{10\text{cm} * 0.5\text{cm}} = 8400 \Omega$$

$$V = \sqrt{PR}$$

$T_g = 298 \text{ K}$	$R [\Omega]$	$P [\text{W}]$	V	$I (\text{A})$
WHC	8400	1.51	112.6	0.0133
WCC	8400	3.71	176.5	0.0210

I valori della tensione necessari a riscaldare il polimero per effetto Joule sono abbastanza elevati e sono destinati a crescere se si considerano anche le resistenze di contatto. Si dovrà quindi in fase progettuale, trovare la soluzione che implichi le resistenze minori oppure si dovrà migliorare la conduttività delle piastrelle polimeriche. Un valore inferiore della resistenza significa più corrente disponibile e maggiore potenza termica ottenuta per effetto Joule.

Per effetto Joule si possono ottenere facilmente potenze dell'ordine di 10 W per cui si evince che è ragionevole ipotizzare un'applicazione degli SMP in ambiente spaziale.

Si sottolinea che nello spazio gli scambi termici sono esclusivamente di tipo radiativo e conduttivo, viene quindi meno l'incertezza relativa al coefficiente di scambio termico convettivo. Il modello "in orbita" presenterà errori inferiori rispetto ai test svolti in condizione ambiente.

Negli studi futuri si potrebbero implementare nuove geometrie nel modello termico (differenti dalla lastra piana) e, se si volesse descrivere il comportamento termico dell'oggetto durante un'intera orbita, si potrebbe aggiungere un modello orbitale.

Per quanto riguarda i test svolti sugli SMP si è ricavato che:

1. oltre il 20% in massa di carbon black risultano elettricamente conduttivi (percolazione)
2. è possibile il riscaldamento per effetto Joule

3. assorbono basse potenze (1.1 W per un salto termico di 8°C)
4. presentano capacità di morphing globale e locale
5. il recupero di forma è attivabile elettricamente
6. sono in grado di esercitare una forza di elettroadesione su un oggetto di qualsiasi natura elettrica (conduttivo o isolante)

I limiti individuati sono:

1. la resistività di 420 Ωcm è un valore ancora troppo elevato per garantire un efficace flusso termico per effetto Joule, il morphing elettroattivato può essere solo parziale
2. maggiore è la concentrazione di carbon black più rigido è il comportamento meccanico del SMP e maggiore è il ritorno elastico durante il ciclo termomeccanico
3. i tempi di riscaldamento del polimero risultano elevati a causa della scarsa potenza termica fornita per effetto Joule (anche se il tempo non è un parametro chiave per il docking)
4. la pressione di elettroadesione ha valori limitati (da 0 a 5000 Pa per una superficie di 20cm²)

Per ottenere migliori prestazioni termiche ed elettriche è cruciale aumentare la conduttività dello SMP. Si avrà così a disposizione maggiore potenza termica per effetto Joule e sarà possibile ridurre i tempi di riscaldamento, ottenere maggiori salti di temperatura ed ottenere un ritorno di forma elettroattivato completo.

Le soluzioni possibili sono:

1. aumentare la concentrazione di carbon black, ma questo comporterebbe probabilmente un'eccessiva rigidità meccanica del polimero. Inoltre oltre una certa concentrazione di CB (25-30%) non si hanno sensibili riduzioni della resistività dello SMP.
2. impiegare in sostituzione al CB i nanotubi di carbonio (MWCNT) che garantiscono migliori prestazioni meccaniche ed elettriche a concentrazioni molto inferiori. In questo modo sarà possibile sfruttare la migliore conducibilità elettrica senza alterare il comportamento a memoria di forma del polimero come dimostrato in (Liang, Gou, Xu, & Mabbott, 2013), (Liu, Lv, Lan, Leng, & Du), (Luo & Mather, 2010)
3. utilizzare la configurazione proposta in (Savioli, Sguotti, Francesconi, Branz, Krahn, & Menon, 2014) in cui il polimero funge da substrato deformabile

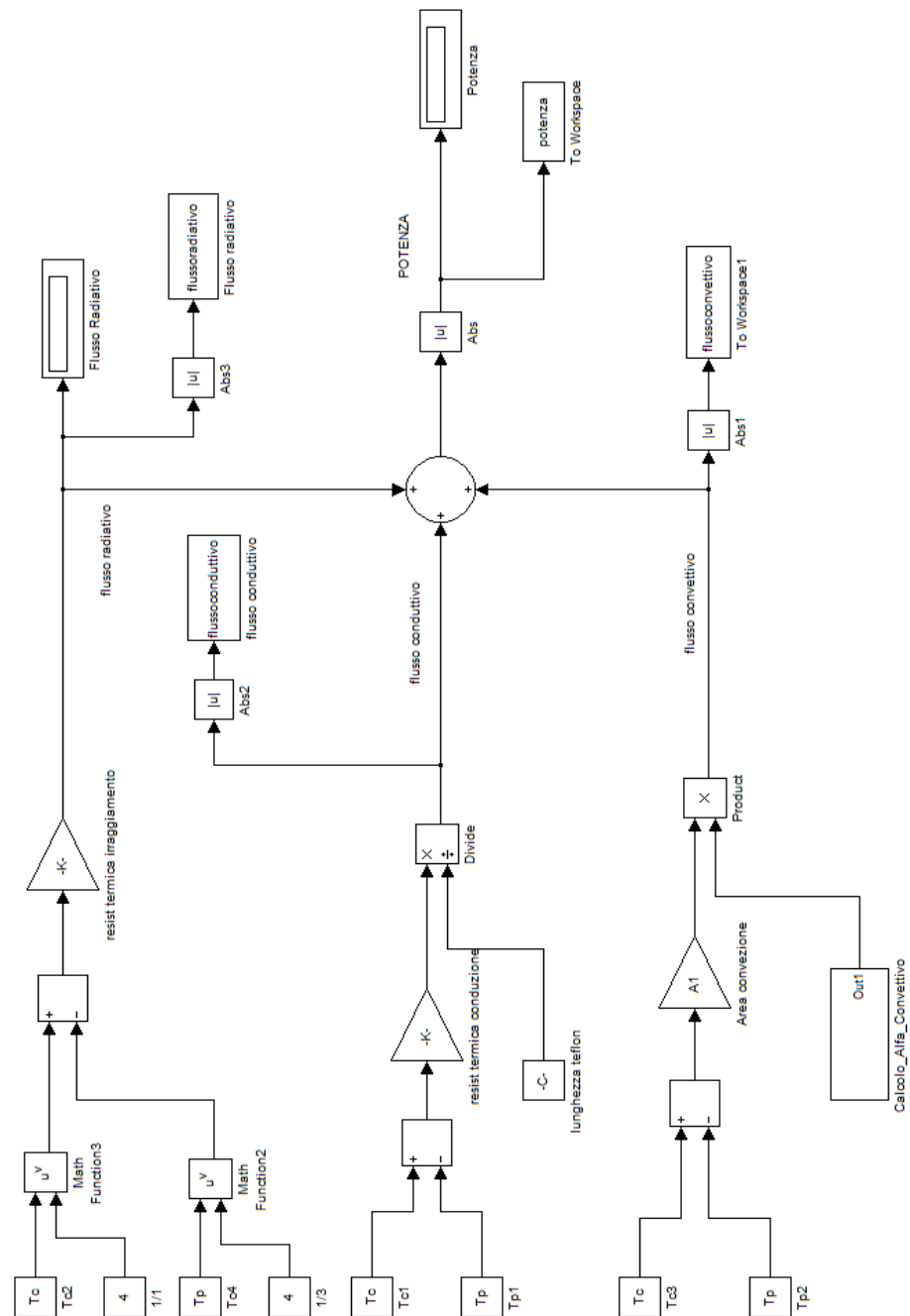
mentre l'effetto elettroadesivo e il riscaldamento per effetto Joule sono forniti da una serpentina metallica posta sulla parte posteriore dello SMP

Il ritorno elastico riduce la capacità di morphing del polimero e va quindi ridotto il più possibile. Potrebbe essere utile ridurre lo spessore delle piastrelle mantenendo però un'adeguata resistenza meccanica.

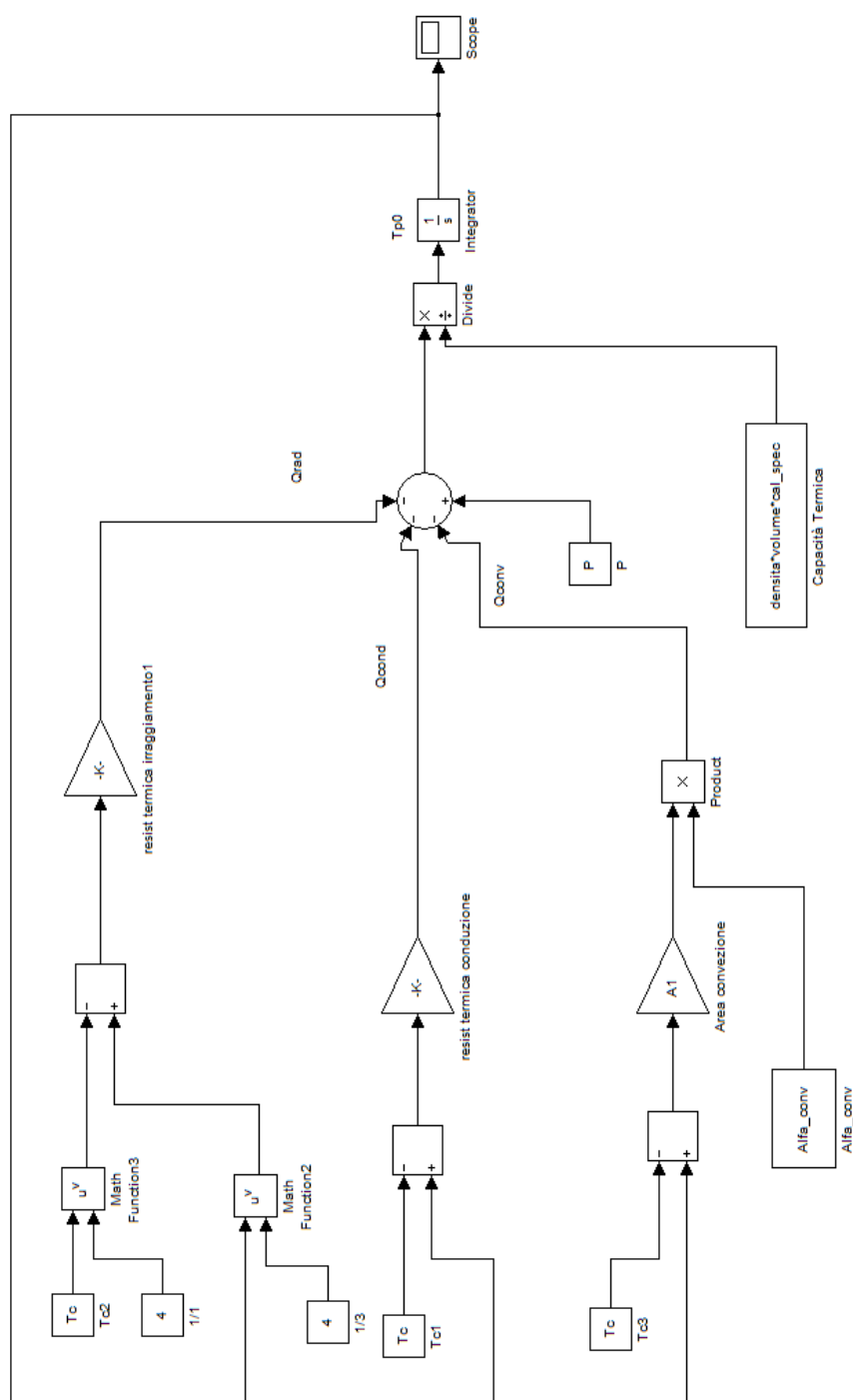
Per incrementare la forza di elettroadesione è fondamentale impiegare un isolante con elevata costante dielettrica relativa, ridurre il più possibile gli spessori tra l'elettrodo polimerico e l'oggetto da afferrare ed incrementare le caratteristiche di morphing degli elettrodi.

Appendice A: modello termico Simulink

Modello termico regime **stazionario**:



Modello termico regime **variabile**:



Bibliografia

- Bin, X., Manzoor, A., Hendra, P., Yongqing, F., & Weimin, H. (2012). High Performance Shape Memory Polyurethane Synthesized with High Molecular Weight Polyol as the Soft Segment. *Applied Sciences* .
- Bonacina, C., Cavallini, A., Di Filippo, P., & Mattarolo, L. (1975). *Lezioni di trasmissione del calore*. Cleup Ed.
- D.Nettles. (2009). Mechanism: Two Phase Conformational Entropy Viewpoint. In *Thermomechanical characterization of a shape memory polymer based syntactic foam* (p. 4-8).
- Fauri, M., Gnesotto, M., Marchesi, M., & Maschio, A. (2005). *Lezioni di Elettrotecnica*. Padova: Progetto Leonardo.
- Francesconi, A. (2010). Controllo termico. *Lezioni di Impianti e Sistemi Aerospaziali 1*. Padova.
- Germann, J., Dommer, M., Pericet-Camara, R., & Floreano, D. (2012). Active Connection Mechanism for Soft Modular Robots. *Advanced Robotics*, , 785-798.
- Gilmore, D. G., & al., e. *Spacecraft Thermal Control Handbook; Volume I*. Editore David G. Gilmore.
- Gilormini, P., & Diani, J. (2011). On modeling shape memory polymers as thermoelastic two-phase composite materials. *Elsevier Science* .
- Giorgi, N. (2009). *Studio dell'analisi termica e dell'assetto per il satellite didattico Atmocube*.
- Krahn, J., Sameoto, D., & Menon, C. (2011). Controllable biomimetic adhesion using embedded phase change materials. *Smart Materials and Structures* 20 .
- Liang, F., Gou, J., Xu, Y., & Mabbott, B. (2013). Electrical actuation and shape recovery control of shape-memory polymer nanocomposites. *International Journal of Smart and Nano Materials* .
- Liu, C., Qin, H., & Mather, P. (2007). Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry* .
- Liu, R., Chen, R., Shen, H., & Zhang, R. (2012). Wall Climbing Robot Using Electrostatic Adhesion Force Generated by Flexible Interdigital Electrodes. *International Journal of Advanced Robotic Systems* .
- Liu, Y., Liu, L., Zhang, Z., & Leng, J. (2009). Dielectric elastomer film actuators: characterization, experiment and analysis. *Smart Materials and Structures* .
- Liu, Y., Lv, H., Lan, X., Leng, J., & Du, S. (s.d.). Review of electro-active shape-memory polymer composite. *Composites Science and Technology* 69 (2009) 2064–2068 .
- Lu, H., Min Huang, W., Liang, F., & Yu, K. (s.d.). Nanoscale Design of Nano-Sized Particles in Shape-Memory Polymer Nanocomposites Driven by Electricity. *Materials* 2013, 6, 3742-3754 .

- Luo, X., & Mather, P. (2010). Conductive shape memory nanocomposites for high speed electrical actuation. *Soft Matter* .
- Menard, K. P. (1999). *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. CRC Press.
- Meng, H., & Li, G. (2013). A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites. *Elsevier* .
- Monkman, G. (1991). Robotic Compliance Control Using Memory Foams. *Industrial Robot* , Vol.18.
- Nah, C., Park, H., Cho, C., & Chang, Y. (1999). Specific Heats of Rubber Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 72, 1513–1522 .
- NASA. *Earth Orbit Environmental Heating, Guideline No.GD-AP-2301*.
- NASA. *Guidelines for Thermal Analysis of Spacecraft Hardware, Guideline No.GD-AP-2302*.
- NASA. (1994). *Natural Orbital Environment Guidelines for Use in Aerospace Vehicle Development (NASA-TM-4527)*.
- NASA. (2012). *Process for Limiting Orbital Debris*. Washington, DC 20546.
- Oleiwi, J. K., & Hamza, M. S. (2011). A Study of The Effect of Carbon Black Powder on The Physical. *Eng. & Tech. Journal*, Vol.29, No.5, 2011 .
- Pelrine, R., Prahlad, H., Eckerle, J., Kornbluh, R., & Stanford, S. (2012). *Brevetto n. US 2012/0120544 A1*. USA.
- Persson, B. (1998). On the theory of rubber friction. *Elsevier Science B.V.*
- Pötschke, P., Pegel, S., Steinberger, R., & Scholz, G. (2006). Thermoplastic Polyurethane Filled with Carbon Nanotubes for Electrical Dissipative and Conductive Applications. *7th Fall-Rubber-Colloquium*. Hannover, Germany.
- Prahad, H., Low, T. P., & E., P. (2014). *Brevetto n. 0036404 A1*. US.
- Pungor, & Erno. (1995). In *A Practical Guide to Instrumental Analysis* (p. 181-191). Florida: Boca Raton.
- Savioli, L., Sguotti, G., Francesconi, A., Branz, F., Krahn, J., & Menon, C. (2014). Morphing electroadhesive interface to manipulate uncooperative objects.
- Siskind, R., & Smith, R. *Model Development for Shape Memory Polymers*.
- Srivastava, Vikas, Chester, S., & Annand, L. (2010). Thermally actuated shape-memory polymers: Experiments, theory and numerical simulations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* .
- Varona, J., Saenz, E., Fiscal-Woodhouse, S., & Hamoui, A. A. (s.d.). Design and Fabrication of a Novel Microgripper Based on Electrostatic Actuation.

Indice delle figure

<i>Figura A.</i> Oggetti in orbita terrestre dal 1956 al 2012	11
<i>Figura B.</i> Sistema di docking in cui si evidenzia il dispositivo per l'elettroadesione	11
<i>Fig 3.1.</i> Modello termico in regime permanente	13
<i>Fig 2.2.</i> Modello termico in regime variabile	13
<i>Fig 3.3.</i> Flusso radiativo al variare dell'emissività	16
<i>Fig 1.4.</i> Flusso conduttivo al variare della lunghezza	17
<i>Fig 1.5.</i> Schematizzazioni di lastra piana orizzontale interessata da flusso convettivo	18
<i>Fig 1.6.</i> Coefficiente di scambio termico convettivo al variare della pressione	22
<i>Fig 1.7.</i> Flusso termico convettivo al variare della pressione	22
<i>Fig 4.1.</i> Flussi termici a cui è sottoposto un oggetto nello spazio	25
<i>Fig.2.2.</i> Distribuzione della radiazione solare al variare della lunghezza d'onda	27
<i>Fig.2.3.</i> Confronto tra alcuni spettri di emissione (solare, specchio in quarzo e corpo a temperatura ambiente)	27
<i>Fig.2.4.</i> Valori del coefficiente di albedo nel WHC e WCC	29
<i>Fig.2.5.</i> Valori del coefficiente di albedo al variare di lunghezza d'onda ed emissione planetaria (valori su curve)	30
<i>Fig.2.6.</i> Definizione dell'angolo β	31
<i>Fig.2.7.</i> Flussi termici che interessano un satellite spinnante in orbita LEO	31
<i>Fig.2.8.</i> Schematizzazione piastrella isoterma	33
<i>Fig.2.9.</i> Salto di temperatura in funzione della potenza per unità di area per 4 SMP con T_g differenti (WHC)	36
<i>Fig.2.10.</i> Salto di temperatura in funzione della potenza per unità di area (WCC)	40
<i>Fig.3.</i> Transizione vetrosa SMPs	43
<i>Figura 3.1.</i> Ala intelligente	46
<i>Figura 4.2.</i> Fili da sutura biodegradabili	46
<i>Figura 3.3.</i> Struttura portante FalconSAT-3	46

<i>Figura 3.4.</i> Storage Modulus per diverse tipologie di SMP	48
<i>Figura 3.9.</i> Ciclo Termomeccanico	54
<i>Fig.3.10.</i> Struttura chimica TPU e termodinamica dei blocchi	56
<i>Fig.3.11.</i> Poliuretano termoplastico in granuli e Carbon Black	57
<i>Fig. 3.12.</i> Conducibilità elettrica per TPU + CB	59
<i>Fig.3.13 .</i> Variazione della resistenza con temperatura, concentrazione, deformazione per resina epossidica (EP) con grafite termoespansa (TEG). Curva 1: TEG 6% e deformazione 20%. Curva 2: TEG 6% e deformazione 40%. Curva 3: TEG 10% e deformazione 25%	59
<i>Fig.3.14.</i> Variazione delle proprietà meccaniche al variare della concentrazione di CB	60
<i>Figura 3.15.</i> Calore specifico in funzione della temperatura per diverse concentrazioni di CB	61
<i>Figura 3.16.</i> Confronto resistività volumetrica tra TPU+CB e TPU+MWNT (MicroWalled Carbon Nanotube)	62
<i>Fig.3.17.</i> Confronto tra stabilità di deformazione (c) e stress manifestato in seguito ad attuazione per TPU+CB e TPU+CNT	62
<i>Fig.3.18.</i> Grafico Coppia(blu) e Temperatura (rosso) in funzione del Tempo per miscela con 5% CB	65
<i>Fig.3.19.</i> Plastografo Barebender (prime due immagini) e pressa a compressione P200P	65
<i>Fig.3.20 .</i> Piastrelle e film polimerici	66
<i>Fig.3.21.</i> Macchinario per la DMA	68
<i>Fig.3.22.</i> Confronto tra TPU 25°C e TPU 35°C in cui si riportano lo storage modulus e il loss modulus	69
<i>Fig.3.23.</i> Curva DMA per TPU con Tg 45°C	69
<i>Fig.3.24.</i> DSC di TPU e TPU+20%CB	70
<i>Fig.4.1.</i> Setup sperimentale	75
<i>Fig.4.2.</i> Confronto tra risultati sperimentali (blu) e teorici	78
<i>Fig.4.3.</i> Confronto tra risultati sperimentali e media dei valori teorici	78

<i>Fig.4.4.</i> Area di scambio ridotta	80
<i>Fig.4.5.</i> Confronto tra risultati sperimentali (blu) e teorici (area ridotta)	80
<i>Fig.4.6.</i> Confronto tra risultati sperimentali e media dei valori teorici (area ridotta)	81
<i>Fig.4.7.</i> Confronto valori sperimentali e valori teorici (area 6 cm ²)	83
<i>Fig.4.8.</i> Confronto dati sperimentale e media valori teorici (area 6 cm ²)	83
<i>Figura 5.1.</i> Varie fasi del ciclo termomeccanico	89
<i>Fig.5. 2.</i> Sezione per il calcolo del ritorno elastico	90
<i>Figura 5.3.</i> Ciclo termico per morphing globale	92
<i>Figura 5.4.</i> Ciclo temomeccanico costituito da: riscaldamento (1), applicazione carico (2) e raffreddamento (3), recupero forma (4)	92
<i>Fig.5.5.</i> Provino per il recupero di forma elettroattivato	95
<i>Fig.5.6.</i> Risultati teorici e sperimentali della temperatura per il recupero di forma elettroattivato	96
<i>Fig.5.7.</i> Recupero di forma elettroattivato parziale	96
<i>Fig.6.1.</i> Schematizzazione di un dispositivo per l'elettroadesione	99
<i>Fig.6.2.</i> Condensatore in rete elettrica e forza elettrostatica	100
<i>Fig.6.3.</i> Capacitore a doppio dielettrico	102
<i>Fig.6.4.</i> Tabella delle costanti dielettriche relative	105
<i>Fig.6.5.</i> Forza elettrostatica al variare del potenziale	106
<i>Fig.6.6.</i> Forza elettrostatica al variare dello spessore del dielettrico (d) e dello spessore del gap (g)	106
<i>Fig.6.7.</i> Dispositivo di elettroadesione a due elettrodi (a) e a singolo elettrodo (b)	107
<i>Fig.6.8.</i> Sistema di forze in equilibrio	108
<i>Fig.6.9.</i> Pressione elettrostatica in funzione della tensione per differenti spessori del gap di aria (g)	109