

Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polskiej Akademii Nauk

PRACA DOKTORSKA

Maria Staszczak

**Doświadczalna analiza
termomechanicznych i funkcjonalnych
właściwości wybranych poliuretanów z
pamięcią kształtu**

Promotor dr hab. inż. Elżbieta A. Pieczyska, prof. IPPT PAN

Zakład Mechaniki Doświadczalnej
Pracownia Termomechaniki Stosowanej

Warszawa 2019

Pewien zakres prezentowanych badań został zrealizowany w ramach projektu Harmonia
2011/01/M/ST8/07754 (współpraca polsko-japońska),
finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki:
"Zbadanie właściwości termomechanicznych i emisji akustycznej poliuretanu i kompozytu z
pamięcią kształtu"
oraz
w ramach pobytu badawczego w IK4-CIDETEC Technology Centre
(San Sebastian, Hiszpania)
sfinansowanego przez Europejski Instytut Wirtualny Materiałów Wielofunkcyjnych
KMM-VIN AISBL

*Składam serdeczne podziękowania Pani Promotor
dr hab. inż. Elżbiecie A. Pieczyskiej
za poświęcony mi czas, ogromną pomoc merytoryczną,
cierpliwość i sugestie, co przyczyniło się do powstania tej pracy*

Podziękowania

Ze względu na brak bezpośredniego dostępu do specjalistycznej aparatury, niektóre badania zostały przeprowadzone w ramach współpracy w specjalistycznych ośrodkach badawczych i laboratoriach. Poniżej przedstawiono ośrodki oraz koordynatorów tych badań.

Nazwa badania	Wykonawca	Miejsce
Dynamiczna analiza mechaniczna DMA próbek PU-SMP MM2520 i PU-SMP MM4520	dr Mariana Cristea	"Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Iasi, Rumunia
<ul style="list-style-type: none">Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC i badania ciepła właściwego próbek PU-SMP MM2520 oraz PU-SMP MM4520;Badania dyfraktometrii rentgenowskiej WAXS PU-SMP MM2520	dr Arkadiusz Gradys	Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Samodzielna Pracownia Polimerów i Biomateriałów
Badania PU-SMP MM4520 metodą ultradźwiękową	dr Piotr Gutkiewicz	Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Zakład Mechaniki Doświadczalnej Pracownia Badan Nieniszczących
Badania skaningowej mikroskopii elektronowej PU-SMP MM2520 i PU-SMP MM4520	dr Sylwia Golba	Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, Zakład Biomateriałów, Katowice

Wszystkim wymienionym serdecznie dziękuję.

Serdeczne podziękowania składam także prof. Hisaaki Tobushi, *AICHI Institute of Technology*, Toyota-city, oraz prof. Shunichi Hayashi, *SMP Technologies Inc.*, Tokio; za udostępnienie materiałów do badań, możliwość wygłoszenia seminariów w Japonii oraz wiele dyskusji merytorycznych, odbytych w Japonii i w kraju.

Dziękuję bardzo dr Michałowi Majowi za wykonanie badań w podczerwieni, jak również Leszkowi Urbańskiemu za pomoc w projektowaniu i realizacji badań mechanicznych.

Serdecznie dziękuję za wsparcie i wyrozumiałość - rodzicom Elenie i Aleksandrowi, mężowi Grzegorzowi, a przede wszystkim ukochanej córeczce Ani.

Doświadczalna analiza termomechanicznych i funkcjonalnych właściwości wybranych poliuretanów z pamięcią kształtu

Streszczenie

Termoplastyczne poliuretany z pamięcią kształtu to kopolimery, składające się z twardych i miękkich segmentów. Za utrwalenie kształtu pierwotnego i tymczasowego odpowiadają oddziaływania pomiędzy tymi segmentami. Jeśli polimer z pamięcią kształtu zostanie podgrzany do temperatury powyżej temperatury zeszklenia T_g , można go wówczas łatwo zdeformować. Po schłodzeniu polimeru poniżej T_g oraz odciążeniu, zmodyfikowany kształt zostaje zachowywany, a w wyniku ponownego podgrzania do temperatury powyżej T_g następuje jego powrót do kształtu początkowego.

W ramach rozprawy przeprowadzono badania właściwości mechanicznych, termomechanicznych oraz pamięci kształtu trzech rodzajów poliuretanu z pamięcią kształtu. Dwa z nich, o temperaturach zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ i $T_g \approx 45^\circ\text{C}$, zostały wyprodukowane przez *SMP Technologies Inc.* w Japonii, trzeci - o temperaturze przejścia około 100°C został zaprojektowany i wytworzony przez autorkę podczas pobytu badawczego w *IK4-CIDETEC* w Hiszpanii. W zakresie pracy przeprowadzono także szeroki program badań strukturalnych wszystkich rodzajów polimerów; m.in. badania dynamicznej analizy mechanicznej, badania kalorymetrii różnicowej, badania ultradźwiękowe, mikroskopowe, badania ciepła właściwego.

Przedstawiona praca ma charakter doświadczalny. W jej zakresie zrealizowano szeroki program rozciągania próbek poliuretanu z pamięcią kształtu w warunkach pokojowych, jak również w warunkach izotermicznych w komorze termicznej. Stosując szybką kamerę do badań w podczerwieni o wysokiej czułości, w przypadku odkształcania w warunkach pokojowych wyznaczono w sposób bezstykowy zmiany temperatury próbki w procesie rozciągania, a następnie analizowano efekty sprzężeń termomechanicznych. Stwierdzono, że poliuretany z pamięcią kształtu o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ oraz o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ są bardzo wrażliwe na prędkość odkształcania. Dla wyższych prędkości otrzymano znacząco wyższe zmiany naprężenia i temperatury. Potwierdza to, jak silnie działają w tym materiale sprzężenia termomechaniczne.

Otrzymane charakterystyki mechaniczne oraz zmiany temperatury próbek pozwoliły na wyszczególnienie trzech zakresów odkształcania: odwracalnego, nukleacji i rozwoju odkształceń trwałych oraz niszczenia. W początkowym zakresie wyznaczono doświadczalnie, a następnie obliczono na podstawie wzoru, wartości efektu termosprężystego, uzyskując dużą zgodność. Na podstawie wartości maksymalnych spadków temperatury oszacowano wartość granicy odwracalnego odkształcania tych poliuretanów.

Stosując otrzymane zależności mechaniczne i temperaturowe, jak również wyznaczone doświadczalnie wartości parametrów materiałowych, przeprowadzono bilans energetyczny poliuretanu z pamięcią kształtu o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w procesie rozciągania.

Istotną część rozprawy stanowi wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu w różnych konfiguracjach termomechanicznego obciążania. Znajomość tych parametrów ma kluczowe znaczenie dla praktycznych zastosowań polimerów z pamięcią kształtu. Stwierdzono, że właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu poliuretanów wyprodukowanych przez *SMP Technologies Inc.* są lepsze, niż otrzymane dla poliuretanu wytworzonego w *IK4-CIDETEC*, dla którego z kolei uzyskano większy zakres odkształcania.

Experimental analysis of thermomechanical and functional properties of selected shape memory polyurethanes

Abstract

Thermoplastic Shape Memory Polyurethanes (PU-SMP) are copolymers composed of hard and soft segments randomly distributed in volume which form two-phase microstructure. Interactions between these segments are responsible for the fixation of the original and temporary shape. If the PU-SMP is heated to the temperature above glass transition temperature T_g , it can be deformed easily. After cooling below its T_g , followed by unloading to remove the stress, the modified shape is maintained. Heating again above T_g enables the PU-SMP returning the original shape.

The thesis concerns an investigation of mechanical, thermomechanical and application properties of shape memory polyurethanes (PU-SMP). Three kinds of PU-SMP samples were investigated in the frames of the thesis: two of them produced by *SMP Technologies Inc.* in Japan and new PU-SMP, designed and fabricated by the author during KMM-VIN internship in *IK4-CIDETEC*, San Sebastian, Spain. The considered polymers are characterized by various mechanical properties in room conditions, according to their glass transition T_g or transformation T_{trans} temperatures: $T_g=25^\circ\text{C}$, $T_g=45^\circ\text{C}$ and $T_{trans}=100^\circ\text{C}$. The PU-SMPs were subjected to structural and thermal analysis by differential scanning calorimetry, dynamical mechanical analysis, ultrasonic testing as well as scanning electron microscopy.

The thesis is of experimental character and embraces a wide program of tension tests performed on PU-SMP specimens at room temperature as well as in a thermal chamber, at various temperatures. A fast infrared camera with a high sensitivity was used to determine temperature changes accompanying the loading of specimens at room temperature for further analysis of effects of thermomechanical couplings. PU-SMP with $T_g\approx 25^\circ\text{C}$ and with $T_g\approx 45^\circ\text{C}$ were found to be very sensitive to strain rate applied within the experimental program. Higher values of stress and temperature changes were obtained for higher strain rates. It confirms the strong effects of thermomechanical couplings in the tested materials.

Based on the obtained mechanical and the related temperature changes characteristics three stages of the deformation were distinguished for the PU-SMP tensile loading until rupture: reversible, nucleation and development of localized deformation, followed by damage stage. The value of thermoelastic effect, determined experimentally in the initial reversible tension loading, turned out to be in a good agreement with a result calculated based on the formula and the polymer constants. Yield point of the polyurethanes was determined based on maximal drops of temperature during initial stage of the tensile loading.

Energy balance of PU-SMP under tension was conducted using the stress and temperature vs. strain characteristics and experimentally obtained material parameters.

An essential part of the thesis is dedicated to determination of shape fixity and shape recovery parameters during selected configurations of thermomechanical loading. These parameters are important for applications of PU-SMP. It was found that shape fixity and shape recovery parameters of polyurethane fabricated at *SMP Technologies Inc.* are better, however a strain limit up to rupture was higher for those, produced at *IK4-CIDETEC*.

Spis treści

Streszczenie	i
Abstract	ii
1. Motywacja i przegląd literatury	1
1.1. Wprowadzenie	1
1.2. Struktura i mechanizm pamięci kształtu w polimerach/poliuretanach	4
1.3. Przykłady zastosowań poliuretanów z pamięcią kształtu	8
1.4. Przegląd opublikowanych w literaturze wyników badań	11
1.5. Cel, teza i zakres pracy doktorskiej	16
2. Charakteryzacja stanu początkowego próbek poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP	18
2.1. Wyznaczenie gęstości badanych poliuretanów z pamięcią kształtu	19
2.1.1. Wyniki pomiarów gęstości PU-SMP MM4520	20
2.1.2. Wyniki pomiarów gęstości PU-SMP MM2520	20
2.2. Wyznaczenie modułu sprężystości i współczynnika Poissona poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520 metodą badań ultradźwiękowych	21
2.3. Badania ciepła właściwego próbek poliuretanu z pamięcią kształtu	23
2.3.1. Wyniki badań ciepła właściwego PU-SMP MM2520	23
2.3.2. Wyniki badań ciepła właściwego PU-SMP MM4520	24
2.4. Badania PU-SMP metodą dynamicznej analizy mechanicznej	25
2.4.1. Wyniki DMA PU-SMP MM2520	27
2.4.2. Wyniki DMA PU-SMP MM4520	30
2.5. Badania PU-SMP za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej	32
2.5.1. Wyniki badań DSC poliuretanu z pamięcią kształtu MM2520	32
2.5.2. Wyniki badań DSC poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520	36
2.6. Badania dyfraktometrii rentgenowskiej PU-SMP MM2520	37
2.7. Badania struktury PU-SMP za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego	41
2.7.1. Wyniki badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej PU-SMP MM2520	41
2.7.2. Wyniki badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej PU-SMP MM4520	42
2.8. Podsumowanie badań stanu początkowego PU-SMP MM2520 i MM4520	43
3. PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$ - wytworzenie oraz wstępne oszacowanie właściwości termomechanicznych i pamięci kształtu	45
3.1. Opis sposobu wytworzenia PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$	46
3.2. Badania PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$ metodą dynamicznej analizy mechanicznej	47
3.2.1. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU100:0	48
3.2.2. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU80:20	49

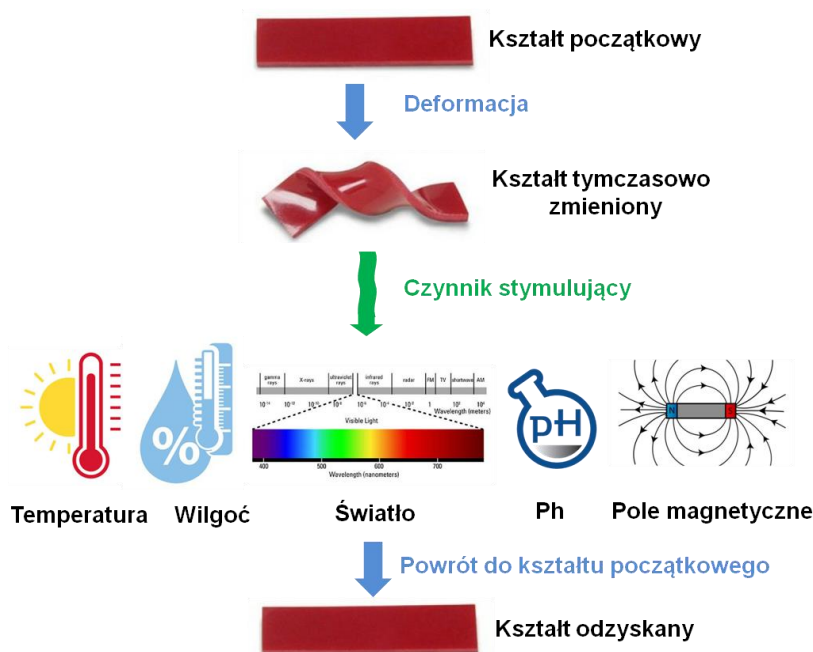
3.2.3. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU60:40	50
3.2.4. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU40:60	50
3.3. Badania PU-SMP ($T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$) metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej	51
3.3.1. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU100:0.....	52
3.3.2. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU80:20.....	53
3.3.3. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU60:40.....	54
3.3.4. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU40:60.....	54
3.4. Wyniki badań mechanicznych PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$	56
3.5. Wstępne oszacowanie właściwości pamięci kształtu PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$	58
3.5.1. Oszacowanie właściwości pamięci kształtu z zastosowaniem pieca	58
3.5.2. Oszacowanie właściwości pamięci kształtu przy użyciu wrzącej wody	59
3.6. Podsumowanie.....	60
4. Opis metodyki badań parametrów mechanicznych i zmian temperatury PU-SMP w wyniku sprzężeń termomechanicznych.....	61
4.1. Opis metodyki wyznaczania charakterystyk mechanicznych w procesie odkształcania polimeru z pamięcią kształtu w temperaturze pokojowej.....	62
4.2. Opis metodyki wyznaczania zmiany temperatury próbek PU-SMP w procesie obciążania na podstawie detekcji promieniowania podczerwonego	64
5. Zbadanie efektów sprzężeń termomechanicznych PU-SMP dla różnych prędkości odkształcania	66
5.1. Badania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$	68
5.1.1. Zbadanie wpływu prędkości odkształcania na przebieg charakterystyk mechanicznych.....	68
5.1.2. Zbadanie wpływu temperatury na zachowanie się PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ podczas rozciągania w warunkach izotermicznych	71
5.1.3. Zbadanie efektów sprzężeń termomechanicznych dla różnych prędkości rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w zakresie do zerwania	74
5.1.4. Zbadanie efektu termosprężystego oraz wyznaczenie granicy odwracalnego odkształcenia PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ dla różnych prędkości rozciągania.....	80
5.2. Badania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$	86
5.2.1. Zbadanie wpływu temperatury na charakterystyki mechaniczne PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ podczas rozciągania w warunkach izotermicznych	86
5.2.2. Zbadanie efektu termosprężystego oraz wyznaczenie granicy odwracalnego odkształcenia PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ dla różnych prędkości odkształcania	88
5.2.3. Obliczenie wartości efektu termosprężystego na podstawie teorii i wyznaczonych parametrów materiałowych PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$	90
5.2.4. Zbadanie efektu termosprężystego PU-SMP $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w kolejnych cyklach obciążania-odciążania dla różnych prędkości odkształcania	91

5.2.5. Zbadanie efektów nukleacji i rozwoju lokalizacji odkształcenia plastycznego PU-SMP $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ prowadzącego do powstawania szyjki i zniszczenia próbki	96
5.3. Podsumowanie.....	101
6. Analiza energetyczna polimeru z pamięcią kształtu PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w procesie rozciągania	102
6.1. Wprowadzenie	102
6.2. Metodyka oszacowania energetycznego PU-SMP w procesie rozciągania	104
6.3. Oszacowanie energetyczne w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w temperaturze pokojowej.....	107
6.4. Oszacowanie energetyczne w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w warunkach izotermicznych w różnych temperaturach	116
6.5. Podsumowanie.....	118
7. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu trzech rodzajów PU-SMP w procesie termomechanicznego obciążania	119
7.1. Metodyka wyznaczania parametrów odzyskiwania i zachowania kształtu PU-SMP .	120
7.2. Adaptacja stanowiska pomiarowego w celu oszacowania parametrów odzyskiwania i zachowania kształtu PU-SMP	121
7.3. Wyznaczenie parametrów pamięci kształtu PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$	123
7.3.1. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu w programie jednego cyklu termomechanicznego obciążania.....	123
7.3.2. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w programie dwóch cykli termomechanicznego obciążania	126
7.4. Wyznaczenie parametrów pamięci kształtu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$	129
7.4.1. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w programie jednego cyklu termomechanicznego obciążania	129
7.4.2. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w programie trzech cykli termomechanicznego obciążania	134
7.5. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ w cyklu termomechanicznego obciążania	138
7.6. Podsumowanie wyników badań właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu dla trzech rodzajów PU-SMP w procesie termomechanicznego obciążania.....	143
8. Podsumowanie	144
Oryginalne elementy pracy	147
Bibliografia.....	148

1. Motywacja i przegląd literatury

1.1. Wprowadzenie

Wiele przykładów materiałów i systemów, reagujących na bodźce zewnętrzne, można spotkać w przyrodzie, np. słonecznik obracający swą tarczę w kierunku odbioru maksimum promieni słonecznych, czy podmorska strzykwa, która podwyższa sztywność swego pancerza w przypadku zagrożenia [Bellamkonda, 2008]. Naukowcy od lat czerpią wiedzę z doświadczeń ewolucji pracując nad uzyskaniem materiałów zmieniających swój kształt i inne parametry pod wpływem zmiany warunków zewnętrznych [Hu *et al.*, 2012; Kempaiah, Nie, 2014]. Inspirujące przykłady występujące w przyrodzie, jak również olbrzymi postęp technologiczny spowodowały, że w ciągu ostatnich dziesięcioleci wytworzono szereg różnego rodzaju materiałów, m.in. polimerów reagujących na bodźce zewnętrzne [Lendlein, Kelch; 2002; de Las Heras Alacarón *et al.*, 2005; Roy *et al.*, 2010; Liu, Urban, 2010; Yan *et al.*, 2012; Zhai, 2013]. Tego typu polimery wykazują właściwość zmiany kształtu, wymiarów oraz cech fizycznych w odpowiedzi na zmianę odpowiedniego czynnika zewnętrznego, którym może być temperatura [Lendlein, Kelch, 2002], woda [Huang *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2006], poziom pH [Feil *et al.*, 1992; Han *et al.*, 2012], energia elektryczna [Asaka, Oguro, 2000; Cho *et al.*, 2005], światło [Lendlein *et al.*, 2005; Jiang *et al.*, 2006], pole magnetyczne [Makhosaxana *et al.*, 2000], odpowiednio dobrany rozpuszczalnik [Du, Zhang, 2010] oraz inne czynniki stymulujące (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Schemat zachowania polimerów z pamięcią kształtu

Polimery z pamięcią kształtu (ang. *Shape Memory Polymers* SMP) to nowy typ materiałów wielofunkcyjnych, charakteryzujących się właściwościami zachowania kształtu tymczasowego oraz odzyskiwania kształtu początkowego z kształtu tymczasowo zmienionego przy zadziałaniu odpowiednim czynnikiem zewnętrznym. Materiały te zostały wynalezione w latach 40-tych XX wieku [Xie, 2011; Wei *et al.*, 1998], a ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne intensywne prace badawcze nad nimi prowadzone są od lat 80-tych ubiegłego wieku.

W 1941 roku Vernon opisał zjawisko "pamięci kształtu" w patencie dotyczącym materiałów stomatologicznych z żywicy estrowej kwasu metakrylowego (*methacrylic acid ester resin*) [Vernon L.B., Vernon H.M., 1941]. Materiał posiadał "pamięć sprężystą", co pozwalało na przywrócenie kształtu pierwotnego po jego podgrzaniu. Patent ten został zgłoszony nawet wcześniej niż pojawiła się publikacja dotycząca pierwszego stopu z pamięcią kształtu AuCd, w której poprawnie opisano mechanizm zjawiska pseudosprężystości [Chang, Read, 1951]. Kolejnym ważnym krokiem w rozwoju polimerów wykazujących pamięć kształtu było odkrycie dokonane w 1960 roku, w którym polietylen kowalencyjnie usieciowany został wykorzystany do produkcji termokurczliwych rurek i folii [Rainer *et al.*, 1964]. Dwadzieścia lat później, w latach 80-tych ubiegłego wieku, zainteresowanie tymi materiałami zaczęło zdecydowanie wzrastać, w szczególności w Japonii i USA, w związku z nowymi możliwościami aplikacyjnymi materiałów o unikatowych właściwościach pamięci kształtu i niskiej gęstości. Jak wynika z pojawiających się corocznie publikacji, taka tendencja utrzymuje się do dnia dzisiejszego.

Pierwszą generacją polimerów z pamięcią kształtu był polimer na bazie polinorbornenu, wynaleziony przez *CdF-Chimie Company* we Francji w 1984r. i skomercjalizowany przez Japońską firmę *Nippon Zeon Co.* w tym samym roku pod nazwą handlową *Norsorex* [Liang *et al.*, 1997]. Wkrótce po tym zostały opracowane dwa kolejne rodzaje polimeru z pamięcią kształtu na bazie trans-poliizoprenu oraz na bazie styrenu i butadienu przez dwie inne japońskie firmy *Kuraray Co.* i *Asahi Co.* Charakteryzowały się one jednak ograniczonymi możliwościami przetwarzania [Liang *et al.*, 1997]. Te wydarzenia zapoczątkowały intensywne badania w tej tematyce na początku lat 90-tych ubiegłego wieku przez *Mitsubishi Heavy Industry*, gdzie został wynaleziony poliuretan z pamięcią kształtu (ang. *polyurethane shape memory polymer* PU-SMP), charakteryzujący się stosunkowo wysoką wytrzymałością mechaniczną, dość łatwą przetwarzalnością, jak również szerokim zakresem temperatury zeszklenia [Hayashi, 1993; Hayashi *et al.*, 1995, 2004; Ito *et al.*, 1996; Takahashi *et al.*, 1996; Tobushi *et al.*, 1996, 1997, 2001a].

W kolejnych latach zaprojektowano szereg nowych materiałów polimerowych i nadal obserwuje się intensywne działania w różnych ośrodkach na świecie, mające na celu opracowanie nowych polimerów wielofunkcyjnych [Liu *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2007; Mather *et al.*, 2009; Behl *et al.*, 2010; Lendlein, 2010; Meng, Hu, 2010; Hager *et al.*, 2015].

Porównanie właściwości polimerów ze stopami z pamięcią kształtu (*Shape Memory Alloys* SMA) na bazie tytanu przedstawiono w tabeli 1.1 [Otsuka, Wayman, 1998; Liu *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2012].

Tabela 1.1. Zestawienie właściwości SMP z właściwościami SMA

Właściwość	Polimery z pamięcią kształtu SMP	Stopy z pamięcią kształtu SMA TiNi
Gęstość [g/cm^3]	0,9 – 1,1	6 – 8
Zakres odkształcenia	do 800%	< 8%
Moduł Younga przy temperaturach < T_{trans} [GPa]	0,01 – 3	83
Moduł Younga przy temperaturach > T_{trans} [GPa]	$(0,01 – 10) \cdot 10^{-3}$	28 – 41
Naprężenie niezbędne do odkształcenia [MPa]	1 – 3	50 – 200
Naprężenie generowane podczas odzyskiwania kształtu [MPa]	1 – 3	150 – 300
Przewodność cieplna [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]	0,15 – 0,30	18
Zakres temperatury powrotu	$-20^\circ\text{C} \div +150^\circ\text{C}$	$-10^\circ\text{C} \div +100^\circ\text{C}$
Formowanie	łatwe	trudne
Koszty	stosunkowo tanie < \$10 za lb	stosunkowo drogie < \$250 za lb

Polimery z pamięcią kształtu charakteryzują się pewnymi zaletami w porównaniu do stopów z pamięcią kształtu, takimi jak:

- mała gęstość, np. typowa gęstość poliuretanu z pamięcią kształtu wynosi $1,25 \text{ g}/\text{cm}^3$, natomiast dla stopu z pamięcią kształtu TiNi SMA - $6,4 \text{ g}/\text{cm}^3$ [Otsuka, Wayman, 1998; Huang, 2002; Liu *et al.*, 2007]
- stosunkowo niskie koszty surowców, a także łatwość produkcji i obróbki [Hayashi, 1993; Huang, 2002; Liu *et al.*, 2007]
- łatwość wytwarzania materiałów wysokiej jakości oraz specjalnie ukształtowanych elementów, m.in. cienkich i ultracienkich folii i drutów, pianek o różnej porowatości przy użyciu różnych tradycyjnych, jak również zaawansowanych technologii [Hayashi, 1993; Gunes, Jana, 2008; Sun, Huang, 2010; Huang *et al.*, 2010]

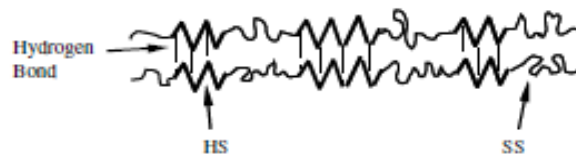
- wysoka wartość odkształcenia odzyskiwanego (około 100% podczas rozciągania ciał stałych i ponad 95% podczas ściskania pianek [Huang *et al.*, 2012]), w porównaniu do SMA, którego maksymalna wartość odkształcenia jest poniżej 10%
- możliwość ustalania temperatury przemiany w szerokim zakresie temperatury, m.in. w zakresie temperatury ludzkiego ciała
- duży potencjał recyklingu i ponownego wykorzystania przy niskich kosztach [Inoue *et al.*, 2009]
- wysoki współczynnik tłumienia w zakresie temperatury zeszklenia [Yang, 2007]
- możliwość przepuszczalności światła (przezroczystość) oraz łatwość barwienia [Li *et al.*, 2007; Jung *et al.*, 2010]
- doskonała stabilność chemiczna, a w niektórych przypadkach wysoka biogodność, a także biodegradowalność [Han *et al.*, 2007; Lendlein, Langer, 2002; Choi, Lendlein, 2007; Yakacki *et al.*, 2008; De Nardo *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010; Domańska *et al.*, 2010; Joo *et al.*, 2018].

1.2. Struktura i mechanizm pamięci kształtu w polimerach/poliuretanach

Mechanizm wykazywania pamięci kształtu w polimerach jest zdecydowanie inny niż w przypadku stopów metali, ponieważ nie występuje w nich przemiana fazowa, taka jak w stopach. Wykorzystywana jest natomiast różnica właściwości termomechanicznych polimeru poniżej i powyżej jego charakterystycznej temperatury. Temperatura, w której polimer powraca do kształtu pierwotnego, to zazwyczaj temperatura zeszklenia T_g lub temperatura przejścia T_{trans} [Hayashi, 1993].

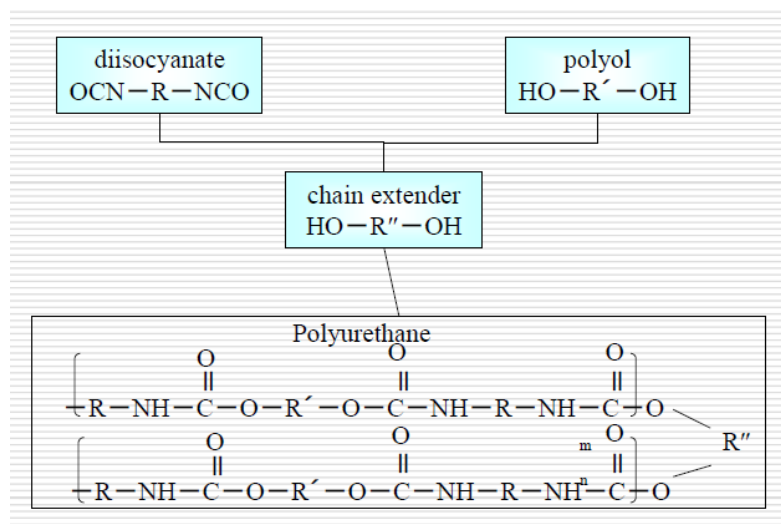
Mamy świadomość, że polimery mają zazwyczaj zdecydowanie niższe parametry wytrzymałościowe w stosunku do metali, co w wielu przypadkach ogranicza ich praktyczne zastosowania. Natomiast poliuretany z pamięcią kształtu charakteryzują stosunkowo wysokie parametry wytrzymałościowe i zmęczeniowe, w związku z czym mogą być również stosowane jako materiały konstrukcyjne.

Termoplastyczne poliuretany z pamięcią to kopolimery, składające się z twardych (*hard*) i miękkich (*soft*) segmentów, ułożonych w sposób losowy, tworzących strukturę dwufazową (rys. 1.2) [Hayashi, 1993; Qi, Boyce, 2005; Ayres *et al.*, 2007].



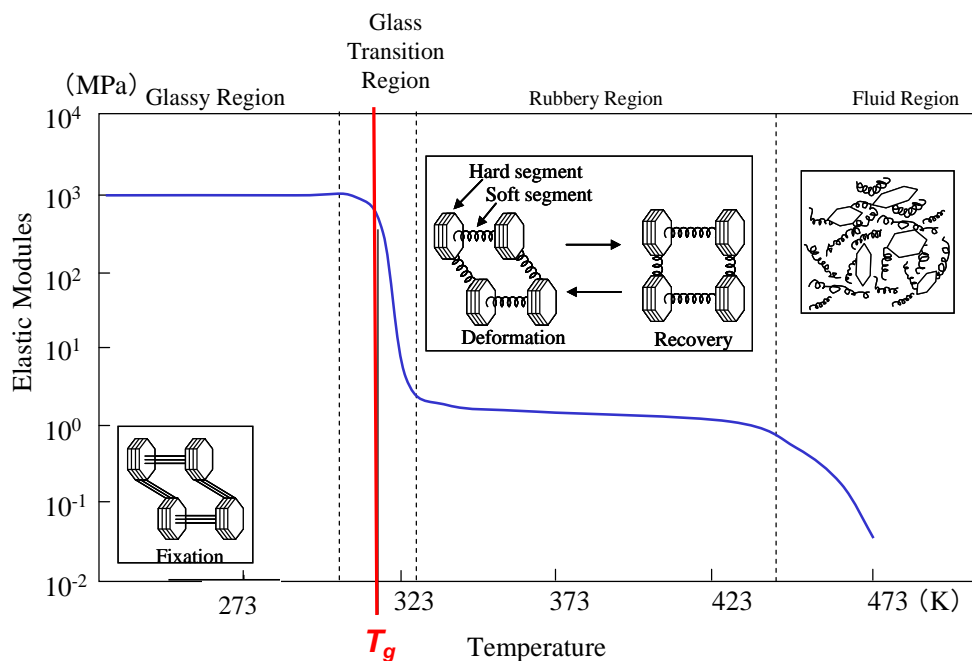
Rys. 1.2. Struktura poliuretanu z pamięcią kształtu: HS - segment twardy, SS - segment miękki [Qi, Boyce, 2005]

Za utrwalenie kształtu pierwotnego i tymczasowego odpowiadają oddziaływania pomiędzy tymi segmentami. Segmenty twarde pełnią funkcję węzłów i stabilizują kształt pierwotny. Segmenty miękkie pełnią rolę molekularnych przełączników i stabilizują kształt tymczasowy. Segmenty twarde stanowią pochodne grup izocyjanianowych oraz przedłużaczy łańcucha - ugrupowania uretanowe i mocznikowe charakteryzujące się dużą polarnością (rys. 1.3). Długie łańcuchy polioli stanowią segmenty miękkie (rys. 1.3). Stosując odpowiednie składniki chemiczne o różnych ciężarach cząsteczkowych oraz różne stosunki mieszanin otrzymuje się różne rodzaje poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP [Huang *et al.*, 2012].



Rys. 1.3. Schemat procesu syntezy poliuretanu z pamięcią kształtu, źródło [Hayashi S., Prezentacja ze strony *SMP Technologies Inc.*, <http://www2.smp techno.com/en/smp/>]

Podstawy fizyczne zjawiska pamięci kształtu w SMP przedstawiono schematycznie na rys. 1.4. Jak wynika z rysunku, właściwości mechaniczne polimeru zdecydowanie różnią się powyżej i poniżej temperatury zeszklenia T_g [Hayashi, 1993].



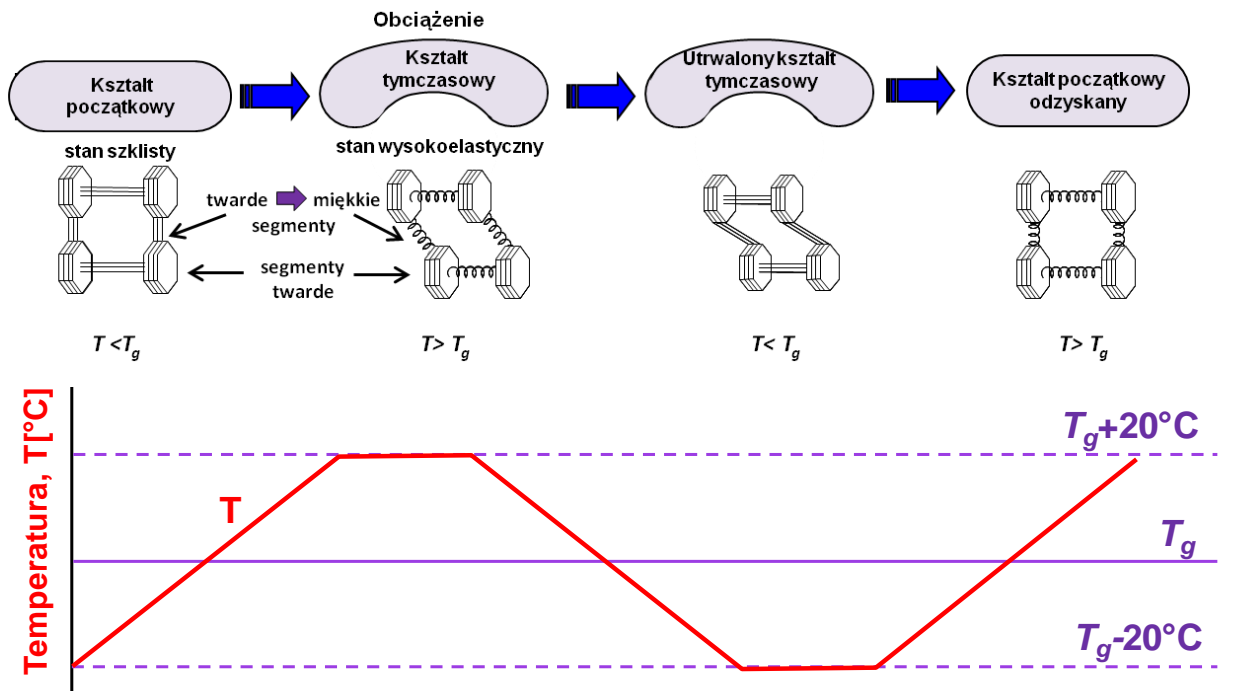
Rys. 1.4. Schemat przedstawiający budowę poliuretanu z pamięcią kształtu oraz zmianę jego modułu sprężystości w funkcji temperatury [Hayashi, 1993]

Wartość modułu Younga E termoplastycznego poliuretanu z pamięcią kształtu zmienia się znacząco w pobliżu tej temperatury i przyjmuje wysoką wartość poniżej T_g , a niską powyżej T_g . Polimer może być więc łatwo odkształcony w temperaturze powyżej T_g . Jeśli wartość tego odkształcenia jest utrzymywana również po schłodzeniu polimeru poniżej jego temperatury zeszklenia, mówimy, że odkształcenie jest zachowywane. Na poziomie molekularnym "zachowywanie" odkształcenia w tej temperaturze wynika z braku możliwości mikro przemieszczeń łańcuchów polimerowych. Natomiast w warunkach, gdy polimer zostanie ponownie podgrzany do temperatury powyżej temperatury zeszklenia, mikro przemieszczenia segmentów polimerowych stają się możliwe i odkształcenie jest odzyskiwane [Tobushi *et al.*, 1996; Tobushi *et al.*, 2013; Quay *et al.*, 1986].

W temperaturze poniżej temperatury zeszklenia T_g PU-SMP ma zwartą budowę; sztywne cząsteczki połączone są sztywnymi łącznikami (wiązami), co determinuje wysoki moduł sprężystości i niewielką podatność na odkształcenia. W pobliżu T_g sztywne cząsteczki zachowują tę właściwość, natomiast łączniki stają się podatne. Możliwy jest niewielki zakres swobodnych ruchów cząsteczek o charakterze ruchów Browna. Z kolei w jeszcze wyższej temperaturze, powyżej T_g , w pobliżu temperatury topnienia, następuje całkowite zerwanie wiązań i zachowanie polimeru podlega prawom cieczy, a ruchy Browna odgrywają dominującą rolę. Ponieważ warunki przemieszczania się cząsteczek polimeru są zasadniczo odmienne powyżej i poniżej temperatury T_g , również właściwości mechaniczne polimeru

zdecydowanie różnią się powyżej i poniżej tej temperatury. Dzięki różnicom tych właściwości możliwe jest ustalenie żądanego kształtu przy jego dużej podatności, czyli w temperaturze powyżej T_g , utrwalenie zadanego kształtu w temperaturze poniżej T_g , a następnie odzyskanie poprzedniego kształtu w określonej temperaturze - powyżej temperatury T_g [Pieczyńska, 2008].

Schemat ilustrujący efekt pamięci kształtu w polimerach oraz strukturę PU-SMP poniżej i powyżej T_g przedstawiono na rys. 1.5.



Rys. 1.5. Schemat ilustrujący efekt pamięci kształtu w polimerach oraz strukturę PU-SMP poniżej i powyżej T_g [Pieczyńska *et al.*, 2016a]

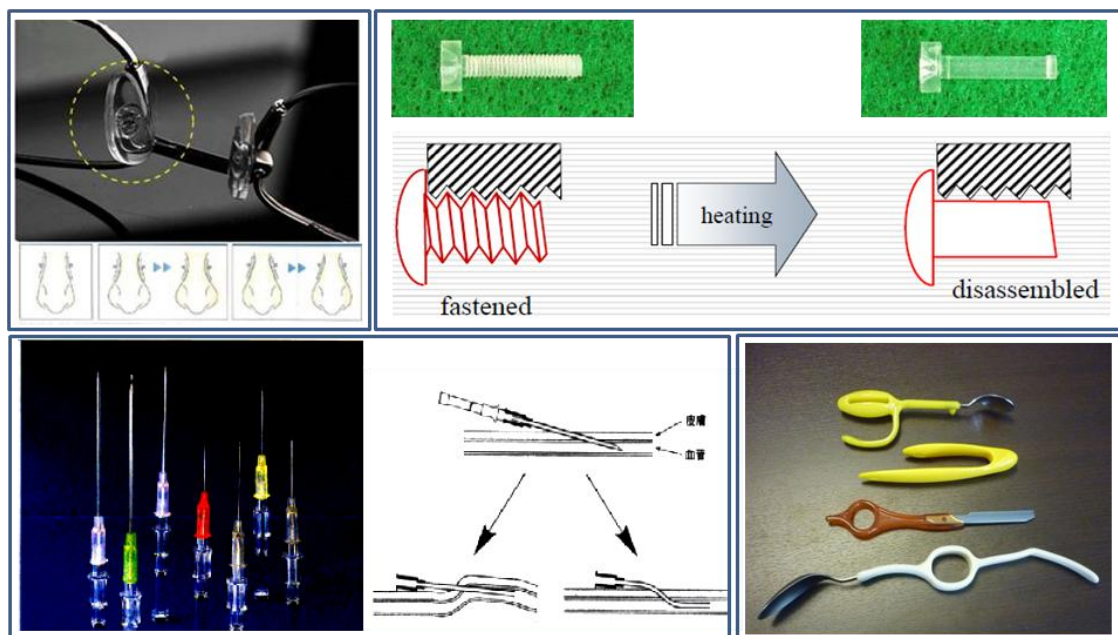
Tak więc, polimer podgrzany powyżej temperatury zeszklenia T_g można łatwo zdeformować. Po schłodzeniu poniżej T_g , a następnie odciążeniu, zmodyfikowany kształt jest zachowywany. Ponowne podgrzanie do temperatury powyżej T_g powoduje powrót do kształtu pierwotnego (rys. 1.5) [Lendlein, Kelch, 2002; Tobushi *et al.*, 2013].

1.3. Przykłady zastosowań poliuretanów z pamięcią kształtu

Odpowiednie wykorzystanie właściwości PU-SMP umożliwia ich różnorodne zastosowania praktyczne. Wybrane przykłady zastosowań polimerów z pamięcią kształtu przedstawiono na rys. 1.6-1.7.

W przemyśle medycznym poliuretany z pamięcią kształtu są stosowane do produkcji:

- specjalnych igieł do strzykawek (rys. 1.6), która staje się miękka w temperaturze ciała, co umożliwia bezbolesne i długotrwałe dozowanie leku, co jest szczególnie ważne w przypadku stosowania u dzieci
- stentów naczyniowych; zastosowano je *in vitro* za pomocą ogrzewania laserowego [Baer *et al.*, 2007]
- drutów do usuwania zakrzepu aktywowanych za pomocą diodowego światła laserowego [Small *et al.*, 2005].
- adapterów igły do dializy w celu zmniejszania naprężenia hemodynamicznego w protezie tętniczo-żylnej [Ortega *et al.*, 2007].
- mikroaktuatorów na bazie PU-SMP do leczenia udaru mózgu
- „nosków” do okularów, które mają podobne właściwości mechaniczne, jak nos człowieka, co umożliwia wygodne noszenie okularów (rys. 1.6)
- uchwytów narzędzi (łyżki, widelca, nożyczek, szczoteczki do zębów) przeznaczonych dla osób niepełnosprawnych, pozbawionych własności chwytowych palca czy nawet całej dłoni, ułatwiających wykonywanie podstawowych czynności (rys. 1.6).



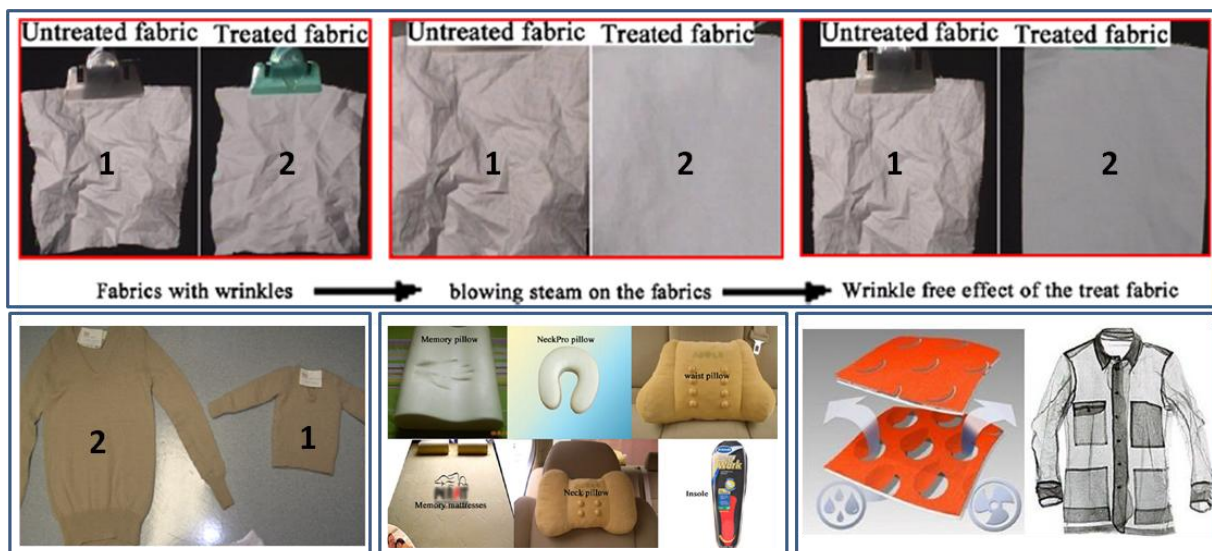
Rys. 1.6. Przykłady zastosowań PU-SMP w przemyśle medycznym i lotniczym

Poliuretany z pamięcią kształtu, ich pianki oraz kompozyty są wykorzystywane również w nowoczesnych zastosowaniach technicznych, m.in. kosmicznych i lotniczych:

- w samorozkładanych (ang. *self-depolyable*) elementach konstrukcyjnych, m.in. w żaglach słonecznych statków kosmicznych, w panelach słonecznych oraz w antenach satelitarnych [Sokolowski, Tan, 2007; Liu *et al.*, 2014]; te elementy konstrukcyjne muszą być kompaktowe z powodu ograniczonej przestrzeni wewnątrz wyrzeliwujących je rakiet, natomiast później muszą mieć rozszerzoną konfigurację.
- do produkcji specjalnych wkrętów o zmieniającym się kształcie gwintu pod wpływem zmiany temperatury, co umożliwia skomplikowany montaż (rys. 1.6).

Ponadto, poliuretany z pamięcią kształtu są wykorzystywane do produkcji różnych wyrobów tekstylnych, co zostało przedstawiono na rys. 1,7, mianowicie:

- poduszek i materaców z pamięcią kształtu, wkładek do butów, obuwia sportowego, które dopasowują się do kształtu ciała, co zapewnia odpowiedni komfort [Hu *et al.*, 2012]
- materiałów oddychających, dostosowujących się do warunków otoczenia, np. "inteligentna" bielizna, odzież sportowa (m.in. koszulki Nike, wykorzystujące technologie Nike Sphere React Cool); w wysokich temperaturach, tzw. "otworki" tkaniny otwierają się, aby umożliwić odprowadzanie ciepła i wilgoci do otoczenia, natomiast w niskich temperaturach "otworki" zamykają się, co pozwala utrzymać stałą temperaturę [Nike 2007, Featured Technology, Nike Sphere React Cool http://store.nike.com/?country=US&lang_locale=en_US&l=shop,pdp,ctr-inline/cid-100701/pid-240998#l=shop,pdp,ctr-inline/cid-100701/pid-240998].
- tkanin bawełnianych poddanych działaniu emulsji poliuretanu z pamięcią kształtu (2); w tkaninach tego typu obserwuje się efekt pozbawienia się zagnieceń podczas dmuchania na nie parą (1 - tkanina bez dodatku PU-SMP) [Hu *et al.*, 2012]
- wełnianej odzieży poddanej działaniu emulsji poliuretanu z pamięcią kształtu (2), co pozwala na korzystniejsze zachowanie wymiarów w porównaniu z odzieżą bez dodatku PU-SMP (1) [Hu *et al.*, 2012]



Rys. 1.7. Przykłady zastosowań PU-SMP w przemyśle tekstylnym

Właściwości polimerów z pamięcią kształtu znakomicie uzupełniają zachowania stopów z pamięcią kształtu w niektórych aplikacjach, np. w kompozytach z pamięcią kształtu (ang. *Shape Memory Composites SMC*). Moduł sprężystości SMA jest niski w temperaturze poniżej początku przemiany martenzytycznej A_s i wysoki w temperaturach powyżej końca przemiany martenzytycznej A_f . Z kolei dla SMP moduł ten jest niski w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia T_g , a wysoki poniżej T_g . W wyniku połączenia SMA i SMP otrzymuje się nowy materiał kompozytowy o kombinacji właściwości mechanicznych i termomechanicznych, określonej wzajemnym udziałem faz stopu i polimeru z pamięcią kształtu [Tobushi *et al.*, 2011; Tobushi *et al.*, 2013].

1.4. Przegląd opublikowanych w literaturze wyników badań

Efekt pamięci kształtu w polimerach nie jest swoistą właściwością materiału; wynika z wzajemnych oddziaływań struktury i morfologii polimeru oraz sposobu jego wytwarzania [Lendlein, Kelch, 2002]. Aby zapewnić wysoką niezawodność oraz przewidzieć możliwości pamięci kształtu nowych materiałów o ciągle modyfikowanych parametrach, np. poliuretanu z pamięcią kształtu, istotne jest prowadzenie systematycznych kompleksowych badań, w szczególności właściwości strukturalnych, mechanicznych, termicznych oraz funkcjonalnych.

Od wielu lat badaniami poliuretanu z pamięcią kształtu zajmuje się zespół H. Tobushiego w Japonii. Wraz z S. Hayashi, wynalazcą oraz autorem pierwszej publikacji na temat poliuretanu z pamięcią kształtu [Hayashi, 1993], opublikowali wiele prac z tej tematyki. Ponadto, to właśnie Tobushi i Hayashi po raz pierwszy zaproponowali metodykę wyznaczania parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu, definiując i wyznaczając wielkości tzw. *shape fixity* i *shape recovery*. Skomplikowana struktura oraz wysoka wrażliwość na czynniki zewnętrzne powodują, że charakterystyki poliuretanów z pamięcią kształtu są nadal mało poznane, co motywuje do prowadzenia dalszych badań tych materiałów.

Podstawowe charakterystyki właściwości mechanicznych i temperaturowych poliuretanu z pamięcią kształtu zostały przedstawione w pracach [Hayashi, 1993; Tobushi *et al.*, 1992; 1996a; 1996b]. Podkreślono w nich następujące cechy tych materiałów: możliwość ustalania temperatury przemiany w szerokim zakresie temperatury, m.in. w zakresie temperatury ciała, przezroczystość i łatwość barwienia, stosunkowo niskie koszty surowców i produkcji, a także łatwość formowania. Przedstawiono również przykłady zastosowań tych polimerów ze względu na ich właściwości pamięci kształtu, jak również stosunkowo dużą wytrzymałość w porównaniu do innych polimerów.

Wyniki badań właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu poliuretanu z pamięcią kształtu w postaci cienkiej folii o temperaturach zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ i $T_g \approx 55^\circ\text{C}$ w procesie cyklicznego programu termomechanicznego obciążania prowadzonego w różnych temperaturach przedstawiono w pracy [Tobushi *et al.*, 1998]. Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, że w przypadku obciążenia powyżej temperatury zeszklenia T_g oraz w okolicy T_g właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu są bardzo korzystne, natomiast w przypadku obciążania poniżej T_g są niskie. Stwierdzono również, że właściwości termomechaniczne tych materiałów o różnych T_g są podobne, pomimo różnicy w temperaturach zeszklenia.

W pracy Tobushego i Hayashego ze specjalistami z Francji [Poliane *et al.*, 2000] zbadano właściwości mechaniczne cienkiej folii poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_g \approx 55^\circ\text{C}$ za pomocą różnych testów mechanicznych, m.in. nanoindentacji, przeprowadzonych w temperaturze pokojowej. Wyznaczono wartość modułu Young'a, potwierdzono lepkosprężyste zachowanie materiału.

W pracy [Tobushi *et al.*, 2006] zbadano wpływ warunków utrzymywania odkształcenia na odzyskiwanie kształtu i formowanie wtórne (ang. *secondary shape forming*) poliuretanu z pamięcią kształtu w postaci folii o $T_g \approx 65^\circ\text{C}$. Stwierdzono, że formowanie wtórne pojawia się, gdy temperatura, „utrzymywania kształtu” jest wyższa niż temperatura T_g . Zauważono, że odkształcenie nieodwracalne wzrasta stopniowo wraz ze wzrostem zarówno temperatury utrzymywania, jak również czasu utrzymywania w temperaturze powyżej T_g .

W pracy [Tobushi *et al.*, 2008] zbadano wpływ warunków utrzymywania odkształcenia na odzyskiwanie kształtu poliuretanu z pamięcią kształtu w postaci folii o $T_g \approx 65^\circ\text{C}$ w procesie rozciągania, jak również w postaci arkusza o $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ w procesie trzypunktowego zginania. Stwierdzono również, że im wyższa temperatura utrzymywania i dłuższy czas utrzymywania, tym wyższa wartość odkształcenia nieodwracalnego.

Wyniki badań poliuretanowej pianki z pamięcią kształtu o $T_g \approx 55^\circ\text{C}$ przedstawiono w pracy [Tobushi *et al.*, 2001a]. Zbadano właściwości termomechaniczne tej pianki w procesie ściskania w cyklicznym programie termomechanicznego obciążania, a także określono wpływ zakresu odkształcania na kształt nadany w temperaturze powyżej T_g . Podkreślono, że badana pianka poliuretanowa może być zastosowana w konstrukcjach dużych elementów maszyn. Wpływ warunków programu termomechanicznego obciążania pianki, m.in. czasu, temperatury oraz zakresu odkształcenia, na odzyskanie jej początkowego kształtu był również badany przez Tobushiego w pracy [Tobushi *et al.*, 2004].

Zaproponowano również w literaturze wyniki modelowania tych materiałów. Do modelowania polimerów z pamięcią kształtu w literaturze stosowane są dwa różne podejścia:

- modele termolepkosprężyste (reologiczne), traktujące polimer z pamięcią kształtu jako materiał jednorodny;
- modele, w których polimer z pamięcią kształtu jest traktowany jako materiał dwufazowy, w którym pod wpływem temperatury następuje przemiana fazowa.

Jednym z przykładów pierwszej grupy modeli jest model Tobushiego. W 1997 roku Tobushi i inni zaproponowali liniowy model konstytutywny polimeru z pamięcią kształtu, oparty na teorii lepkosprężystości [Tobushi *et al.*, 1997]. W kolejnej pracy autorzy przedstawili rozwinięcie tego modelu, poprzez wprowadzenie nieliniowości

termomechanicznej [Tobushi *et al.*, 2001b]. Proponowana teoria wykazuje dobrą zgodność z eksperymentalnymi wynikami badań właściwości termomechanicznych poliuretanu z pamięcią kształtu, m.in. właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu. Otrzymane wyniki są istotne przy projektowaniu elementów wykonanych z takich polimerów.

Model oparty na przemianie fazowej do tego typu materiałów został zaproponowany przez K. Kowalczyk-Gajewską i zweryfikowany doświadczalnie w pracach z udziałem autorki niniejszej rozprawy [Pieczyska *et al.*, 2015a, 2016a, 2017]. Jako punkt wyjścia do formułowanego modelu przyjęto model zaproponowany w pracy [Qi *et al.*, 2008].

W proponowanym modelu polimer z pamięcią kształtu jest opisywany jako materiał dwufazowy, składający się z fazy miękkiej (gumopodobnej) i fazy twardej (szklistej). Fazy te odpowiadają miękkim i twardym domenom. Udział poszczególnych faz zależy od temperatury według następującej zależności, ustalonej na podstawie badań dynamicznej analizy mechanicznej DMA:

$$f_r = \frac{1}{1 + \exp(-(T - T_r)/A)}, f_g = 1 - f_r, \quad (1.1)$$

gdzie f_r i f_g - udział odpowiednio fazy miękkiej (rubbery) i twardej (glassy) w elemencie objętości polimeru z pamięcią kształtu,

T – aktualna temperatura,

T_r - temperatura referencyjna powiązana z temperaturą zeszklenia T_g ,

A - parametr umożliwiający uwzględnienie długości zakresu temperatur, w którym występują porównywalne ilości obu faz.

Dla fazy gumopodobnej został przyjęty hipersprężysty model Arrudy-Boyce'a (ang. *the Langevein chain-based Arruda-Boyce eight chain model*) [Arruda, Boyce, 1993], który dobrze opisuje zachowanie izotropowych jednorodnych elastomerów w dużym zakresie odkształceń.

Dla fazy szklistej został przyjęty model sprężysto-lepkoplastyczny.

Hu i współautorzy zbadali związek pomiędzy właściwościami pamięci kształtu a warunkami cyklicznego programu termomechanicznego obciążenia w poliuretanie z pamięcią kształtu o $T_g \approx 42^\circ\text{C}$ w postaci cienkiej folii [Hu *et al.*, 2005]. Zauważono, że ten polimer wykazuje dobre właściwości pamięci kształtu, kiedy proces odkształcenia zachodzi w zakresie temperatury od T_g do $T_g + 25^\circ\text{C}$. Stwierdzono, że osiągnięcie dobrych właściwości zachowania kształtu wymaga schłodzenia tego materiału do $T_g - 20^\circ\text{C}$. Zaobserwowano również, że parametr odzyskiwania kształtu wzrasta wraz ze wzrostem prędkości odkształcania oraz wraz ze zmniejszeniem wartości odkształcenia maksymalnego. Aby

odzyskać kształt początkowy, polimer musi być ponownie podgrzany do temperatury, w której był odkształcany.

W pracy Santiago i współautorów przedstawiono wyniki badań właściwości pamięci kształtu w cyklu termomechanicznego obciążania komercyjnego amorficznego poliuretanu z pamięcią kształtu Tecoflex (TFX EG-72D). Pokazano również jak czas utrzymywania naprężenia wpływa na właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu w kolejnych cyklach termomechanicznych [Santiago *et al.*, 2014].

Wpływ temperatury i wilgotności na zachowanie mechaniczne PU-SMP o $T_g \approx 35^\circ\text{C}$, przedstawiono w pracach [Yang *et al.*, 2006; Yang, 2007; Huang *et al.*, 2012]. Podobnego typu PU-SMP, ale o innych temperaturach zeszklenia, są przedmiotem niniejszej rozprawy.

Od 2004 roku prace badawcze w tematyce badania właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu prowadzone są w IPPT PAN, również w ramach projektu NCN Harmonia, we współpracy międzynarodowej z Japonią. Przedmiotem badań były próbki produkcji *Mitsubishi Heavy Industry*, potem *Diaplex*, obecnie *SMP Technologies Inc.*

Interesujące wyniki badań wstępnych, w szczególności efektów sprzężeń termomechanicznych w procesie odkształcania poliuretanu z pamięcią kształtu, skłoniły autorkę do rozwinięcia tych badań w ramach pracy doktorskiej.

Zupełnie nowym kierunkiem było zbadanie efektów sprzężeń termomechanicznych w tych materiałach. Efekty sprzężeń termomechanicznych, tj. wzajemnych oddziaływań pól odkształcenia i temperatury, często obserwowane są w przyrodzie. Ponieważ temperatury topnienia polimerów są stosunkowo niskie, efekty sprzężeń termomechanicznych w sposób istotny mogą wpływać na zachowanie tych materiałów w warunkach różnych obciążeń. Efekty sprzężeń termomechanicznych w polimerach są stosunkowo mało poznane. Niewiele ośrodków zajmuje się ich badaniem w polimerach, tym niemniej można wymienić przykłady prac, w których badano również sprzężenia w polimerach.

Arruda i inni badali sprzężenia termomechaniczne podczas ściskania poli(metakrylanu) metylu (ang. *polymethyl methacrylate* PMMA) w różnych temperaturach, w zakresie pomiędzy temperaturą pokojową i zeszklenia [Arruda *et al.*, 1995]. Wattrisse i inni zbadali wpływ efektów termomechanicznych towarzyszących lokalizacji odkształcenia w polikrystalicznym termoplastycznym poliamidzie w procesie rozciągania w temperaturze pokojowej za pomocą termografii w podczerwieni [Wattrisse *et al.*, 2002].

W pracy [Moreau *et al.*, 2005] przeprowadzono analizę efektów termosprężystych towarzyszących deformacji poli(metakrylanu) metylu oraz poliwęglanu (ang. *polycarbonate*

PC), podczas gdy termomechaniczne zachowanie tych polimerów w procesie dynamicznego ściskania zostało zbadane przez Li i Lambros [Li, Lambros, 2001].

Efekty termomechaniczne towarzyszące cyklicznej deformacji poliamidu zbadano w pracy [Pieczyska *et al.*, 2002a]. Natomiast efekty sprzężeń termomechanicznych występujące w procesie rozciągania w stalach austenitycznych, poliamidach oraz stopach z pamięcią kształtu przedstawiono w pracy [Pieczyska *et al.*, 2002b]. Zmianę charakteru zależności temperatury próbki przyjęto jako kryterium do wyznaczenia granicy pomiędzy reżimem sprężystym i plastycznym.

W pracy A. Chrysochoosa przedstawiono zastosowanie termografii w podczerwieni do analizy zachowania termomechanicznego różnych materiałów pod obciążeniem, m.in. poli(metakrylanu) metylu oraz poliwęglanu [Chrysochoos, 2012]. W pracy [Benaarbia *et al.*, 2014] technika ta została wykorzystana do zbadania wpływu wilgotności względnej oraz częstotliwości obciążenia na zachowanie termomechaniczne poliamidu PA6.6 w procesie rozciągania. Natomiast w pracy [Wang *et al.*, 2013] zastosowano termografię w podczerwieni w celu wyznaczenia na podstawie efektu termosprężystego liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej materiałów polimerowych.

Na podstawie przeglądu literatury stwierdzono, że w żadnym ośrodku naukowym nie przeprowadzono kompleksowych badań poliuretanu z pamięcią kształtu w różnych warunkach obciążania, w szczególności rejestrując efekty sprzężeń termomechanicznych czułą i szybką kamerą badań w podczerwieni. Brak tego typu badań w literaturze zainspirował autorkę do podjęcia tej tematyki badawczej w ramach pracy doktorskiej.

Ważną część tej rozprawy stanowi ponadto wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu w różnych konfiguracjach termomechanicznego obciążania. To bardzo trudne w realizacji doświadczenie ma kluczowe znaczenie dla praktycznych zastosowań tego typu nowoczesnych materiałów.

Kompleksowa analiza zachowania i właściwości poliuretanu z pamięcią kształtu w różnych warunkach w perspektywie czasu powinna przyczynić się do dalszego rozwoju i nowych aplikacji materiałów wielofunkcyjnych, które znajdują zastosowanie w nowych produktach i rozwiązaniach technologicznych.

1.5. Cel, teza i zakres pracy doktorskiej

Celem pracy jest zbadanie wpływu prędkości odkształcania na właściwości termomechaniczne oraz analiza parametrów zachowania i odzyskania kształtu wybranych polimerów z pamięcią kształtu.

Przedmiotem pracy są właściwości mechaniczne, termomechaniczne i pamięci kształtu trzech rodzajów polimeru z pamięcią kształtu: poliuretanu o temperaturach zeszklenia powyżej i w pobliżu temperatury pokojowej (produkcji *SMP Technologies Inc.* w Japonii) oraz poliuretanu o temperaturze przejścia około 100°C (wytworzonego w IK4-CIDETEC w Hiszpanii z udziałem autorki).

Zostały sformułowane dwie tezy pracy doktorskiej:

- A. Duża wrażliwość poliuretanu z pamięcią kształtu na prędkość odkształcania przejawia się w charakterystykach mechanicznych, termicznych oraz rozwoju lokalizacji odkształcenia.
- B. Parametry zachowania i odzyskiwania kształtu są dobrą miarą jakości poliuretanu z pamięcią kształtu.

Udowodnienie tak postawionych tez określa następujący zakres pracy, który obejmuje następujące zadania:

1. Charakteryzację stanu wyjściowego dwóch rodzajów poliuretanu z pamięcią kształtu: pomiary gęstości, ciepła właściwego, wyznaczenie modułu sprężystości i współczynnika Poissona techniką ultradźwiękową, przeprowadzenie badań dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC); oszacowanie wartości modułu sprężystości, modułu stratności oraz wartości charakterystycznej temperatury (zeszklenia T_g), badania powierzchni próbek za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.
2. Wytworzenie nowego poliuretanu z pamięcią kształtu o korzystnych właściwościach mechanicznych i dużym zakresie odkształcenia na bazie dwóch prepolimerów - trójfunkcyjnego PU6000 oraz dwufunkcyjnego PU4000; scharakteryzowanie jego stanu wyjściowego; przeprowadzenie badań dynamicznej analizy mechanicznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej; oszacowanie wartości charakterystycznej temperatury (przejścia T_{trans}).
3. Zbadanie wpływu prędkości odkształcania na przebieg charakterystyk mechanicznych i efekty sprzężeń termomechanicznych w procesie rozciągania. Wyznaczenie

charakterystyk mechanicznych oraz towarzyszących im zmian temperatury dla różnych prędkości; zbadanie efektu termosprężystego i granicy odwracalnego odkształcenia; zbadanie efektów nukleacji i ewolucji lokalizacji odkształcenia plastycznego prowadzących do powstawania szyjki i zniszczenia próbki.

4. Zbadanie wpływu temperatury na właściwości mechaniczne wybranych poliuretanów z pamięcią kształtu w procesie rozciągania w warunkach izotermicznych (badania w komorze termicznej w ustalonej temperaturze).
5. Zbadanie charakterystyk mechanicznych i temperaturowych poliuretanu z pamięcią kształtu w kolejnych cyklach rozciągania.
6. Oszacowanie pracy dostarczonej przez maszynę wytrzymałościową; „energii zmagazynowanej” i „dyssypowanej” w procesie rozciągania PU-SMP przy różnych prędkościach odkształcania.
7. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu w procesie termomechanicznego obciążania trzech rodzajów poliuretanu z pamięcią kształtu, również dla obciążeń cyklicznych.

2. Charakteryzacja stanu początkowego próbek poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP

W zakresie rozprawy przeprowadzono badania na trzech rodzajach próbek poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP:

- I rodzaj - Poliuretan z pamięcią kształtu o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ (podanej przez producenta), oznaczony MM2520;
- II rodzaj - Poliuretan z pamięcią kształtu o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ (podanej przez producenta), oznaczony MM4520;
- III rodzaj - Poliuretan z pamięcią kształtu o temperaturze przejścia $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ (wytworzony na bazie trójfunkcyjnego poliuretanu PU6000 i dwufunkcyjnego PU4000).

Polimery I i II zostały wyprodukowane przez *SMP Technologies Inc.* w Japonii. Firma została założona i nadal jest prowadzona przez Shunichi Hayashi, wynalazcę poliuretanu z pamięcią kształtu w ramach pracy dla *Mitsubishi Heavy Industries* [Hayashi, 1993]. (S. Hayashi jest współautorem opublikowanych prac z udziałem autorki w tematyce badań PU-SMP [Staszczak *et al.*, 2013; Pieczyńska *et al.*: 2014, 2015a, 2015b, 2016a, 2017]).

Natomiast polimer III został wytworzony przez autorkę podczas pobytu badawczego w IK4-CIDETEC w San Sebastian w Hiszpanii, we współpracy ze specjalistami tego ośrodka.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki otrzymane dla materiału rodzaju I i II. Natomiast sposób wytworzenia i charakteryzację poliuretanu z pamięcią kształtu rodzaju III przedstawiono w rozdziale 3.

W celu poznania i scharakteryzowania stanu początkowego przeprowadzono szeroki program badań strukturalnych tych materiałów. Zastosowano następujące metody badawcze:

1. Pomiary gęstości
2. Badania ultradźwiękowe - wyznaczenie wartości modułu sprężystości oraz współczynnika Poissona dla poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520 o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$
3. Badania ciepła właściwego
4. Badania metodą dynamicznej analizy mechanicznej DMA (ang. *Dynamic Mechanical Analysis*)
5. Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC (ang. *Differential Scanning Calorimetry*)
6. Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska WAXS (ang. *Wide Angle X-Ray Scattering*)
7. Badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*).

2.1. Wyznaczenie gęstości badanych poliuretanów z pamięcią kształtu

Gęstość ciała ρ można obliczyć na podstawie wzoru:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.1)$$

gdzie

m - masa,

V - objętość próbki.

Pomiar gęstości ciała umożliwia waga hydrostatyczna. W celu wyznaczenia gęstości badana próbka zostaje zawieszona na cienkim druciku o zaniedbywalnie niskiej masie i dwukrotnie zważona: raz w powietrzu, drugi raz w cieczy wzorcowej - wodzie destylowanej. Wskazania wagi w drugim przypadku są mniejsze, ponieważ zgodnie z prawem Archimedesusa są pomniejszone o siłę wyporu, skierowaną przeciwnie do siły ciężkości [Halliday *et al.*, 2006].

W tych warunkach siła wyporu jest równa ciężarowi wypartej cieczy:

$$F_w = V \cdot \rho_c \cdot g, \quad (2.2)$$

gdzie

V - objętość ciała zanurzonego, równa objętości wypartej cieczy,

ρ_c - gęstość cieczy,

g - przyspieszenie ziemskie.

Ciężar ciała w powietrzu Q oblicza się w następujący sposób:

$$Q = m \cdot g = V \cdot \rho \cdot g, \quad (2.3)$$

gdzie ρ - gęstość badanego ciała.

Stosunek ciężaru ciała w powietrzu do siły wyporu umożliwia znalezienie bezwymiarowej wielkości A , która określa stosunek gęstości badanego ciała do gęstości cieczy wzorcowej, w której ciało jest zanurzone:

$$A = \frac{Q}{F_w} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{V \cdot \rho_c \cdot g} = \frac{\rho}{\rho_c}. \quad (2.4)$$

Siła wyporu równa się różnicy ciężaru ciała w powietrzu Q i w cieczy wzorcowej Q_c .

Wynika stąd:

$$A = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{Q}{Q - Q_c} = \frac{m \cdot g}{m \cdot g - m_c \cdot g} = \frac{m}{m - m_c}. \quad (2.5)$$

Wówczas gęstość badanej próbki równa się:

$$\rho = A \cdot \rho_c. \quad (2.6)$$

2.1.1. Wyniki pomiarów gęstości PU-SMP MM4520

Próbka PU-SMP MM4520 w powietrzu ważyła 3,336 g, próbka całkowicie zanurzona w wodzie 0,649 g, gęstość wody wynosi 1 g/cm³.

Stosując wzór (2.6) gęstość tego poliuretanu wynosi:

$$\rho = \frac{3,336 \text{ g}}{3,336 \text{ g} - 0,649 \text{ g}} \cdot 1 \text{ cm}^3 = 1,241 \text{ g/cm}^3.$$

Aby sprawdzić poprawność otrzymanego wyniku, gęstość została zmierzona również w inny sposób. Próbka została zważona w powietrzu, a uzyskany wynik wynosił 3,336 g. Natomiast objętość próbki została wyznaczona za pomocą menzurki i wynosiła 2,7 cm³. Gęstość próbki obliczona na podstawie wzoru (2.1) wynosi:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{3,336 \text{ g}}{2,7 \text{ cm}^3} = 1,236 \text{ g/cm}^3.$$

Dla tego polimeru o $T_g = 45^\circ\text{C}$ została przyjęta średnia wartość tych wyników = 1,238 g/cm³.

Otrzymaną wartość gęstości polimeru MM4520 przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Wartość gęstości PU-SMP MM4520 ($T_g \approx 45^\circ\text{C}$)

Próbka PU-SMP	T_g [°C]	Gęstość [g/cm ³]
MM4520	45	1,238

2.1.2. Wyniki pomiarów gęstości PU-SMP MM2520

Wartość gęstości PU-SMP MM2520 wyznaczona za pomocą wagi hydrostatycznej wynosiła 1,370 g/cm³, natomiast wartość gęstości, dla której objętość próbki została wyznaczona za pomocą menzurki, wynosiła 1,340 g/cm³.

Dla tego polimeru o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ została przyjęta średnia wartość tych wyników 1,35 g/cm³.

Otrzymaną wartość gęstości polimeru MM2520 przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Wartość gęstości PU-SMP MM2520 ($T_g \approx 25^\circ\text{C}$)

Próbka PU-SMP	T_g [°C]	Gęstość [g/cm ³]
MM2520	25	1,350

2.2. Wyznaczenie modułu sprężystości i współczynnika Poissona poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520 metodą badań ultradźwiękowych

Wartość temperatury zeszklenia polimeru z pamięcią kształtu MM4520 wynosi 45°C. Wykazuje on dużą sztywność w temperaturze pokojowej i w związku z tym można było przeprowadzić jego badania również metodą ultradźwiękową. Celem było m.in. wyznaczenie wartości modułu Younga i liczby Poissona.

Ultradźwiękowy pomiar modułu sprężystości opiera się na tym, że fale ultradźwiękowe są falami sprężystymi. W związku z tym ich prędkości zależą bezpośrednio od właściwości sprężystych i gęstości ośrodka propagacji [Mackiewicz, 2014].

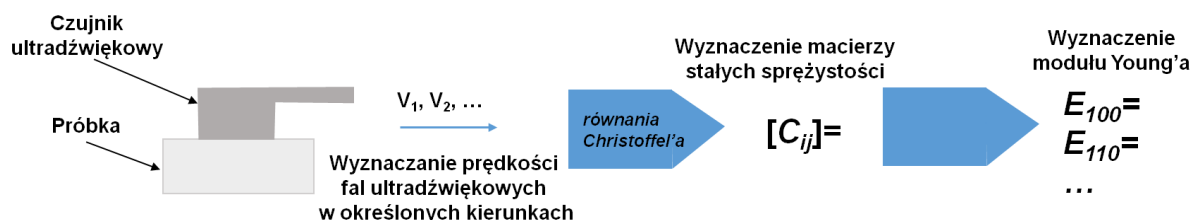
Stałe sprężystości określają związek pomiędzy stanem naprężenia i stanem odkształcenia danego materiału, który w ogólnym przypadku ma postać:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\varepsilon_{kl} + c_{ijklmn}\varepsilon_{kl}\varepsilon_{mn} + \dots, \quad (2.7)$$

gdzie σ_{ij} - składowe naprężenia, ε_{kl} - składowe odkształcenia materiału; są symetrycznymi tensorami drugiego rzędu;

c_{ijkl} - stałe sprężystości drugiego rzędu; c_{ijklmn} - stałe sprężystości trzeciego rzędu. Te współczynniki są symetrycznymi tensorami odpowiednio czwartego i szóstego rzędu.

W liniowej teorii sprężystości, przyjmuje się, że materiały są liniowo sprężyste, czyli zależność między naprężeniem i odkształceniem ma charakter liniowy. Oznacza to, że wszystkie stałe sprężystości rzędu 3 i wyższych są pomijane. Chociaż nawet przy takim założeniu liczba składowych tensora c_{ij} równa się 36. Więc, w ogólnym przypadku wyznaczanie związków matematycznych pomiędzy stałymi sprężystości i prędkościami fal ultradźwiękowych w określonym kierunku jest zadaniem złożonym i wymaga rozwiązania nieliniowego równania Christoffel'a [Mackiewicz, 2014]. Schematycznie metodykę wyznaczenia modułu Younga metodą ultradźwiękową przedstawiono na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Schemat wyznaczenia modułu sprężystości metodą ultradźwiękową

W przypadku materiałów izotropowych (badany polimer jest materiałem izotropowym) właściwości sprężyste mogą być w pełni opisane za pomocą dwóch niezależnych stałych sprężystości, np. c_{12} i c_{44} . Pozostałe współczynniki macierzy sprężystości mogą być

wyznaczone jako kombinacje liniowe tych dwóch stałych. Wówczas moduł Younga E oraz współczynnik Poissona ν można wyrazić w następujący sposób:

$$E = \frac{(3c_{12}+2c_{44})c_{44}}{c_{12}+c_{44}}, \quad (2.8)$$

$$\nu = \frac{c_{12}}{2(c_{12}+c_{44})}, \quad (2.9)$$

gdzie c_{12} i c_{44} - stałe sprężystości.

W związku z tym do określenia niezależnych stałych sprężystości c_{12} i c_{44} w materiale izotropowym wystarczy zmierzyć tylko dwie prędkości fal ultradźwiękowych:

$$c_{12} = \rho(V_L^2 - 2V_T^2), \quad c_{44} = \rho V_T^2, \quad (2.10)$$

gdzie ρ - gęstość masy materiału,

V_L - prędkość fali podłużnej,

V_T - prędkość fali poprzecznej w próbce.

Podstawiając wzory (2.10) do równań (2.8) i (2.9), otrzymujemy następujące zależności [Węglewski *et al.*, 2013; Mackiewicz, 2014]:

$$E = \rho \frac{(3V_L^2 V_T^2 - 4V_T^4)}{(V_L^2 - V_T^2)}, \quad (2.11)$$

$$\nu = \frac{(\frac{1}{2}V_L^2 - V_T^2)}{(V_L^2 - V_T^2)}. \quad (2.12)$$

Badania PU-SMP MM4520 przeprowadzono w temperaturze pokojowej na defektoskopie ultradźwiękowym *Panametrics Epoch-4*. Próbka była w kształcie płytki o wymiarach 42 x 30 x 3,4 mm.

Stosowane parametry i otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Stosowane parametry i wyniki badań metodą ultradźwiękową

ρ [g/cm ³]	V_L [m/s]	V_T [m/s]	E [GPa]	ν
1,238	2468	955	3,190	0,412

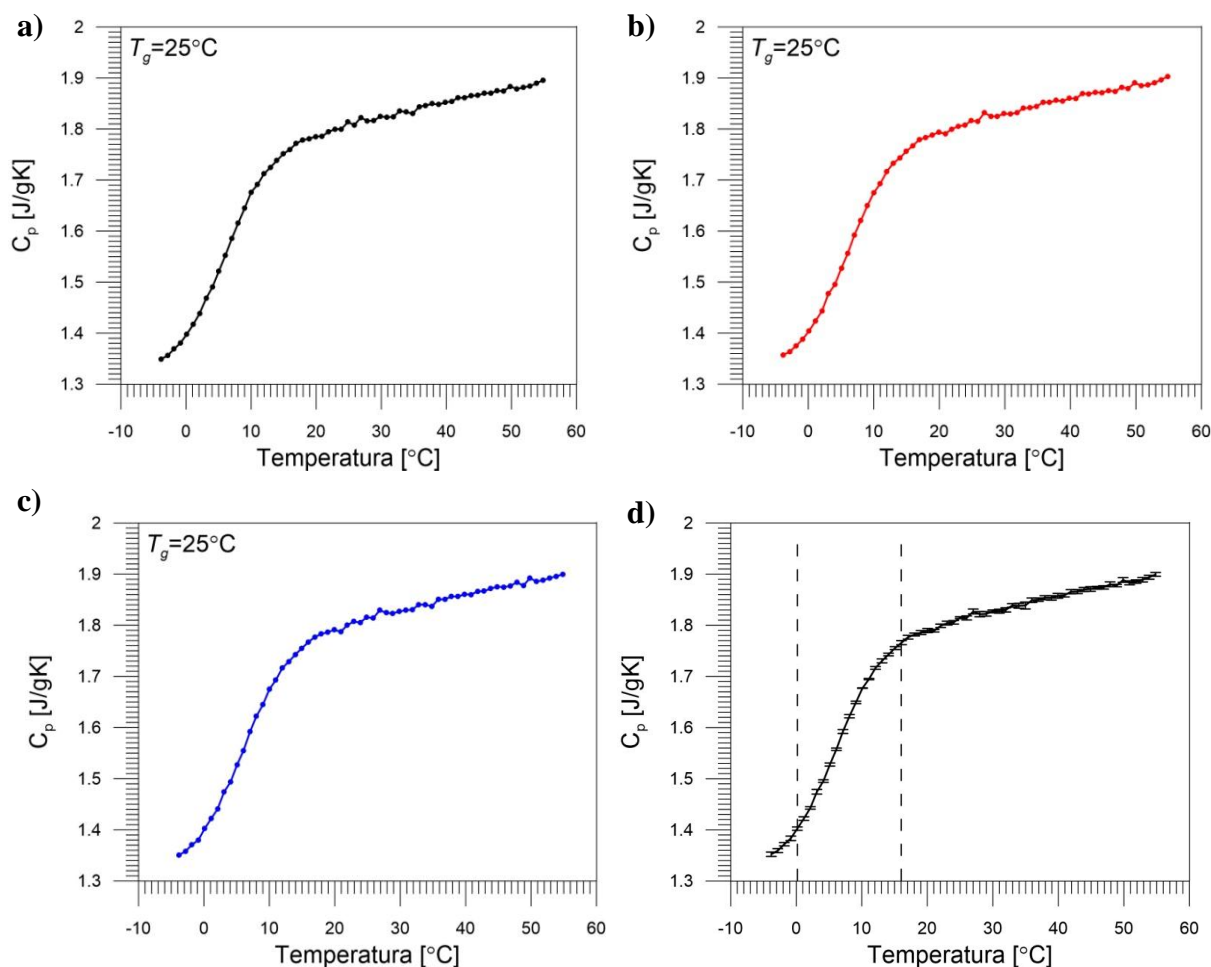
Wyznaczone wartości modułu Younga oraz współczynnika Poissona wynoszą odpowiednio 3,19 GPa i 0,412. Zmierzone wartości potwierdzają dobre właściwości mechaniczne tego poliuretanu.

2.3. Badania ciepła właściwego próbek poliuretanu z pamięcią kształtu

Badania ciepła właściwego przeprowadzono w skaningowym kalorymetrze różnicowym z kompensacją mocy, *Pyris 1 DSC* firmy *Perkin-Elmer*, wyposażonym w urządzenie chłodzące *Intracooler 2P*. Kalibrację temperatury przeprowadzono przy wykorzystaniu temperatury topnienia indu i cynku, strumienia ciepła przy wykorzystaniu ciepła topnienia indu oraz ciepła właściwego przy wykorzystaniu szafiru. Pomiary prowadzono na próbkach o masie $\approx 30-40$ mg w formie dysku o grubości ≈ 1 mm, w zakresie temperatury od -5°C do 75°C , przy stałym przepływie 20ml/h azotu o czystości $99,999\%$. Pomiar polegał na skokowym ogrzewaniu o 1°C z szybkością $75^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a następnie utrzymywaniu próbki w stałej temperaturze do osiągnięcia ustabilizowanego sygnału strumienia ciepła ≈ 2 min. Powyższy sposób pomiaru określany jest jako *StepScan*. W wyniku zastosowanego sposobu zmiany temperatury próbka poddana jest działaniem impulsów cieplnych o nieperiodycznym charakterze. Analiza zmierzonego strumienia ciepła w funkcji czasu, przy wykorzystaniu transformaty Laplace'a, prowadzi do wyznaczenia zależności ciepła właściwego od częstotliwości, pozwalającego w rezultacie wyznaczyć precyzyjnie wartość ciepła właściwego. Aby uwzględnić efekty dynamiki instrumentu oraz przeprowadzić kalibrację, wykonuje się dodatkowy pomiar z takimi samymi parametrami, przy wykorzystaniu dwóch próbek szafiru o różnych masach.

2.3.1. Wyniki badań ciepła właściwego PU-SMP MM2520

Zależności ciepła właściwego od temperatury, otrzymane dla trzech próbek PU-SMP MM2520 przedstawiono na rys. 2.2 a, b, c, natomiast uśrednioną zależność, wraz z zaznaczonym odchyleniem standardowym, na rys. 2.2 d.



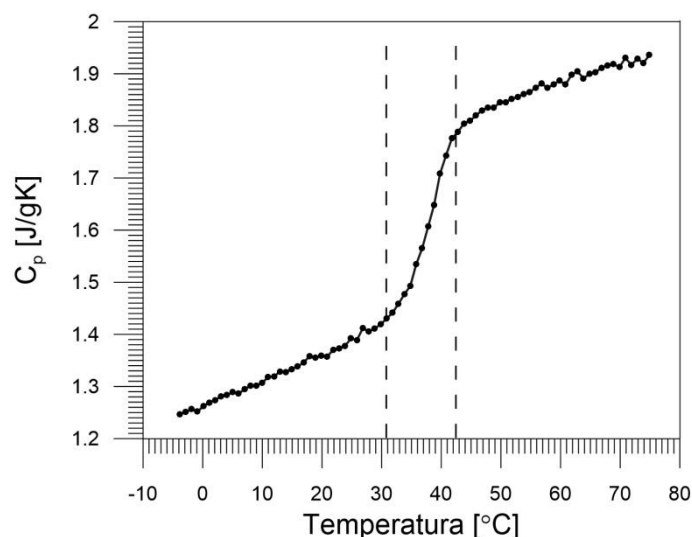
Rys. 2.2. Wyniki pomiaru ciepła właściwego PU-SMP MM2520 w zależności od temperatury otrzymane dla trzech próbek: a) pomiar 1; b) pomiar 2; c) pomiar 3; d) uśredniony wynik wraz z odchyleniem standardowym

Jak wynika z wykresów, zależności są podobne, a odchylenie standardowe jest niewielkie, co potwierdza, że doświadczenia przeprowadzono prawidłowo, a materiał jest jednorodny i dobrze przygotowany.

Na rys. 2.2 zaznaczono ponadto zakres temperatury zeszklenia $0^{\circ}\text{C} \div 16^{\circ}\text{C}$, w którym ciepło właściwe zmienia się gwałtownie. Temperatura zeszklenia, jako środek tego zakresu, wynosi około 8°C . Po osiągnięciu temperatury 16°C , wzrost ciepła właściwego jest zahamowany.

2.3.2. Wyniki badań ciepła właściwego PU-SMP MM4520

Otrzymałą zależność ciepła właściwego PU-SMP MM4520 od temperatury, przedstawiono na rys. 2.3.



Rys. 2.3. Zależność ciepła właściwego PU-SMP MM4520 od temperatury

Na początku ciepło właściwe wzrasta liniowo wraz ze wzrostem temperatury do wartości około 30°C. Następnie, zaczyna wzrastać gwałtownie w zakresie 30°C÷43°C, co odpowiada zakresowi zeszklenia. Temperatura zeszklenia, wyznaczona jako środek tego zakresu, wynosi $\approx 37^\circ\text{C}$. Natomiast po osiągnięciu temperatury 43°C, ciepło właściwe znowu wzrasta powoli.

2.4. Badania PU-SMP metodą dynamicznej analizy mechanicznej

Metoda dynamicznej analizy mechanicznej DMA jest stosowana do wyznaczania mechanicznych i lepkosprężystych właściwości materiałów w funkcji temperatury, czasu i częstotliwości, m.in. w celu oszacowania wartości modułu Younga.

Ponadto, DMA pozwala oszacować, czy dany polimer spełnia wymagania wstępne, aby funkcjonować jako materiał z pamięcią kształtu.

Próbkę badanego materiału poddaje się obciążeniom periodycznym. Najczęściej stosuje się odkształcenie okresowo zmienne, np. sinusoidalne, zmieniające się zgodnie z zależnością:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t, \quad \omega = 2\pi f, \quad (2.13)$$

gdzie:

ε - odkształcenie,

ε_0 - amplituda odkształcenia,

ω - częstość kątowna,

f - częstotliwość drgań [Sobczak *et al.*, 2002].

Jeśli na próbkę zadziałamy sinusoidalnie zmiennym odkształceniem ε , to wywołujemy w niej również sinusoidalnie zmienne naprężenie σ . Przy cyklicznych obciążeniach

materiałów sprężystych naprężenia pozostają w jednej fazie z odkształceniami, przy czym rozpraszanie energii mechanicznej jest pomijalnie małe. W przypadku polimerów ujawniają się ich właściwości lepkosprężyste, a naprężenie zostaje przesunięte o pewien kąt fazowy δ w stosunku do odkształcenia. Zmianę naprężenia w zależności od czasu opisuje zależność:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta), \quad (2.14)$$

gdzie:

σ_0 - amplituda naprężenia,

δ - kąt przesunięcia fazowego pomiędzy naprężeniem a odkształceniem.

Moduł Younga wyznaczony metodą DMA jest modułem zespolonym. Składa się z części rzeczywistej, występującej w fazie z odkształceniem, oraz urojonej, przesuniętej o kąt δ :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\cos \delta + i \cdot \sin \delta), \quad E^* = E' + i \cdot E'', \quad (2.15)$$

gdzie:

E^* - moduł zespolony,

E' - część rzeczywista modułu dynamicznego,

E'' - część urojona modułu dynamicznego [Kwiatkowski, Koszkuł, 2002; Sobczak *et al.*, 2002].

Reologiczna reakcja próbki wykazującej właściwości sprężysto-lepkie, czyli takie, których charakterystyki płynięcia znajdują się pomiędzy ciałami stałymi a płynem Newtonowskim, może być podzielona na dwie składowe: sprężystą oraz lepką.

Moduł części rzeczywistej E' jest związany z zachowaniem i oddawaniem energii podczas odkształcania i jest nazywany modułem zachowawczym lub dynamicznym modułem sprężystości. Natomiast moduł części urojonej E'' charakteryzuje rozpraszanie energii podczas odkształcania i nazywany jest modułem stratności lub dynamicznym modułem lepkości [Żuchowska, 2000].

Celem charakteryzacji właściwości dynamicznych materiału często używa się współczynnika stratności $\tan \delta$, oznaczającego tangens kąta przesunięcia fazowego, nazywanego również tangensem kąta stratności mechanicznej:

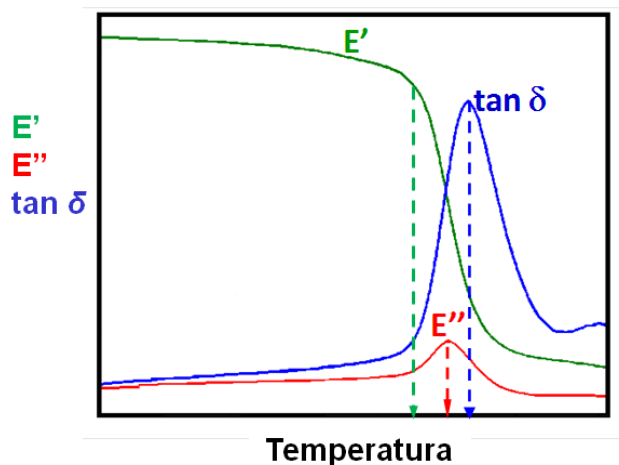
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}. \quad (2.16)$$

W przypadku ciał doskonale sprężystych wartość kąta przesunięcia fazowego wynosi zero, jak również wartość modułu stratności $E'' = 0$.

Dla ciał doskonale lepkich kąt przesunięcia fazowego wynosi 90° , a wartość modułu zachowawczego $E' = 0$.

Dla ciał wykazujących właściwości lepkosprężyste, m.in. polimerów, kąt przesunięcia fazowego znajduje się w zakresie $0 < \delta < 90^\circ$ [Kwiatkowski, Koszkuł, 2002; Żuchowska, 2000].

W ramach rozprawy przeprowadzono badania metodą DMA różnych rodzajów poliuretanu z pamięcią kształtu, co umożliwiło wyznaczenie ich charakterystycznych parametrów: modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' oraz współczynnika stratności $\tan \delta$ w zależności od temperatury. Na podstawie otrzymanych charakterystyk wyznaczono wartość temperatury zeszklenia T_g . Sposób wyznaczania tej temperatury metodą DMA przedstawiono na rysunku 2.4.



Rys. 2.4. Schemat sposobu wyznaczania temperatury zeszklenia na podstawie badania DMA

Temperaturę zeszklenia T_g można oszacować na trzy sposoby, mianowicie na podstawie:

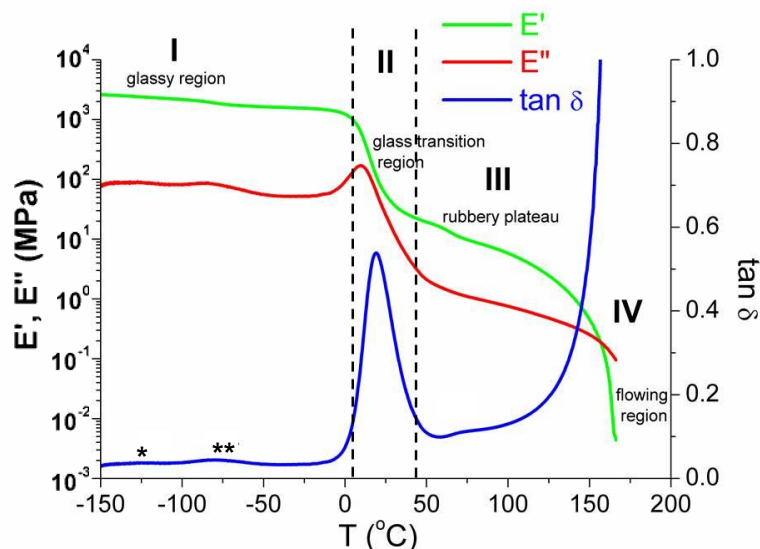
- spadku modułu zachowawczego E' ,
- maksymalnej wartości modułu stratności E'' ,
- maksymalnej wartości współczynnika stratności $\tan \delta$.

Ponieważ pomiędzy tymi temperaturami występują pewne różnice, powinno się określić, jaką metodę przyjęto podczas wyznaczania temperatury T_g . Tym niemniej należy mieć świadomość, że temperatura zeszklenia nie jest jednoznacznie określoną wartością, tylko pewnym przedziałem temperatury (rys. 2.4).

2.4.1. Wyniki DMA PU-SMP MM2520

Badanie dynamicznej analizy mechanicznej PU-SMP MM2520 przeprowadzono z wykorzystaniem dynamicznego analizatora mechanicznego *PerkinElmer Diamond* w procesie cyklicznego rozciągania z częstotliwością 1 Hz oraz prędkością ogrzewania $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Wynik tego badania, mianowicie zmianę modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' i współczynnika stratności $\tan \delta$ w zależności od temperatury, przedstawiono na rysunku 2.5.



Rys. 2.5. Zmiany modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' i współczynnika stratności $\tan \delta$ w zależności od temperatury dla PU-SMP MM2520

Na podstawie przebiegu charakterystyk przedstawionych na rys. 2.5 można zaznaczyć cztery zakresy zachowania tego polimeru:

- I - szklisty,
- II - temperatury zeszklenia,
- III - wysokoelastyczny,
- IV- zakres cieczy.

Wartość modułu zachowawczego E' w zakresie szklistym wynosi ponad 10^3 MPa, co jest charakterystyczną wartością dla polimerów w stanie szklistym: $E'(-140^\circ\text{C}) = 2.6 \cdot 10^3$ MPa.

Ponadto, w zakresie szklistym można zauważyć dwie wtórne relaksacje (* oraz **), sygnalizowane na rysunku przez dwa małe wierzchołki na przebiegach krzywych E'' i $\tan \delta$. Relaksacja, która się pojawia przy niższej temperaturze (*) może być związana z przemieszczeniem alifatycznych segmentów poliuretanów. Natomiast relaksacja występująca przy wyższej temperaturze (**) może wynikać z obecności wody resztkowej [Cristea *et al.*, 2009, 2013; Kolarik, 1982; Pissis *et al.*, 1996; Willbourn, 1958]. Po przejściu tych dwóch wtórnych relaksacji moduł zachowawczy E' maleje więcej niż 1.5 razy do wartości $1.5 \cdot 10^3$ MPa w okolicy temperatury -50°C .

Wartości temperatury α -relaksacji wyznaczone jako wartości początku spadku E' , wierzchołka E'' i wierzchołka $\tan \delta$ przedstawiono w tabeli 2.4. Wynoszą one odpowiednio 4°C , 11°C i 19°C .

Tabela 2.4. Wartości temperatury α -relaksacji próbki MM2520

T_g [°C]		
E'_{onset}	E''_{peak}	$\tan \delta_{\text{peak}}$
4	11	19

Zjawisko α -relaksacji jest związane z zakresem temperatury zeszklenia i obrazuje początek dalekosiężnych skoordynowanych ruchów molekularnych wielkocząsteczkowych łańcuchów polimerowych. Jako temperaturę zeszklenia T_g przyjęto maksimum $\tan \delta$, która wynosi około 19°C. Otrzymana wartość różni się od podanej przez producenta (25°C), co nie pozostaje w sprzeczności, ponieważ temperatura zeszklenia jest przedziałem, a jej wartość zależy od sposobu wyznaczania.

Spadek modułu E' podczas zeszklenia jest łagodny, amplituda $\tan \delta$ jest mniejsza niż 1 (0.532). Taki wynik oznacza, że w strukturze poliuretanu MM2520 są pewne ograniczenia. Przyczyną tych ograniczeń jest specyficzna budowa poliuretanu z pamięcią kształtu z udziałem domen segmentów sztywnych *hard segments* (HS) i miękkich *soft segments* (SS). Między domenami segmentów sztywnych zachodzą międzycząsteczkowe oddziaływania wiązań wodorowych, które dla domen segmentów miękkich działają jak fizyczne usieciowania (ang. *physical crosslinks*). W związku z tym struktura takiego poliuretanu wygląda jak sieć fizyczna.

Wartości charakterystycznych parametrów próbki MM2520 otrzymanych metodą DMA przedstawiono w tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Wartości parametrów otrzymanych z badania DMA próbek MM2520

E'_g [MPa]	T_g [°C] (wyznaczona jako wierzchołek $\tan \delta$)	E'_r [MPa]	E'_g/E'_r
1500	19	15	100

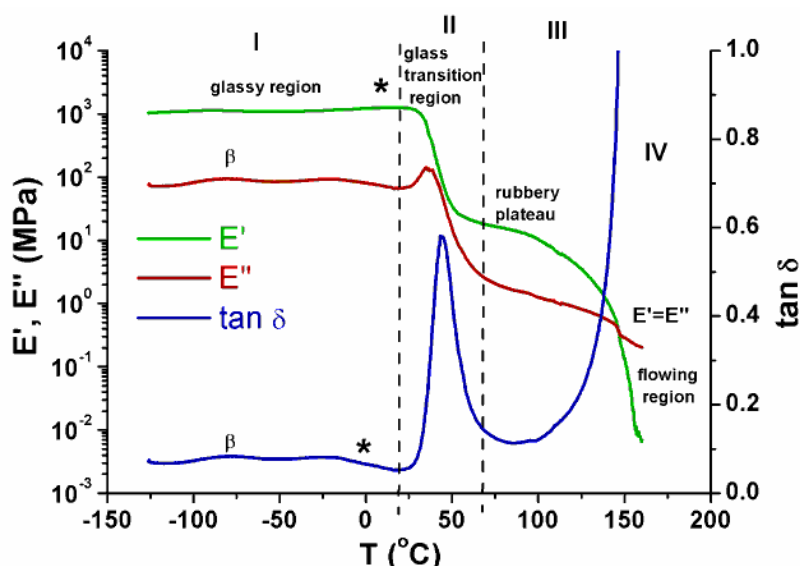
Jak wynika z tabeli 2.5, polimer oznaczony MM2520 charakteryzuje:

- wysoka wartość modułu zachowawczego w stanie szklistym E'_g , co świadczy o dobrym stopniu zachowania kształtu,
- odpowiednia wartość modułu zachowawczego materiału w stanie wysokoelastycznym E'_r , co gwarantuje zarówno duże odkształcenia w stanie wysokoelastycznym, jak również wysoki stopień odzyskania kształtu w wysokich temperaturach,
- wysoka wartość stosunku E'_g/E'_r , tj. przynajmniej 2 rzędy wielkości, co zapewnia łatwe odkształcania powyżej temperatury zeszklenia T_g , jak również wysoki opór odkształceniu w zakresie temperatur poniżej T_g .

Reasumując, właściwości polimeru MM2520 w stanie szklistym, stanie zeszklenia i wysokoelastycznym charakteryzują go jako materiał, który spełnia wymagania wstępne, aby funkcjonować jako polimer z pamięcią kształtu [Alexandru *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 1996].

2.4.2. Wyniki DMA PU-SMP MM4520

Badania dynamicznej analizy mechanicznej poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520 przeprowadzono również na dynamicznym analizatorze mechanicznym *PerkinElmer*, w procesie zginania, przy użyciu podwójnego wspornika, stosując częstotliwość 1 Hz a prędkość ogrzewania 2°C/min. Badanie prowadzono w zakresie temperatury od -125°C do temperatury, kiedy wartość modułu zachowawczego E' była na tyle niska, że nie można było kontynuować doświadczenia. Otrzymane zmiany modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' i współczynnika stratności $\tan \delta$ w zależności od temperatury przedstawiono na rysunku 2.6.



Rys. 2.6. Zależności zmiany modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' i współczynnika stratności $\tan \delta$ od temperatury dla próbki PU-SMP MM4520

Na rysunku 2.6 zaznaczono cztery zakresy (I - szklisty, II - temperatury zeszklenia, III - wysokoelastyczny i IV - cieczy), podobnie jak w przypadku MM2520, przedstawionym na rys. 2.2. W temperaturach poniżej $T_g - 20^\circ\text{C}$ wartość modułu zachowawczego E' jest wystarczająco wysoka (ponad 10^3 MPa), aby zapewnić dobre właściwości zachowania kształtu polimeru podczas chłodzenia. Zarówno szklista faza amorficzna, jak również faza fizycznie usieciowana wnoszą wkład do wartości modułu zachowawczego E' w zakresie szklistym. W temperaturze -75°C na krzywej $\tan \delta$ można zaobserwować mały pik (β), związany z obecnością wody resztkowej, znany jako β -relaksacja [Rebenfeld *et al.*, 1976].

Istnieje również mały spadek $\tan \delta$ w temperaturze -15°C (*), który odpowiada niewielkiemu wzrostowi E' tuż przed zakresem temperatury zeszklenia. Ten wzrost modułu zachowawczego można wyjaśnić makromolekularnym przegrupowaniem, które występuje, gdy tylko łańcuchy polimerowe stają się ruchliwe blisko początku relaksacji α . Związane jest to z uwolnieniem w tym zakresie naprężenia skumulowanego podczas procesu wytwarzania próbek [Menard, 1999]. Początek dalekosiężnych skoordynowanych ruchów molekularnych łańcuchów polimerowych podczas zeszklenia określa spadek modułu E' w wąskim zakresie temperatury (II). To sprawia, że materiał jest bardzo wrażliwy na zmiany temperatury.

W zakresie zeszklenia charakterystyki E' i E'' nie przecinają się, a wartość piku $\tan \delta$ jest mniejszą niż 1 z powodu ograniczeń powstałych w strukturze przez usieciowania (ang. *crosslinks*). W zakresie wysokoelastycznym polimer jest dość sztywny (12 MPa, 80°C), a za moduł zachowawczy E' odpowiada tylko fizycznie usieciowana faza. Gdy temperatura wzrasta powyżej 145°C (krzywe E' i E'' krzyżują się wzajemnie), wartość modułu E' gwałtownie spada, a $\tan \delta$ osiąga wysoką wartość w wyniku dużej ruchliwości łańcuchów makrocząsteczkowych. Zazwyczaj po osiągnięciu temperatury 100°C wiązania wodorowe się zrywają, występują duże przesunięcia łańcuchów, a polimer zaczyna płynąć [Cristea *et al.*, 2009, Czech *et al.*, 2006].

Podobnie, jak dla MM2520, temperaturę zeszklenia T_g określono na podstawie spadku modułu zachowawczego, maksymalnej wartości modułu stratności oraz maksymalnej wartości współczynnika stratności (tabela 2.6). Jak zwykle, występują pewne różnice pomiędzy tymi temperaturami. Jako temperaturę zeszklenia przyjęto temperaturę 45°C , wyznaczoną jako maksimum przebiegu $\tan \delta$. Jest to wartość zgodna z podaną przez producenta.

Tabela 2.6. Oszacowane wartości temperatury zeszklenia próbki MM4520

T_g [$^{\circ}\text{C}$]		
E'_{onset}	E''_{peak}	$\tan \delta_{\text{peak}}$
33	38	45

Wartości charakterystycznych parametrów próbki MM4520, wyznaczonych na podstawie dynamicznej analizy mechanicznej przedstawiono w tabeli 2.7.

Tabela 2.7. Wartości parametrów otrzymanych z badań DMA próbek MM4520

E'_g [MPa]	T_g [$^{\circ}\text{C}$] (wyznaczona jako wierzchołek $\tan \delta$)	E'_r [MPa]	E'_g/E'_r
1250	45	12.1	103

Wyniki badań dynamicznej analizy mechanicznej pozwalają stwierdzić, że polimer oznaczony jako MM4520 również spełnia wstępne warunki, aby funkcjonować jako polimer z pamięcią kształtu [Alexandru *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 1996]. Świadczą o tym:

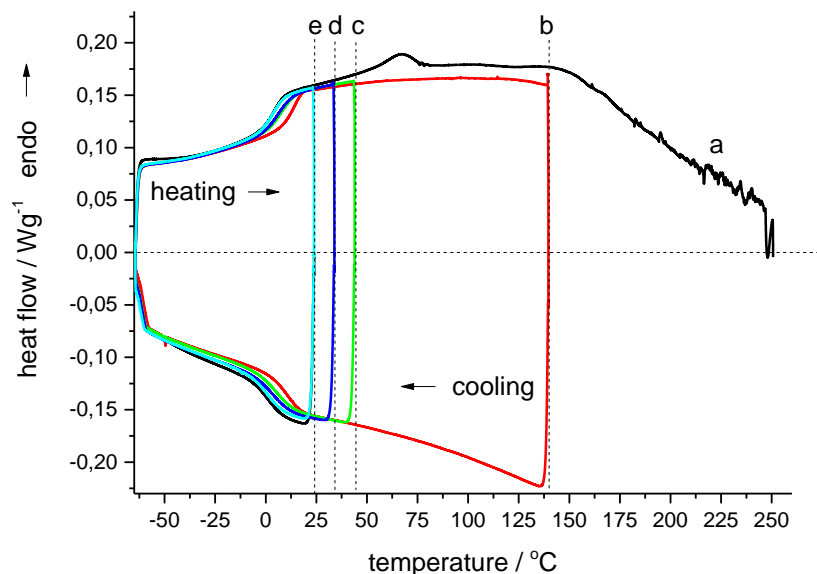
- wysoka wartość modułu zachowawczego w stanie szklistym E_g' (1250),
- odpowiednia wartość modułu zachowawczego w stanie wysokoelastycznym E_r' (12.1),
- wysoka wartość stosunku E_g'/E_r' (103).

2.5. Badania PU-SMP za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC wykorzystana została do badań właściwości termicznych poliuretanu z pamięcią kształtu, w tym do określenia temperatury zeszklenia. Metoda DSC polega na pomiarze strumienia ciepłego powstającego pomiędzy próbką badaną a referencyjną, np. w trakcie ogrzewania lub chłodzenia w określonym przedziale temperatur. Metoda ma zastosowanie w badaniach przemian struktury, którym towarzyszy efekt cieplny, jak również do wyznaczania ciepła właściwego [Rabek, 2009; Wagermaier *et al.*, 2010].

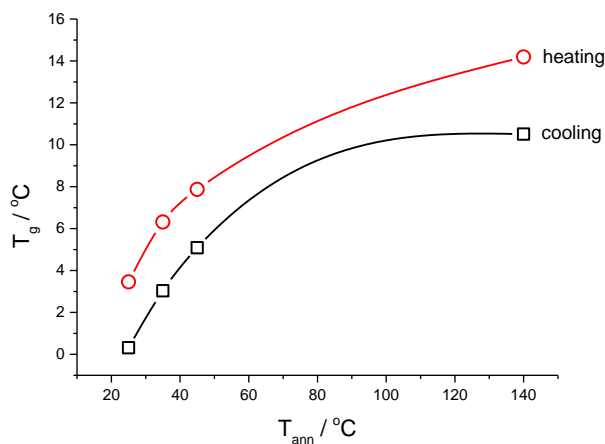
2.5.1. Wyniki badań DSC poliuretanu z pamięcią kształtu MM2520

Do badań właściwości termicznych PU-SMP MM2520 wykorzystano kalorymetr *Pyris-1* firmy *Perkin-Elmer*. Badania polegały na ogrzewaniu i chłodzeniu próbki w zakresie temperatur $-65^{\circ}\text{C} \div 260^{\circ}\text{C}$ z szybkością $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Na rysunku 2.7 pierwszy pomiar próbki, polegający na chłodzeniu od temperatury pokojowej do -65°C i ogrzewaniu do 260°C oznaczony jest literą „a”. W przypadku pomiaru „a” widoczne są skokowe zmiany strumienia ciepła przy 0°C podczas chłodzenia i 4°C podczas ogrzewania, związane z przejściem przez temperaturę zeszklenia T_g . Ponadto, dla pomiaru „a”, podczas ogrzewania, w 67°C , widoczny jest nieduży pik endotermiczny, a w 145°C widoczny jest początek stopniowego spadku strumienia ciepła związany z degradacją materiału. Pojawienie się piku endotermicznego w 67°C związane jest z rozpadem pewnej struktury, która nie odtwarza się ponownie podczas następnego chłodzenia, realizowanego od temperatury 140°C (brak piku egzotermicznego). Obserwujemy jednak wzrost temperatury zeszklenia, T_g , co ilustruje krzywa „b” (rys. 2.7). Jeśli próbka jest ogrzewana do temperatury niższej niż początek piku endotermicznego, ale powyżej 25°C , krzywe „c” (45°C) i „d” (35°C) na rys. 2.7, wzrost T_g jest nieznaczny.



Rys. 2.7. Przebiegi strumienia ciepła zarejestrowane dla PU-SMP MM2520 podczas chłodzenia i ogrzewania z szybkością 5°C/min: próbka a) wyjściowa, b) trzymana w 140°C przez 20 min (3 cykl), c) trzymana w 45°C przez 110 min (12 cykl), d) trzymana w 35°C przez 170 min (18 cykl), e) w trakcie 4-tego cyklu realizowanego w zakresie temperatury do 25°C

Stwierdzono, że temperatura zeszklenia polimeru z pamięcią kształtu MM2520, zależy od temperatury, do jakiej ogrzewano i utrzymywano próbki (ang. *annealing temperature* T_{ann}), co określano z kolejnych przebiegów chłodzenia i ogrzewania. Powyższą zależność ilustruje rys. 2.8.

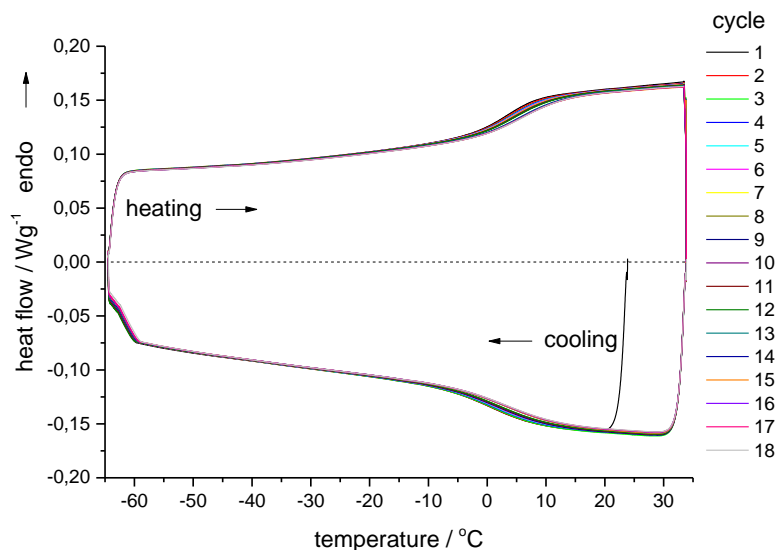


Rys. 2.8. Wzrost temperatury zeszklenia T_g , wyznaczonej na podstawie przebiegów chłodzenia i ogrzewania z szybkością 5°C/min (rys. 2.7), spowodowany utrzymywaniem próbki MM2520 w temperaturze T_{ann}

Podwyższenie temperatury do 35°C powoduje wzrost T_g o 3°C, podczas gdy utrzymywanie w temperaturze 140°C powoduje wzrost T_g o 11°C.

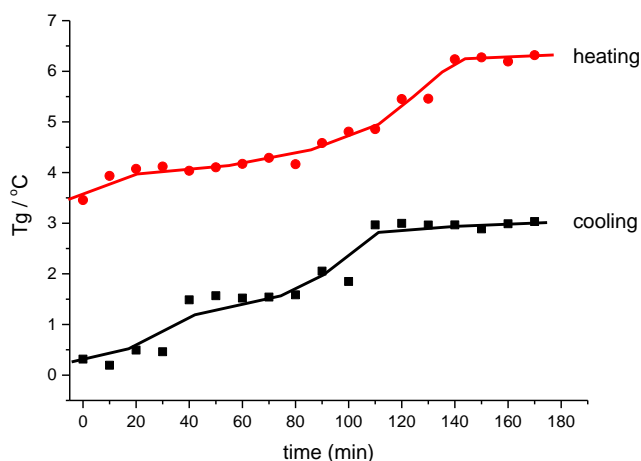
W celu wykazania, jak istotny wpływ ma historia termiczna próbki, zwłaszcza w niskich temperaturach - nieco powyżej temperatury otoczenia, przeprowadzono doświadczenie, w którym próbka była utrzymywana w temperaturze 35°C przez różną ilość

czasu. Przebiegi chłodzenia oraz ogrzewania, zarejestrowane dla tego doświadczenia przedstawiono na rysunku 2.9.



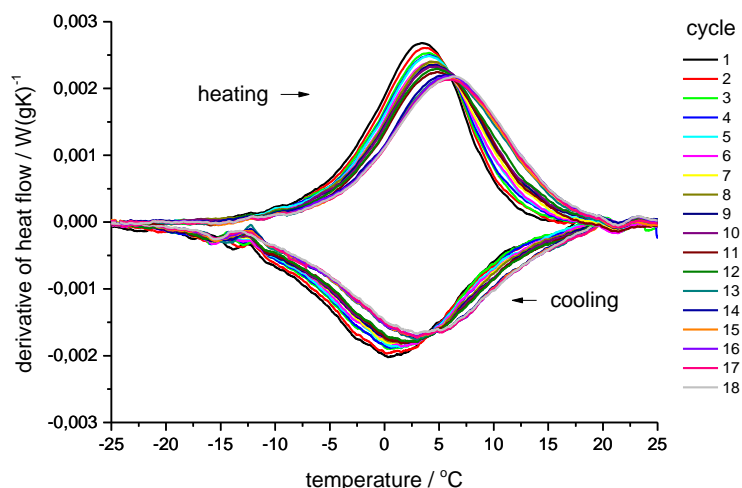
Rys. 2.9. Cykle chłodzenia i ogrzewania z szybkością 5°C/min zarejestrowane dla próbki MM2520. Pierwsze chłodzenie rozpoczęte w temperaturze 25°C, a w każdym kolejnym cyklu próbka utrzymywana była przez 10 minut w 35°C

Analizując przebiegi na rys. 2.9, stwierdzono, że zmiana temperatury zeszklenia może zostać wywołana nie tylko zmianą temperatury przechowywania (wygrzewania) T_{ann} , ale także zmienia się z czasem wygrzewania. Dla próbki, którą trzymano w 35°C przez 10 minut w każdym cyklu, przeprowadzając 18 cykli (sumaryczny czas wygrzewania 170 min), stwierdzono zmianę T_g z 3,5°C do 6,5°C dla ogrzewania oraz z 0,5°C do 3°C dla chłodzenia. Przedstawiono to na rysunku 2.10.



Rys. 2.10. Zmiana temperatury zeszklenia PU-SMP MM2520 spowodowana wygrzewaniem w temperaturze 35°C

Ponadto, z rys. 2.10 widać brak dalszego wzrostu T_g po ok. 140 min, co wskazuje na osiągnięcie punktu nasycenia. Aby precyzyjnie wyznaczyć wartości T_g z krzywych chłodzenia i ogrzewania, pokazanych na rys. 2.9, posłużono się analizą pochodnych strumienia ciepła, wyznaczając wartości T_g jako punkty ekstremum pochodnych. Przebieg pochodnych przedstawiono na rys. 2.11.



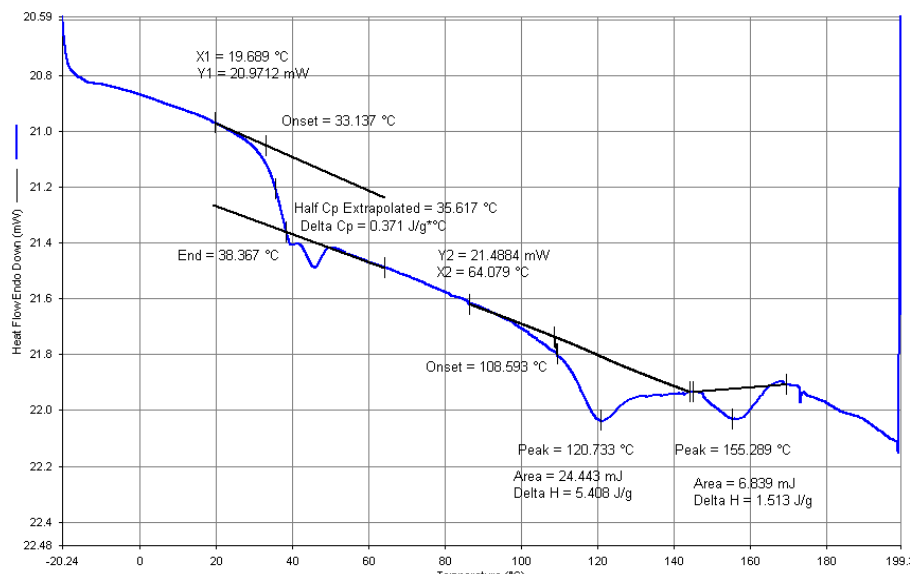
Rys. 2.11. Pochodne przepływu ciepła wyznaczone dla 18 cykli PU-SMP MM2520

Podsumowując, wzrost temperatury zeszklenia poliuretanu z pamięcią kształtu MM2520, spowodowany wygrzewaniem w podwyższonych temperaturach, wskazuje na wzrost sztywności systemu. Może to być spowodowane pojawieniem się międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, prowadzących do usieciowania. Towarzyszy temu spadek ciepła właściwego widoczny jako spadek wartości strumienia ciepła w zakresie temperatury powyżej T_g (krzywa "b", rys. 2.7). Pik endotermiczny zaobserwowany w temperaturze 67°C (krzywa "a", rys. 2.7) wskazuje na zniszczenie pewnej struktury. Ten pik może być związany z topnieniem kryształów (segmentów twardych) powstałych podczas syntezy polimeru. Pik nie pojawia się ponownie podczas chłodzenia, być może, z powodu pewnych ograniczeń fizycznych, m.in. dodatkowego usieciowania.

Wyniki otrzymane dla próbek MM2520 wskazują na to, że historia termiczna tego materiału ma znaczący wpływ na jego strukturę i właściwości. Jest to istotne zwłaszcza podczas badań właściwości termomechanicznych poliuretanu. Aby potwierdzić lub wykluczyć obecność kryształów w strukturze polimeru, przeprowadzono dodatkowe badania z wykorzystaniem metody rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, wyniki których zamieszczono w podrozdziale 2.6.

2.5.2. Wyniki badań DSC poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520

Badania DSC poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520 również przeprowadzono na kalorymetrze skaningowym *Perkin-Elmer Pyris-1*. Próbkę o masie 4.52 mg była ogrzewana od -20°C do 200°C z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Otrzymany wynik, mianowicie zależność strumienia ciepła od temperatury, przedstawiono na rys. 2.12.



Rys. 2.12. Wynik badania DSC poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520

Na podstawie przebiegu ogrzewania (rys. 2.12), zaobserwowano T_g w temperaturze 35.6°C , widoczną jako skokowy wzrost strumienia ciepła. Bezpośrednio po tym zachodzą pewne przemiany struktury, przejawiające się dość złożonym przebiegiem sygnału. Podczas dalszego ogrzewania widoczne są dodatkowo dwa efekty endotermiczne, których maksima występują w temperaturach 121°C i 155°C . Wykonane badanie pozwala na przypuszczenie, że pierwszy z pików endotermicznych jest związany z topnieniem kryształów istniejących w wyjściowej próbce zaś drugi pochodzi od procesów degradacji molekularnej.

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że badany poliuretan z pamięcią kształtu jest w dużym stopniu amorficzny, stopień krystaliczności wynosi około 5%. Oceniona na podstawie badań DSC temperatura zeszklenia T_g tego polimeru wynosi około 35°C . Wartość ta różni się od otrzymanej z badań DMA i podanej przez producenta (45°C). Wyniki badań DSC i DMA dla tego poliuretanu nie pozostają w sprzeczności. Jeśli popatrzymy uważnie na wynik DSC, możemy zauważyć mały pik natychmiast po zakresie temperatury zeszklenia. Może on być związany z relaksacją entalpii. Podczas badań DMA można było zaobserwować mały wzrost modułu zachowawczego E' tuż przed temperaturą zeszklenia. A to właśnie się zdarza, gdy ma miejsce relaksacja entalpii.

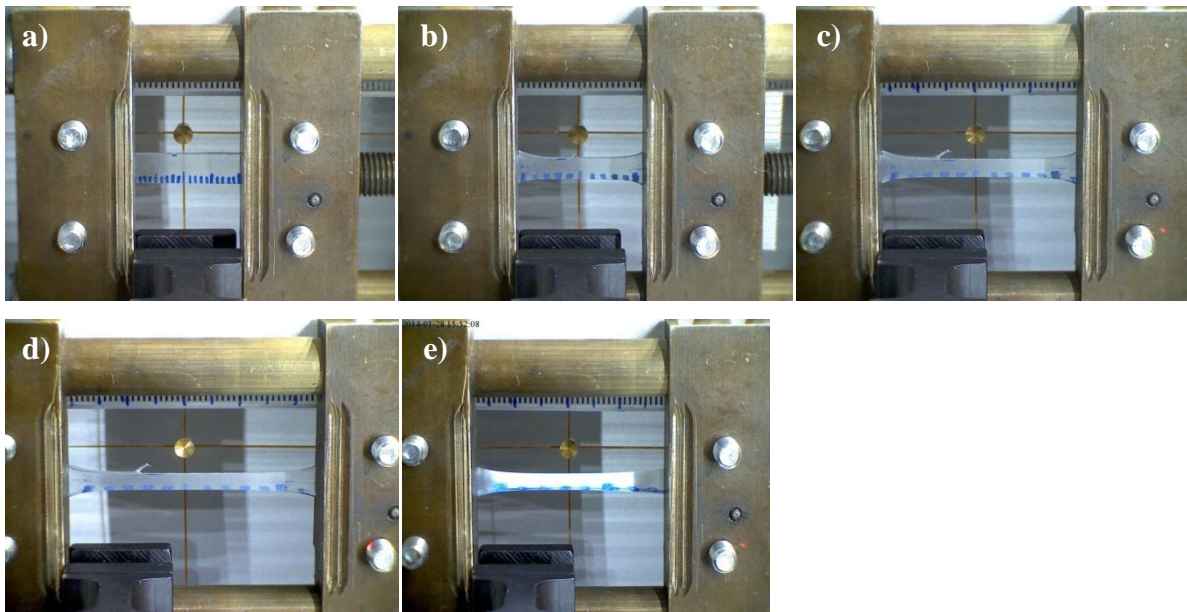
2.6. Badania dyfraktometrii rentgenowskiej PU-SMP MM2520

W celu sprawdzenia, czy próbki PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ posiadają pewny stopień krystaliczności przeprowadzono badania strukturalne metodą szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (*Wide Angle X-Ray Scattering* WAXS). Badania zrealizowano za pomocą dyfraktometru Bruker D8 Discover. Pomiary przeprowadzono w transmisji, przy użyciu promieniowania Cu K α o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ przy wartości napięcia 40 kV i natężenia prądu 40 mA. Formowanie wiązki padającej przeprowadzono za pomocą optyki składającej się z luster Göbel'a, okrągłej szczeliny 0,3 mm i kolimatora 0,3 mm. Obrazy rejestrowano przy użyciu dwuwymiarowego detektora Vantec-500 znajdującego się w odległości 76,4 mm od próbki. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze 27°C i wilgotności 13%. Próbki do badań były w postaci pasków o grubości 1 mm i szerokości 5 mm. Pomiary przeprowadzono na próbkach:

- w stanie wyjściowym (bez odkształcenia)
- poddanych jednoosiowemu rozciąganiu w dwóch trybach: stopniowym oraz ciągłym.

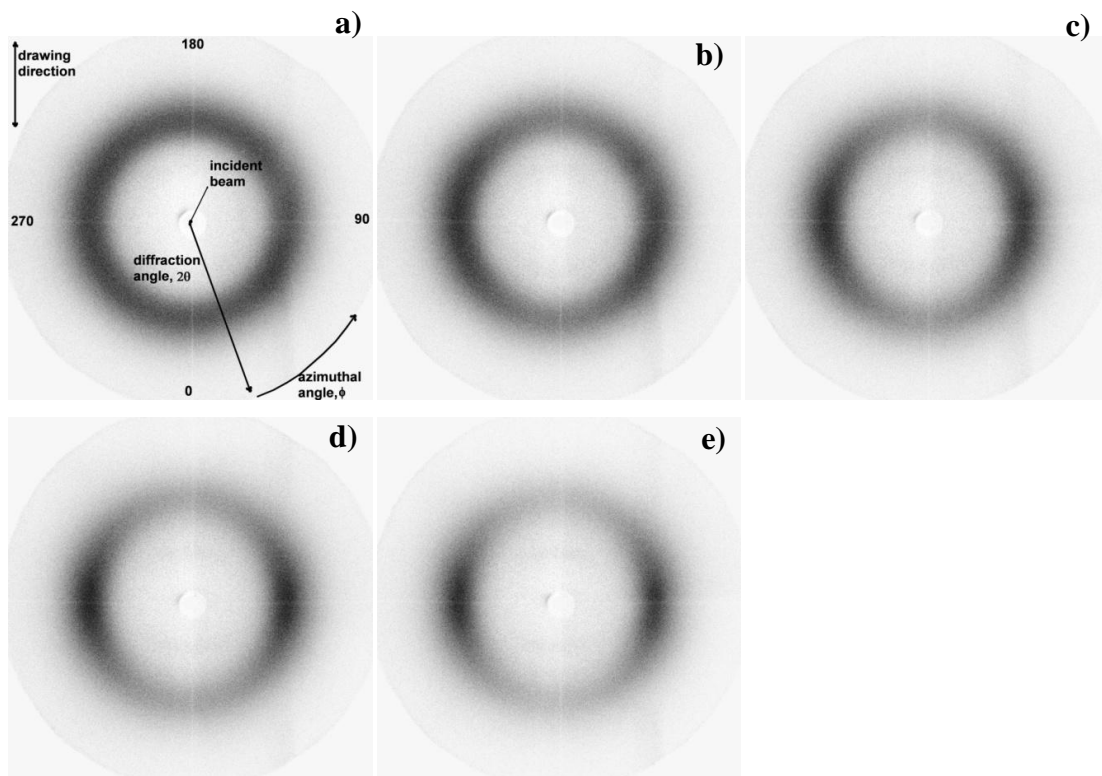
Zdjęcia makroskopowe próbek na różnych etapach odkształcenia przedstawiono na rys. 2.13: próbkę nieodkształconą ($\varepsilon = 0\%$) na rys. 2.13 a, natomiast próbkę w kolejnych etapach programu stopniowego rozciągania do wartości odkształceń 70%, 110% i 125% - odpowiednio na rys. 2.13 b - 2.13 d. Rozciąganie tej próbki doprowadziło do pęknięcia przy wartości odkształcenia $\approx 133\%$.

Drugi tryb rozciągania został zrealizowany z prędkością odkształcania 10^{-1}s^{-1} bez zatrzymywania do momentu uzyskania wartości odkształcenia 143%. Zdjęcie próbki w tym przypadku przedstawiono na rysunku 2.13 e. Można zauważyć, że podczas ciągłego rozciągania tej próbki pojawia się optyczny efekt "bielenia", który rozpoczyna się przy wartości odkształcenia około 125%. Efekt "bielenia" nie był obserwowany w przypadku stopniowego rozciągania (rys. 2.13 b - 2.13 d). Ten efekt "bielenia" może wynikać z reorientacji łańcuchów polimerowych, które się prostują podczas rozciągania. W niektórych przypadkach w materiale powstają również pustki i mikropęknięcia [Pawlak *et al.*, 2013, 2014]. Kiedy rozmiar mikropęknięcia jest większy niż długość fali świetlnej (380-750 nm), rozprasza się na nim światło i zmienia się współczynnik załamania światła, w wyniku czego obiekt wydaje się biały.



Rys. 2.13. Zdjęcia próbek MM2520 na różnych etapach rozciągania przy wartościach odkształcenia: a) 0%, b) 70%, c) 110%, d) 125% (próbka odkształcana stopniowo); e) przy wartości odkształcenia 143% (próbka odkształcona w sposób ciągły)

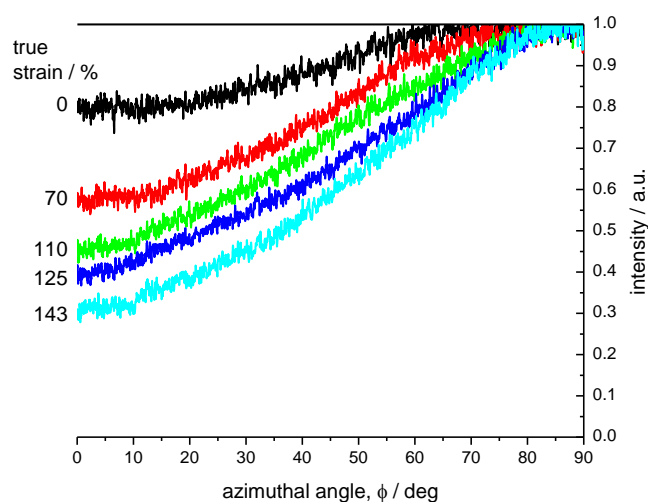
Na każdym etapie odkształcenia przez 30 minut rejestrowano obrazy WAXS, które przedstawiono na rys. 2.14.



Rys. 2.14. Obrazy WAXS próbki MM2520 w warunkach odkształcenia: a) 0%, b) 70%, c) 110%, d) 125% oraz e) 143%; kolor biały - niska intensywność, kolor czarny - wysoka intensywność

Obrazy WAXS, przedstawione na rys. 2.14, pokazują głównie intensywny szeroki pierścień powstały w wyniku rozproszenia wiązki padającej od fazy amorficznej. Nie zarejestrowano natomiast oznak typowych dla struktur krystalicznych, które zwykle obserwuje się jako zbiór wąskich pierścieni lub łuków powstałych w wyniku dyfrakcji wiązki na określonych płaszczyznach krystalograficznych. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem odkształcenia intensywność promieniowania rozproszonego przez fazę amorficzną zmniejsza się wzdłuż kierunku rozciągania (kierunku pionowego, oznaczonego na rys. 2.14 a jako "drawing direction"), który nazywa się południkowym (ang. *meridional*), natomiast wzrasta w kierunku prostopadłym do kierunku rozciągania, zwanym kierunkiem równoleżnikowym (ang. *equatorial*).

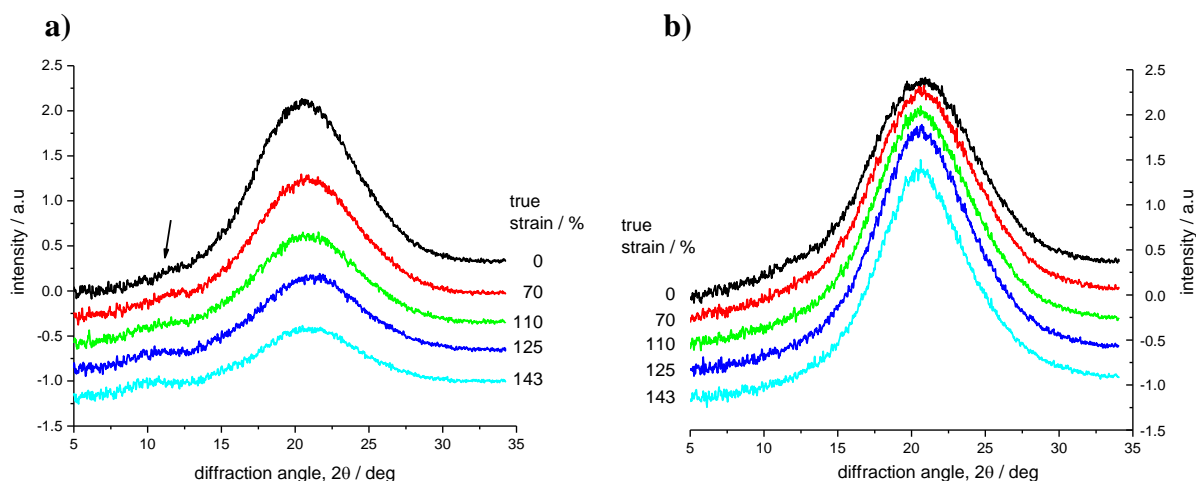
Efekty te związane są ze zmianą orientacji makrocząsteczek wraz z odkształceniem. Określenie orientacji molekularnej względem kierunku rozciągania przeprowadzono przy użyciu powszechnie stosowanej procedury polegającej na analizie rozkładu intensywności promieniowania rozproszonego w funkcji kąta azymutalnego ϕ (oznaczonego na rys. 2.14 a). Azymutalny rozkład intensywności w zakresie ϕ od 0° do 90° przedstawiono na rys. 2.15. Minimalną intensywność obserwuje się przy $\phi = 0^\circ$, co odpowiada kierunkowi rozciągania, natomiast maksymalną intensywność - przy $\phi = 90^\circ$, co odpowiada kierunkowi prostopadłemu do kierunku rozciągania.



Rys. 2.15. Azymutalny rozkład intensywności wyznaczony dla próbek MM2520 przy różnych wartościach odkształcenia

Na rys. 2.15 widać, że minimalna wartość intensywności przy $\phi = 0^\circ$ maleje wraz ze wzrostem odkształcenia. W przypadku próbki nie poddanej rozciąganiu, azymutalny rozkład intensywności nie jest stały, co wskazuje na istnienie początkowej orientacji molekularnej wzdłuż kierunku rozciągania.

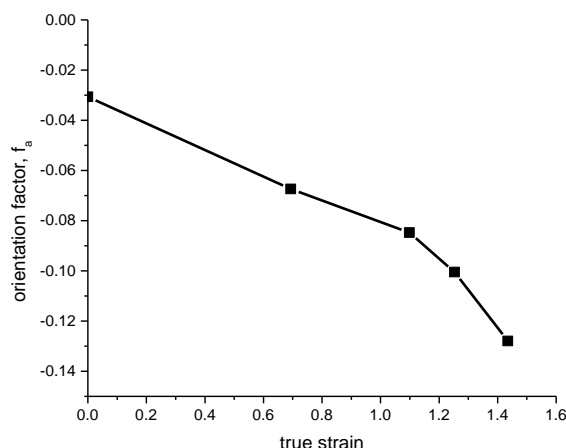
Na podstawie badań WAXS stwierdzono, że PU-SMP MM2520 jest w stanie amorficznym, co wynika z braku obecności pików dyfrakcyjnych. Stwierdzono natomiast obecność szerokiego pojedynczego symetrycznego amorficznego "halo" z maksimum przy kącie rozproszenia $2\theta = 22^\circ$ (rys. 2.16). Położenie amorficznego "halo" jest podobne do halo występujących w innych amorficznych układach poliuretanowych [Alhazov *et al.*, 2013].



Rys. 2.16. Profile intensywności wzdłuż a) kierunku południkowego *meridional* (kierunku rozciągania), $\varphi = 0^\circ$ oraz b) kierunku równoleżnikowego *equatorial*, $\varphi = 90^\circ$, wyznaczone z obrazów WAXS (rys. 2.14) dla próbek MM2520 przy różnych wartościach odkształcenia; intensywność zintegrowana w zakresie $\varphi - 15^\circ / \varphi + 15^\circ$; strzałką oznaczono słaby lecz widoczny pik przypisywany fazie o niskiej symetrii strukturalnej

Ponadto, na profilach intensywności od kąta dyfrakcji 2θ wzdłuż kierunku południkowego stwierdzono obecność dodatkowego słabego pików przy $2\theta = 11^\circ$ (rys. 2.16 a, oznaczony strzałką), który na profilach wzdłuż kierunku równoleżnikowego nie jest widoczny (rys. 2.16 b). Powyższy pik wskazuje na obecność małej frakcji (poniżej 0,1%) fazy charakteryzującej się niską symetrią strukturalną, pokazującą periodyczność tylko w jednym kierunku $\langle 00l \rangle$. Można sądzić, iż obecność powyższego pików związana jest istnieniem klastrów związanych wiązaniami wodorowymi.

Obrazy WAXS zostały również wykorzystane do scharakteryzowania orientacji struktury za pomocą powszechnie stosowanego współczynnika orientacji Hermana f_a [Alexander, 1969]. Współczynnik Hermana przyjmuje wartości od 1 - w idealnym przypadku, gdy orientacja jest równoległa do kierunku odniesienia, do -0,5, gdy orientacja jest prostopadła do kierunku odniesienia. Jeśli $f_a = 0$, nie ma preferowanej orientacji lub, innymi słowami, istnieje przypadkowa orientacja. W przypadku próbek MM2520 f_a przyjmuje wartości ujemne zaczynając od -0,03 w stanie nieodkształconym i zmniejsza się wraz ze wzrostem odkształcenia do -0,13 przy wartości odkształcenia 143%, co przedstawiono na rys. 2.17.



Rys. 2.17. Wpływ odkształcenia na współczynnik orientacji Hermana f_a dla próbki MM2520

Na podstawie otrzymanych wyników w próbkach PU-SMP MM2520 stwierdzono obecność początkowej słabej orientacji, która wzrasta wskutek jednokierunkowego rozciągania. Wzrostowi orientacji towarzyszyły zmiany średniej odległości międzycząsteczkowej d , określonej z położenia 2θ pików rozpraszania. W przypadku fazy amorficznej, jednoosiowe rozciąganie prowadzi do zmniejszenia odległości d poniżej początkowej, równej $4,07 \text{ \AA}$, podczas gdy w przypadku fazy klastrów, charakteryzującej się periodycznością w kierunku rozciągania $\langle 001 \rangle$ - do wzrostu odległości d powyżej początkowej ($d = 7,7 \text{ \AA}$) do $8,5 \text{ \AA}$ przy wartości odkształcenia 143%. Ponadto stwierdzono, że jednoosiowe rozciąganie nie prowadzi do krystalizacji, co przejawia się brakiem pików dyfrakcyjnych.

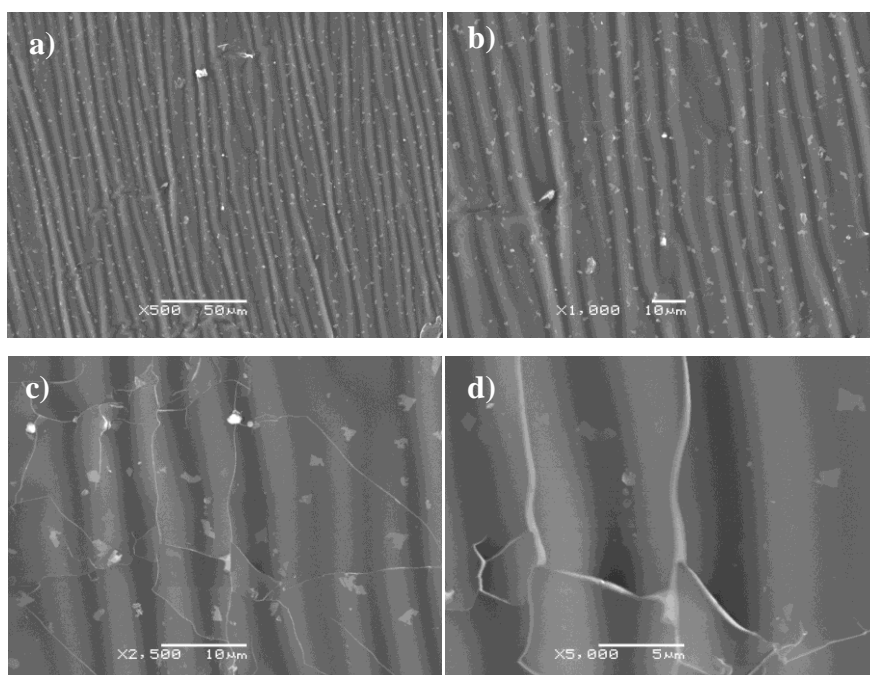
2.7. Badania struktury PU-SMP za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego

Przeprowadzono badania obydwu rodzajów PU-SMP za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-6480 w temperaturze pokojowej około 23°C . W celu uzyskania lepszego przewodnictwa przed pomiarem powierzchnie próbek napyłono warstwą węglową.

2.7.1. Wyniki badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej PU-SMP MM2520

Zdjęcia SEM powierzchni próbki PU-SMP MM2520 wykonano przy powiększeniach od 500 do 5000 (rys. 2.18). Przy powiększeniu $\times 500$ widoczna jest organizacja materiału w podłużne pasy, co można przypisać budowie lamelarnej. Może ona wynikać z oddziaływań pomiędzy sąsiadującymi domenami lub z wymuszonej orientacji łańcuchów na etapie

produkcji polimeru. W osnowie fazy dominującej (miękkiej) zdyspergowane są liczne, ale drobne, nieregularne w kształcie, wtrącenia drugiej fazy (twardej) o wielkości rzędu 1 μm .



Rys. 2.18. Zdjęcia SEM próbki MM2520 napyłonej warstwą węglową przy powiększeniu: a) x500, b) x1000, c) x2500; d) x5000

Jak wynika z rys. 2.18, dla badanej próbki widoczna jest separacja mikrofazowa. Faza ciągła utworzona jest z amorficznych segmentów fazy miękkiej, a cząsteczki fazy twardej zdyspergowane są w tej matrycy. Maksymalne powiększenie pozwala zobaczyć wyraźne granice pomiędzy obszarami fazy miękkiej (rys. 2.18 d). Granice te przypuszczalnie są pęknięciami w strukturze materiału, prawdopodobnie utworzonymi na etapie procesu produkcji.

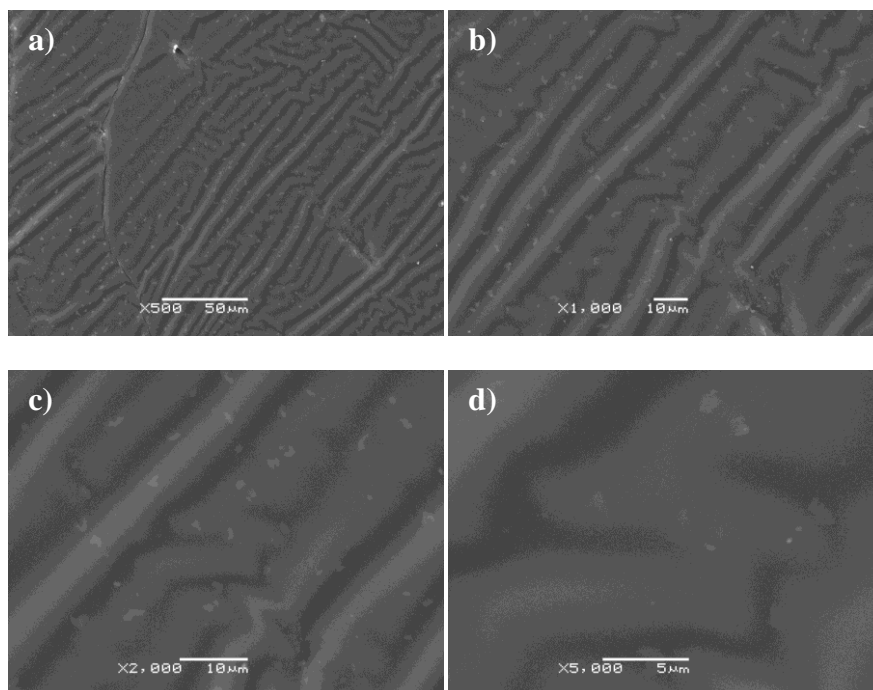
2.7.2. Wyniki badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej PU-SMP MM4520

Badania SEM powierzchni próbki PU-SMP MM4520 przeprowadzono również przy powiększeniach od 500 do 5000. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 2.19.

Analiza wykazała, że badany polimer ma strukturę segregowaną, złożoną z domen twardych i miękkich [Ayres *et al.*, 2007; Hayashi, 1993]. Twarde domeny składają się z usieciowań fizycznych związanych wiązaniami wodorowymi, które są odpowiedzialne za kształt początkowy. Amorficzne domeny miękkie odpowiadają za tymczasowy kształt polimeru.

Jak przedstawiono na rysunku 2.19, w próbce PU-SMP obserwuje się także separację mikrofazową. Faza ciągła jest stworzona z amorficznej części fazy miękkiej i pośredniej. Fazę

twardą i krystaliczną część fazy miękkiej tworzą domeny o nieregularnych kształtach, które są widoczne jako jaśniejsze plamy. Ich rozmiary są poniżej kilku mikrometrów, a cząstki fazy rozproszonej są równomiernie rozmieszczone w miękkiej matrycy.



Rys. 2.19. Zdjęcia SEM próbki MM4520 napyłonej warstwą węglową przy powiększeniu: a) x500, b) x1000, c) x2500; d) x5000

Na zdjęciach otrzymanych metodą skaningowej mikroskopii elektronowej PU-SMP nie zaobserwowano struktur sferolitycznych, które są typowe dla polimerów semikrystalicznych. Dominującym typem agregacji jest tu struktura lamelarna. Przy powiększeniu x500 widoczne są obszary uporządkowane, ale organizacja występuje w znacząco mniejszym stopniu niż dla próbki polimeru MM2520. W próbce nie występuje jeden dominujący kierunek uporządkowania. Obrazy rejestrowane przy kolejnych powiększeniach wskazują, że w osnowie fazy dominującej (miękkiej) zdyspergowane jest znacząco mniej nieregularnych w kształcie wtrąceń drugiej fazy (twardej).

2.8. Podsumowanie badań stanu początkowego PU-SMP MM2520 i MM4520

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań stanu początkowego stwierdzono, że badane poliuretany z pamięcią kształtu MM2520 oraz MM4520 są prawidłowo przygotowanymi materiałami; charakteryzują się niską gęstością (dla MM2520 - $1,350 \text{ g/cm}^3$, dla MM4520 - $1,238 \text{ g/cm}^3$) oraz wysoką wrażliwością na temperaturę, co ma znaczący wpływ na ich strukturę i właściwości.

Wyniki dynamicznej analizy mechanicznej potwierdziły, że materiały te spełniają wstępne warunki, aby funkcjonować jako polimery z pamięcią kształtu. Świadczą o tym odpowiednie wartości modułu zachowawczego w stanie szklistym oraz wysokoelastycznym, co jest ważne w przypadku właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu.

Oszacowane wartości temperatury zeszklenia T_g metodami dynamicznej analizy mechanicznej i różnicowej kalorymetrii skaningowej trochę się różnią, natomiast nie pozostają w sprzeczności, ponieważ T_g nie jest jednoznacznie określoną wartością, tylko pewnym przedziałem temperatury, której wartość zależy od stosowanej metody wyznaczania.

Przeprowadzone badania DSC potwierdziły, że PU-SMP MM4520 jest w dużym stopniu amorficzny, stopień krystaliczności wynosi około 5%. Ponieważ ten materiał wykazuje dużą sztywność w temperaturze pokojowej, można było przeprowadzić jego badania również metodą ultradźwiękową. Wartości modułu Younga oraz współczynnika Poissona potwierdziły dobre właściwości mechaniczne tego poliuretanu.

Na podstawie wyników DSC PU-SMP MM2520 nie udało się jednoznacznie określić, czy badany polimer posiada elementy struktury krystalicznej. Badania strukturalne metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej wykazały amorficzną budowę tego polimeru. Nie zarejestrowano oznak typowych dla struktur krystalicznych. Zauważono ponadto, że jednoosiowe rozciąganie nie prowadzi do krystalizacji, co przejawia się brakiem pików dyfrakcyjnych.

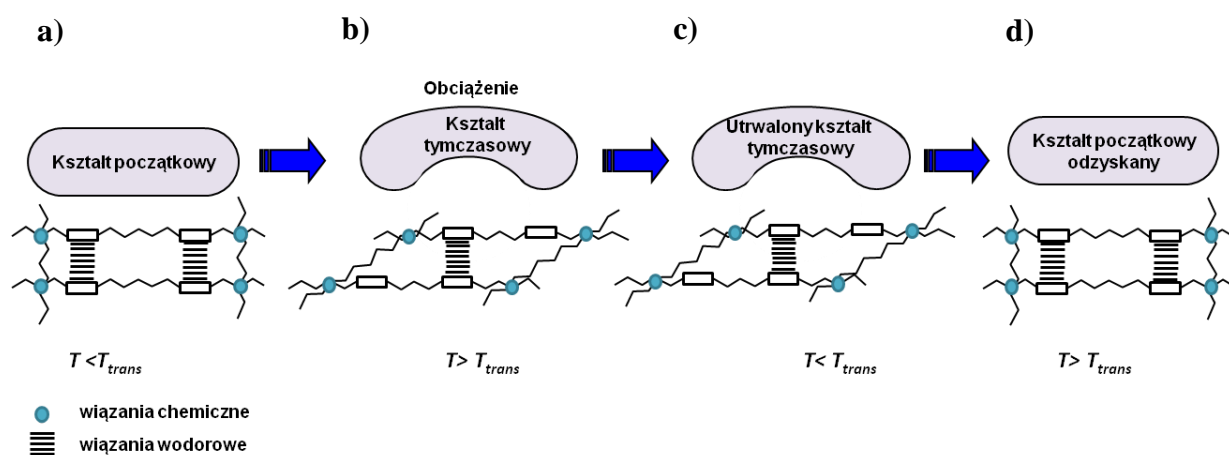
Jak wynika z rozeznania autorki, konsultowanego również z innymi badaczami PU-SMP w Japonii, po raz pierwszy dla poliuretanu z pamięcią kształtu zostały wyznaczone zależności ciepła właściwego od temperatury. Badania przeprowadzono w kalorymetrze, a otrzymane wyniki okazały się podobne dla obydwu rodzajów próbek. Na początku ciepło właściwe wzrasta liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Następnie, zaczyna wzrastać gwałtownie w zakresie temperatury zeszklenia, a po osiągnięciu pewnej wartości temperatury, wzrost ciepła właściwego jest zahamowany.

Analiza powierzchni metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wykazała, że badane poliuretany z pamięcią kształtu mają strukturę segregowaną, składającą się z domen twardych i miękkich. Obserwuje się także separację mikrofazową. W osnowie fazy dominującej (miękkiej) zdyspergowane są nieregularne w kształcie wtrącenia drugiej fazy (twardej). Stwierdzono, że dla próbki polimeru MM4520 jest ich znacząco mniej. Dla obydwu próbek widoczne są obszary uporządkowane, ale organizacja dla PU-SMP MM4520 występuje w znacząco mniejszym stopniu.

3. PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$ - wytworzenie oraz wstępne oszacowanie właściwości termomechanicznych i pamięci kształtu

W rozdziale zaprezentowano wyniki badań nowego poliuretanu z pamięcią kształtu o temperaturze przejścia $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$, otrzymanego na bazie trójfunkcyjnego poliuretanu PU6000 i dwufunkcyjnego PU4000, który, jak wspomniano w rozdziale 2, został zaprojektowany i wytworzony przez autorkę podczas pobytu badawczego w IK4-CIDETEC w San Sebastian w Hiszpanii.

Podstawę efektu pamięci kształtu w wytworzonym materiale poliuretanowym przedstawiono schematycznie na rys. 3.1: kształt początkowy na rys. 3.1 a, kształt zmieniony w wyniku obciążenia w temperaturze powyżej temperatury przejścia na rys. 3.1 b, tymczasowy kształt utrwalony na rys. 3.1 c, kształt odzyskany na rys. 3.1 d.



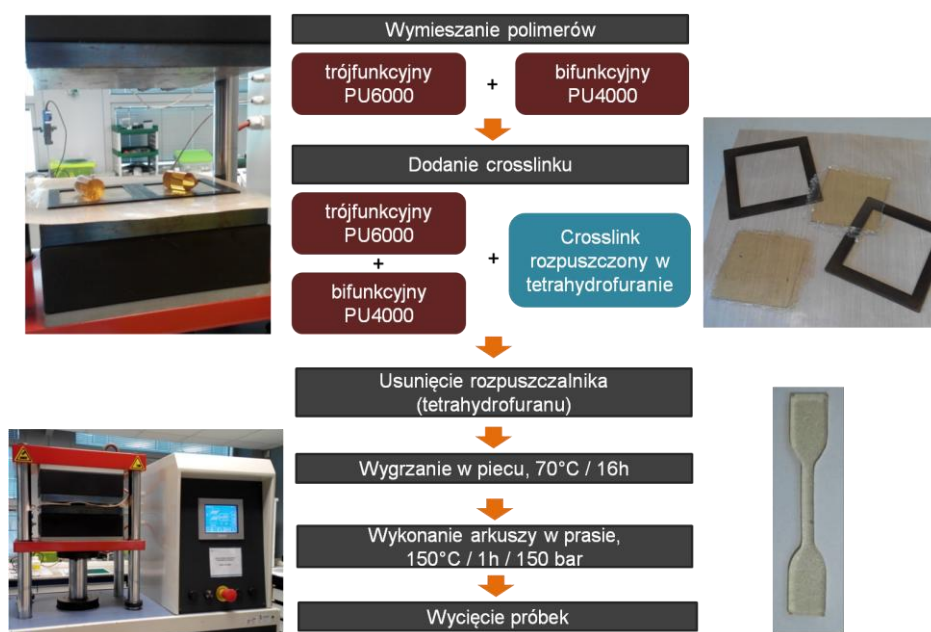
Rys. 3.1. Schemat ilustrujący podstawy efektu pamięci kształtu w wytworzonym PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$

Poszczególne elementy struktury polimeru połączone są wiązaniami chemicznymi oraz wodorowymi. W temperaturze przejścia T_{trans} wiązania wodorowe ulegają zniszczeniu, natomiast tworzą się nowe wiązania wodorowe w innych miejscach, co umożliwia nadanie nowego kształtu powyżej tej temperatury (rys. 3.1 b). Schłodzenie do temperatury znacznie poniżej T_{trans} powoduje zachowanie kształtu tymczasowego (rys. 3.1 c). Ponowne podgrzanie do temperatury powyżej T_{trans} wywołuje przejście powrotne, podczas którego odzyskiwany jest kształt początkowy (rys. 3.1 d). Wytworzony polimer charakteryzuje się temperaturą przejścia $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$.

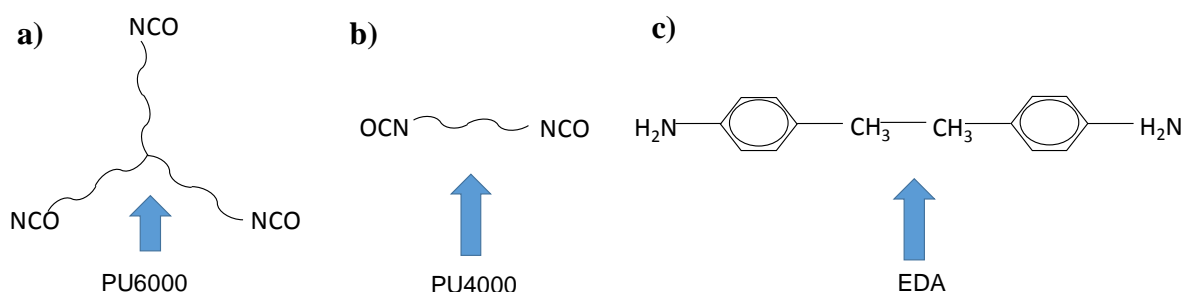
Program obejmował zbadanie właściwości strukturalnych, mechanicznych, termomechanicznych oraz pamięci kształtu tego polimeru. Badania, wyniki których przedstawiono w tym rozdziale, zostały samodzielnie przeprowadzone przez autorkę pracy w IK4-CIDETEC i IPPT PAN.

3.1. Opis sposobu wytworzenia PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$

Proces wytwarzania tego poliuretanu z pamięcią kształtu przedstawiono schematycznie na rysunku 3.2. Najpierw zmieszano z sobą dwa rodzaje prepolimerów: trójfunkcyjny PU6000 i dwufunkcyjny PU4000, o strukturach chemicznych przedstawionych na rys. 3.3 a, b. Następnie rozpuszczono czynnik sieciujący (*crosslink*) 4,4' ethylenedianiline (EDA) (rys. 3.3 c) w rozpuszczalniku - tetrahydrofuranie, po czym mieszaninę prepolimerów zmieszano z EDA. Kolejnym etapem było usunięcie rozpuszczalnika oraz wygrzanie otrzymanej mieszaniny polimerów w piecu w temperaturze 70°C w czasie 16 godzin. Następnie, przy zastosowaniu odpowiedniej prasy, w warunkach ciśnienia 150 barów i w temperaturze 150°C , wyciskano cienkie arkusze polimerowe. Kolejnym etapem było wycięcie próbek o zaprojektowanym kształcie i wymiarach (rys. 3.12).



Rys. 3.2. Schemat procesu wytwarzania poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$



Rys. 3.3. Wzory chemiczne składników wykorzystanych w syntezie nowego poliuretanu: a) trójfunkcyjnego poliuretanu PU6000, b) dwufunkcyjnego poliuretanu PU4000 oraz c) czynnika sieciującego (*crosslink*) 4,4' ethylenedianiline EDA

W wyniku otrzymano 5 prób (składów) poliuretanu z pamięcią kształtu, różniących się zawartością prepolimerów: trójfunkcyjnego poliuretanu PU6000 i dwufunkcyjnego PU4000. Przedstawiono je w tabeli 3.1. Materiał Nr 5, oznaczony jako PU20:80 o zawartości 20% PU6000 i 80% PU4000, okazał się zbyt lepki i nie był poddawany dalszym badaniom.

Tabela 3.1. Proporcjonalny skład otrzymanych prób polimeru 1÷5

Nr	Oznaczenie próby	Zawartość trójfunkcyjnego PU6000 [%]	Zawartość dwufunkcyjnego PU4000 [%]
1	PU100:0	100	0
2	PU80:20	80	20
3	PU60:40	60	40
4	PU40:60	40	60
5	PU20:80	20	80

3.2. Badania PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$ metodą dynamicznej analizy mechanicznej

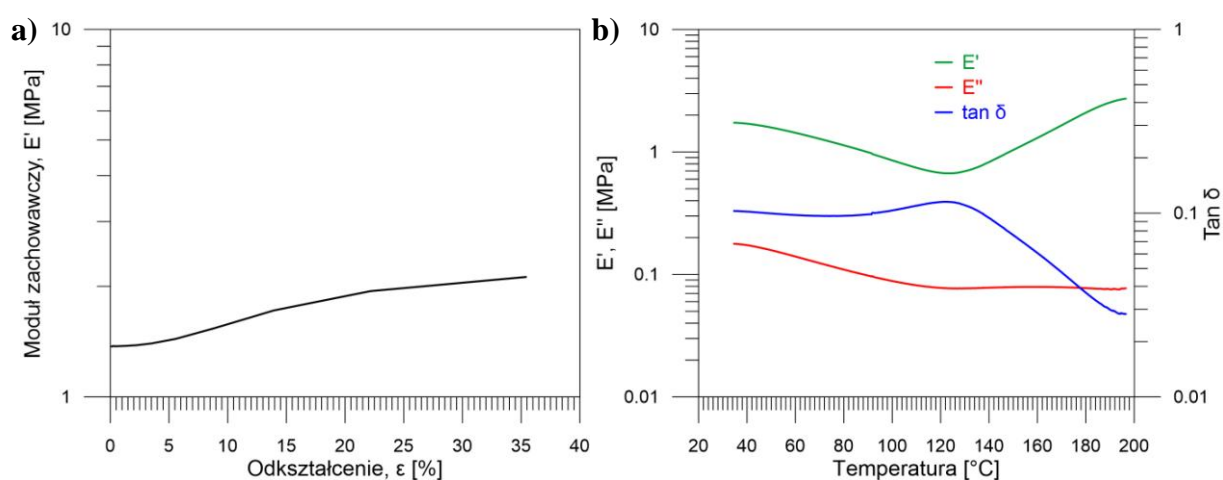
Celem scharakteryzowania właściwości termomechanicznych PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$, w tym wyznaczenia jego charakterystycznych temperatur, zastosowano metodę dynamicznej analizy mechanicznej DMA.

Badania metodą DMA zrealizowano w próbie zginania za pomocą analizatora dynamiczno-mechanicznego typu DMA Q800 firmy „TA Instruments”. W tym celu zastosowano tryb podwójnego wspornika, w którym oba końce próbki były unieruchomione, a jej środek dociśnięty do ruchomej części układu, przekazującej obciążenie oscylacyjne.

Próbki do badań DMA miały wymiary: 20.0 mm x 12.0 mm x 2.5 mm. Wykorzystano dwie metody: „*strain sweep*” oraz „*temperature ramp*”. Metoda „*strain sweep*” polega na utrzymywaniu polimeru w warunkach izotermicznych i odkształcaniu w pewnym zakresie odkształcenia przy jednej częstotliwości. Badania tą metodą pozwalają na określenie odpowiedniego zakresu odkształcenia dla metody „*temperature ramp*”, która z kolei służy do scharakteryzowania termomechanicznego zachowania polimeru oraz wyznaczenia zależności charakterystycznych modułów od temperatury. W metodzie tej poszczególne próbki podczas grzania poddawano oscylacyjnemu odkształcaniu przy stałej amplitudzie. Dla każdego składu poliuretanu eksperyment powtarzano kilkakrotnie, uzyskując podobne wyniki.

3.2.1. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU100:0

Wyniki dynamicznej analizy mechanicznej dla PU100:0 przedstawiono na rys. 3.4. Najpierw wykorzystano metodę "strain sweep". W tym celu próbkę podgrzewano do 35°C, następnie utrzymywano ją w warunkach izotermicznych przez 5 minut, a potem odkształcano w tej temperaturze. Zmianę modułu zachowawczego w funkcji odkształcenia otrzymaną tą metodą przedstawiono na rys. 3.4 a. W początkowym zakresie moduł zachowawczy nie zależy od odkształcenia, natomiast wraz ze wzrostem odkształcenia wzrasta. Na podstawie wyniku tego doświadczenia wyznaczono wartość odkształcenia 2%, która została wybrana jako wartość odkształcenia oscylacyjnego dla metody "temperature ramp".



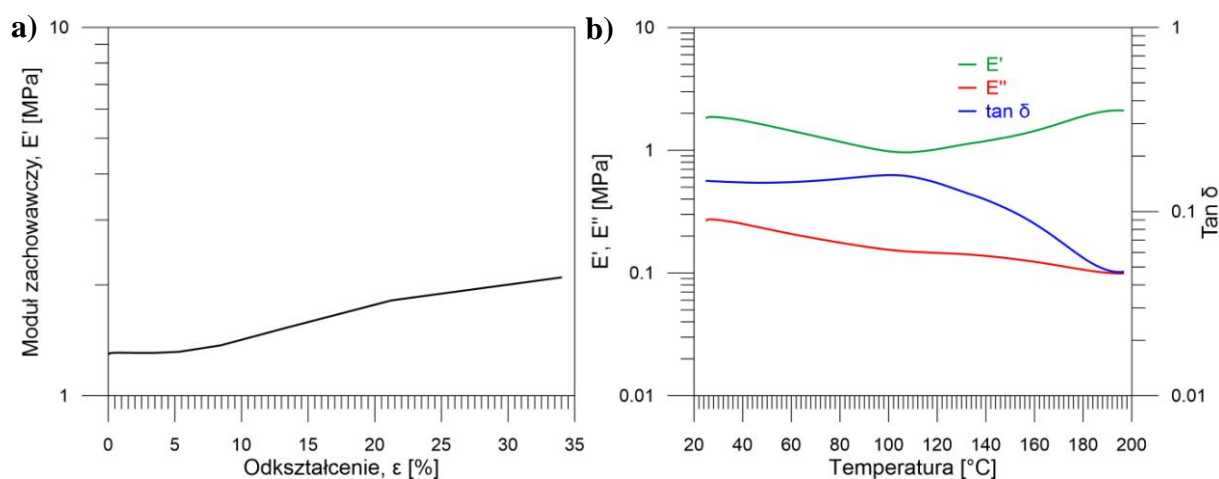
Rys. 3.4. a) Zmiany modułu zachowawczego w funkcji odkształcenia otrzymane metodą *strain sweep*; b) zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności i współczynnika stratności w funkcji temperatury otrzymane metodą *temperature ramp* dla PU100:0

Przeprowadzono również badanie metodą "temperature ramp". W tym celu próbkę podgrzewano z szybkością 3°C/min do 200°C, jednocześnie poddając ją odkształcaniu. Jak wspomniano powyżej, wartość odkształcenia oscylującego wynosiła 2%. Rysunek 3.4 b demonstruje otrzymane tą metodą zmiany modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' oraz współczynnika stratności $\tan \delta$ w funkcji temperatury. Moduł zachowawczy maleje wraz ze wzrostem temperatury do wartości temperatury około 123°C, a następnie wzrasta. Moduł stratności również maleje do tej temperatury, natomiast dalej stabilizuje się. Współczynnik stratności najpierw nieznacznie wzrasta w zakresie do 123°C, a następnie gwałtownie maleje. Wierzchołek na przebiegu krzywej $\tan \delta$ w temperaturze $\approx 123^\circ\text{C}$ jest związany ze zmianą struktury polimeru.

3.2.2. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU80:20

Wyniki dynamicznej analizy mechanicznej dla poliuretanu z pamięcią kształtu PU80:20 przedstawiono na rysunku 3.5. Zastosowano najpierw metodę "strain sweep" (rys. 3.5 a). Próbka została podgrzana do temperatury 25°C, potem trzymana w warunkach izotermicznych przez 5 minut, a następnie odkształcana w tej temperaturze. Wyznaczono wartość odkształcenia oscylacyjnego dla metody "temperature ramp" (2%).

Następnie, podczas grzania z szybkością 3°C/min do 200°C, próbkę poddawano oscylacyjnemu odkształcaniu. Zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności i współczynnika stratności w funkcji temperatury uzyskane metodą "temperature ramp" dla PU80:20 przedstawiono na rys. 3.5 b.

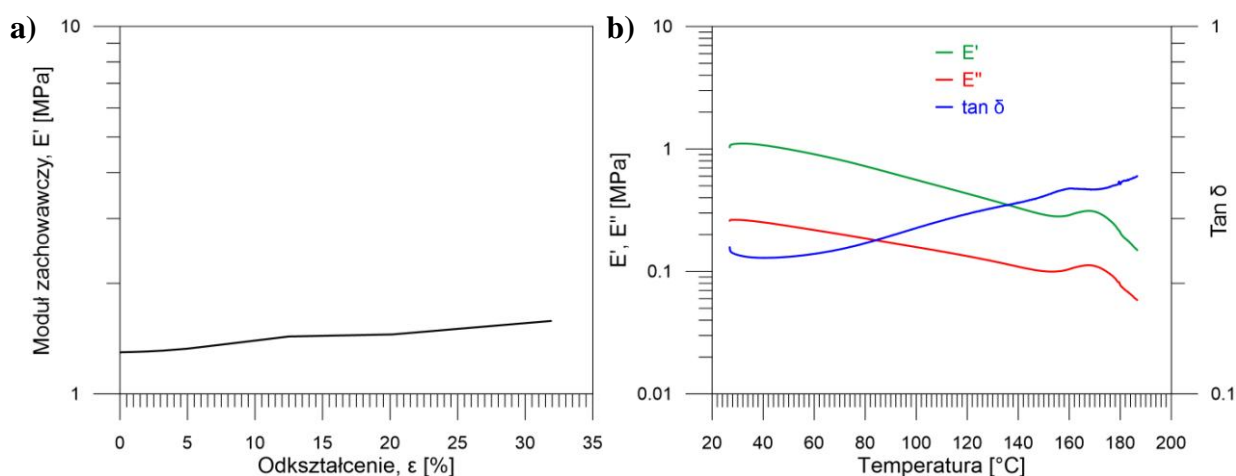


Rys. 3.5. a) Zmiany modułu zachowawczego w funkcji odkształcenia otrzymane metodą *strain sweep*; b) zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności i współczynnika stratności w funkcji temperatury otrzymane metodą *temperature ramp* dla PU80:20

Moduł zachowawczy oraz współczynnik stratności zachowują się podobnie, jak w przypadku próbki PU100:0, chociaż wartości modułu E' są trochę niższe, a $\tan \delta$ wyższe. Moduł stratności maleje w całym zakresie temperatury, jego wartości są nieco wyższe niż dla PU100:0. Wierzchołek na krzywej współczynnika stratności $\tan \delta$ w temperaturze $\approx 105^\circ\text{C}$ prawdopodobnie jest związany z temperaturą przejścia T_{trans} , w zakresie którego niszczą się wiązania wodorowe i tworzą się nowe w innych miejscach.

3.2.3. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU60:40

Badania dynamicznej analizy mechanicznej PU60:40 przeprowadzono również dwoma metodami, podobnie jak w przypadku próbek PU100:0 i PU80:20. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 3.6. Oszacowana wartość odkształcenia oscylacyjnego na podstawie metody "strain sweep" do badania metodą "temperature ramp" - 2% (rys. 3.6 a). Badanie metodą "temperature ramp" zostało przeprowadzone w próbie zginania przy nagrzewaniu z szybkością 3°C/min do 190°C (rys. 3.6 b).



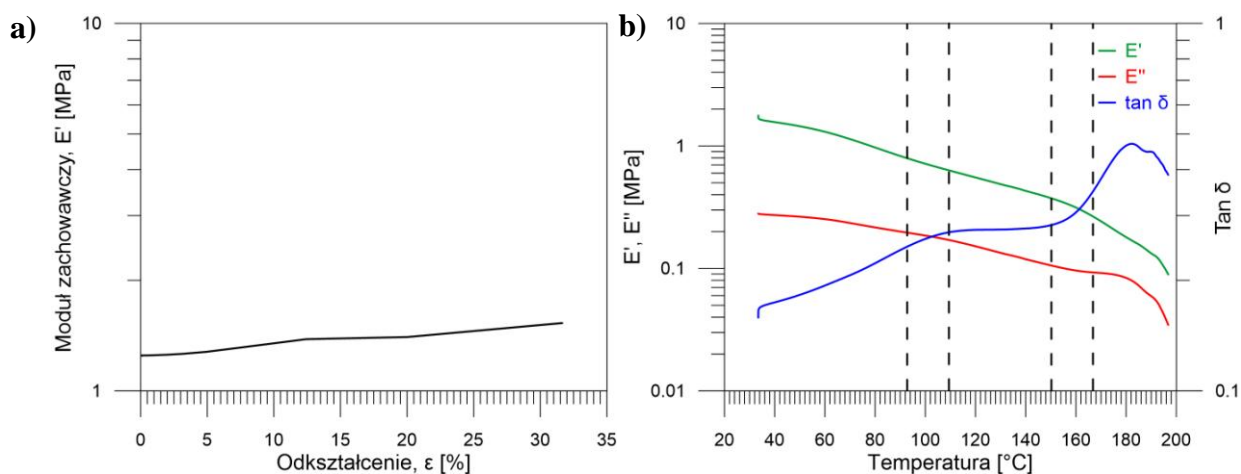
Rys. 3.6. a) Zmiany modułu zachowawczego w funkcji odkształcenia otrzymane metodą *strain sweep*; b) zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności i współczynnika stratności w funkcji temperatury otrzymane metodą *temperature ramp* dla PU60:40

W przypadku tej próbki moduł zachowawczy maleje do wartości temperatury $\approx 156^\circ\text{C}$, następnie obserwuje się jego nieznaczny wzrost w zakresie do $\approx 168^\circ\text{C}$, po którym następuje spadek. Podobnie zachowuje się moduł stratności. Wartości E' są niższe niż dla próbek PU100:0 i PU80:20, natomiast modułu E'' są zbliżone do próbki PU80:20. Na przebiegu krzywej $\tan \delta$ zaobserwowano mały wierzchołek w temperaturze $\approx 158^\circ\text{C}$, prawdopodobnie związany ze zmianą struktury.

3.2.4. Wyniki DMA poliuretanu z pamięcią kształtu PU40:60

Wyniki dynamicznej analizy mechanicznej otrzymane dla poliuretanu z pamięcią kształtu PU40:60 przedstawiono na rysunku 3.7. Badania obu metodami przebiegały podobnie, jak w przypadku próbek o innych składach. Na podstawie wyniku metodą "strain sweep" przyjęto wartość odkształcenia oscylacyjnego - 5% dla metody "temperature ramp"

(rys. 3.7a). Zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności oraz współczynnika stratności w funkcji temperatury dla PU40:60 przedstawiono na rysunku 3.7 b.



Rys. 3.7. a) Zmiany modułu zachowawczego w funkcji odkształcenia otrzymane metodą *strain sweep*; b) zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności i współczynnika stratności w funkcji temperatury otrzymane metodą *temperature ramp* dla PU40:60

Moduł zachowawczy i moduł stratności maleją wraz ze wzrostem temperatury. Wartości modułu zachowawczego oraz współczynnika stratności są mniejsze niż dla PU60:40, ale większe niż dla PU100:0 oraz PU80:20. Na krzywej $\tan \delta$ zaobserwowano punkty przegięcia, na podstawie których można wyznaczyć dwie temperatury przejścia: $T_1 \approx 100^\circ\text{C}$, $T_2 \approx 160^\circ\text{C}$. Prawdopodobnie, $T_1 \approx 100^\circ\text{C}$ jest temperaturą, w której ulegają zniszczeniu wiązania wodorowe oraz tworzą się nowe wiązania wodorowe w innych miejscach. Z kolei w temperaturze $T_2 \approx 160^\circ\text{C}$ istnieje możliwość zachodzenia pewnych zmian strukturalnych tego polimeru.

3.3. Badania PU-SMP ($T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$) metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej

Badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej przeprowadzono przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego *Pyris Perkin Elmer Diamond DSC*. Badania miały na celu scharakteryzowanie właściwości termicznych, w tym określenie temperatury przejścia. W użytym kalorymetrze wykorzystuje się metodę kompensacji mocy. Próbkę badaną i odniesienia umieszczono w oddzielnych identycznych komorach, ogrzewanych identycznymi grzejnikami. Komory są sterowane w taki sposób, aby w trakcie pomiaru wartości temperatury obydwu próbek były jednakowe. Wielkością mierzoną jest moc dostarczana do elementów grzejnych umieszczonych pod próbką badaną lub referencyjną, która równoważy różnicę temperatur pomiędzy tymi próbkami. Różnica ta powstaje, jeżeli w

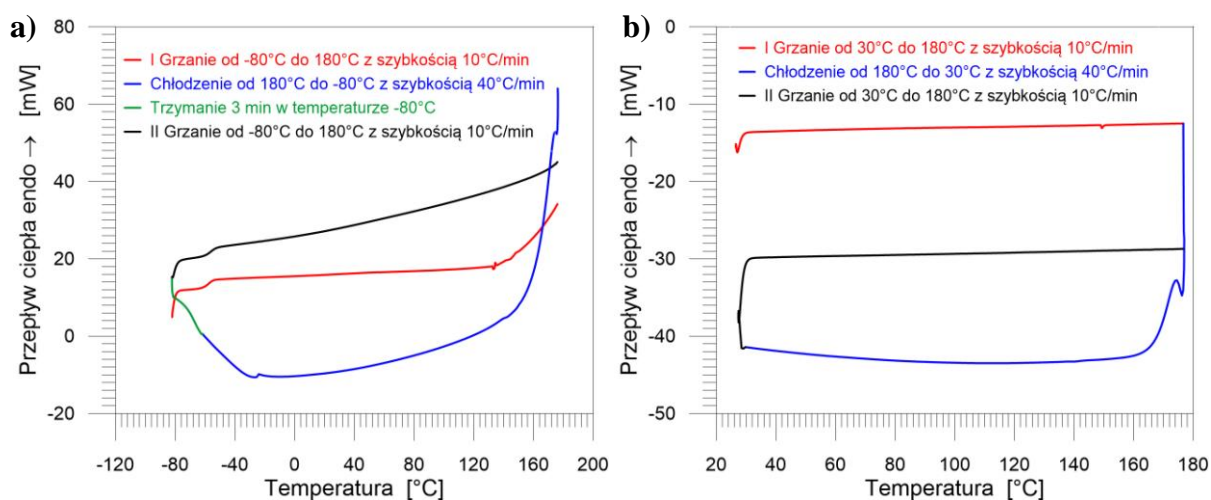
badanej próbce zachodzi przemiana, czyli próbka pochłania lub wydziela więcej ciepła niż próbka referencyjna.

Doświadczenie zrealizowano w dwóch zakresach temperatury: większym ($-80^{\circ}\text{C} \div +200^{\circ}\text{C}$) w celu ustalenia temperatury zeszklenia oraz w mniejszym ($+30 \div 60^{\circ}\text{C}$ do $180 \div 190^{\circ}\text{C}$) w celu określenia temperatury przejścia, w której istniejące wiązania wodorowe ulegają niszczeniu, natomiast w innych miejscach tworzą się nowe wiązania tego typu.

3.3.1. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU100:0

Wyniki otrzymane metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej, mianowicie przepływ ciepła w funkcji temperatury dla poliuretanu z pamięcią kształtu PU100:0 przedstawiono na rysunku 3.8.

Próbkę poliuretanu umieszczano w komorze pomiarowej i podgrzewano z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie temperatury od -80°C do 180°C . Podczas tego procesu zauważono zeszklenie w przedziale $-70^{\circ}\text{C} \div -50^{\circ}\text{C}$, wyrażające się stopniową zmianą przepływu ciepła (rys. 3.8 a). Wyznaczona temperatura zeszklenia wynosi $\approx -57,7^{\circ}\text{C}$. Następnie próbka została schłodzona do -80°C z szybkością $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, trzymana przez 3 min w tej temperaturze i ponownie podgrzana z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 180°C . Podczas drugiego grzania również zaobserwowano zeszklenie w tym samym zakresie temperatury.



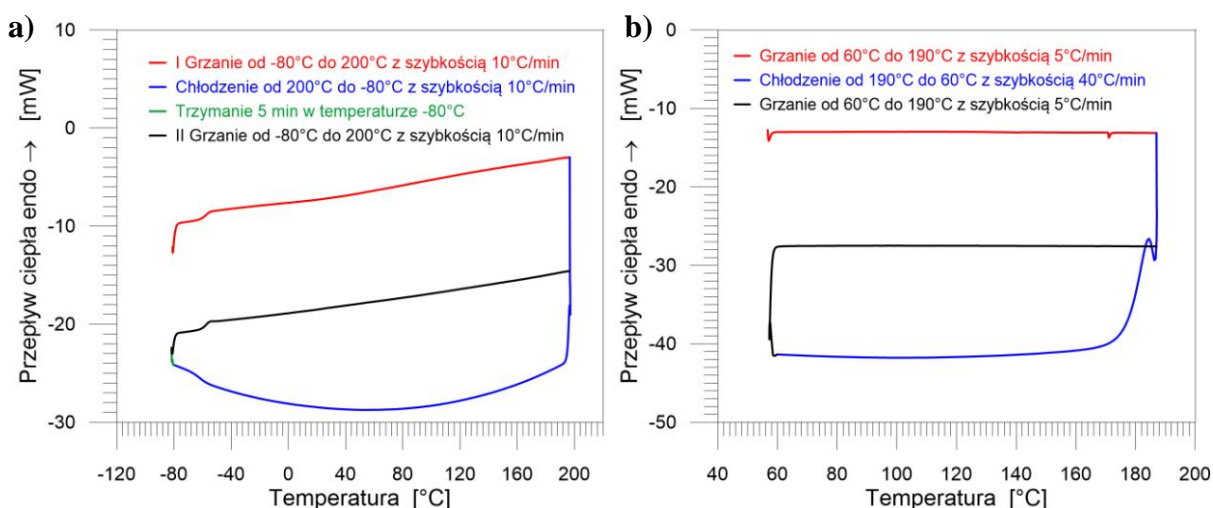
Rys. 3.8. Przepływ ciepła w funkcji temperatury dla PU100:0 w zakresie temperatur: a) $-80^{\circ}\text{C} \div 180^{\circ}\text{C}$; b) $30^{\circ}\text{C} \div 180^{\circ}\text{C}$

W celu określenia temperatury przejścia badanie DSC zostało przeprowadzono w mniejszym zakresie, tj. od 30°C do 180°C . Próbkę była grzana od 30°C do 180°C z szybkością ogrzewania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, następnie schładzana do 30°C z szybkością chłodzenia

40°C/min i grzana ponownie do 180°C. Wynik przedstawiono na rys. 3.8 b. Nie udało się zaobserwować temperatury przejścia.

3.3.2. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU80:20

Wyniki badań metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej poliuretanu z pamięcią kształtu PU80:20 przedstawiono na rys. 3.9. Badanie w zakresie od -80°C do 200°C zostało przeprowadzono w następujący sposób: najpierw próbka była grzana od -80°C do 200°C z szybkością 10°C/min, następnie schładzana z tą samą szybkością do -80°C, trzymana przez 5 min w tej temperaturze i grzana ponownie do 200°C z szybkością 10°C/min. Krzywą DSC, demonstrującą przepływ ciepła w funkcji temperatury, zaprezentowano na rys. 3.9 a. Zarówno podczas pierwszego, jak i drugiego ogrzewania, zauważono zeszklenie w zakresie temperatury -75°C÷-55°C, wyrażające się stopniową zmianą przepływu ciepła. Wyznaczona temperatura zeszklenia T_g PU80:20 wynosi $\approx -58^\circ\text{C}$.



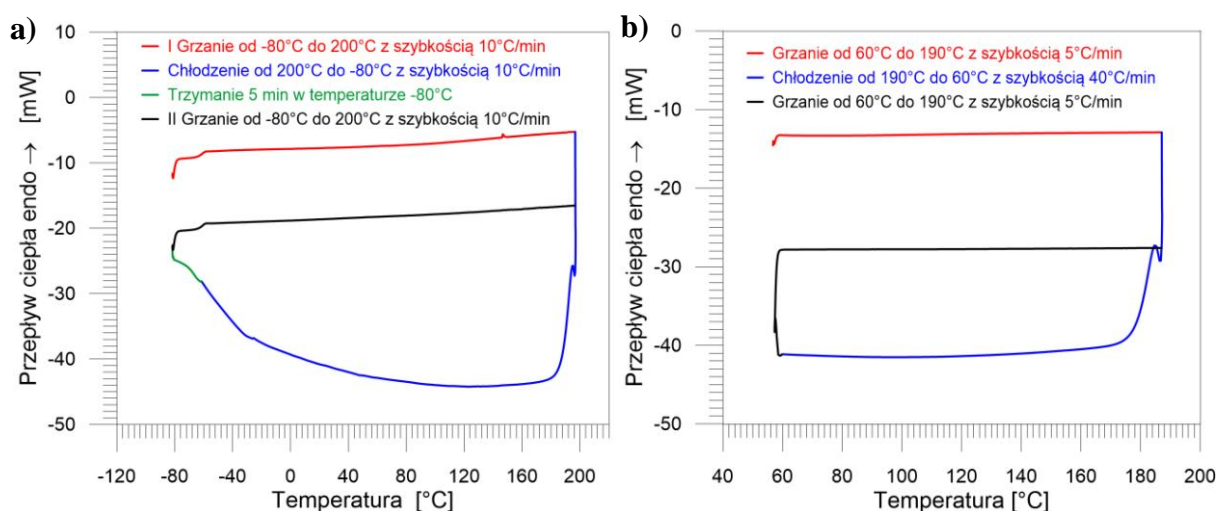
Rys. 3.9. Przepływ ciepła w funkcji temperatury dla PU80:20 w zakresie: a) -80°C ÷ 200°C; b) 30°C ÷ 180°C

Doświadczenie DSC przeprowadzono również w mniejszym zakresie temperatury 60°C÷190°C. Zdecydowano zmniejszyć szybkość ogrzewania. Wynik tego badania przedstawiono na rysunku 3.9 b. Najpierw próbkę grzano w zakresie od 60°C do 190°C z szybkością ogrzewania 5°C/min, następnie schładzano do 60°C z szybkością chłodzenia 40°C/min, a potem grzano ponownie do uzyskania 190°C. Podobnie, jak w przypadku próbki PU100:0, nie zaobserwowano oznak przejścia, które jest związane z pamięcią kształtu w tym materiale.

3.3.3. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU60:40

Krzywe DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU60:40 w zakresie od -80°C do 200°C przedstawiono na rysunku 3.10 a, natomiast w zakresie od 60°C do 190°C na rysunku 3.10 b.

Doświadczenie w większym zakresie przebiegało w kilku etapach: najpierw próbkę podgrzewano od -80°C do 200°C z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, następnie schładzano do -80°C z tą samą szybkością, trzymano przez 3 min w temperaturze -80°C i podgrzewano po raz drugi do 200°C z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zeszklenie zaobserwowano w zakresie temperatury $75^{\circ}\text{C} \div -55^{\circ}\text{C}$. Oszacowana temperatura zeszklenia PU60:40 równa się $\approx -61,4^{\circ}\text{C}$.



Rys. 3.10. Przepływ ciepła w funkcji temperatury dla PU60:40 w zakresie: a) $-80^{\circ}\text{C} \div 200^{\circ}\text{C}$; b) $60^{\circ}\text{C} \div 190^{\circ}\text{C}$

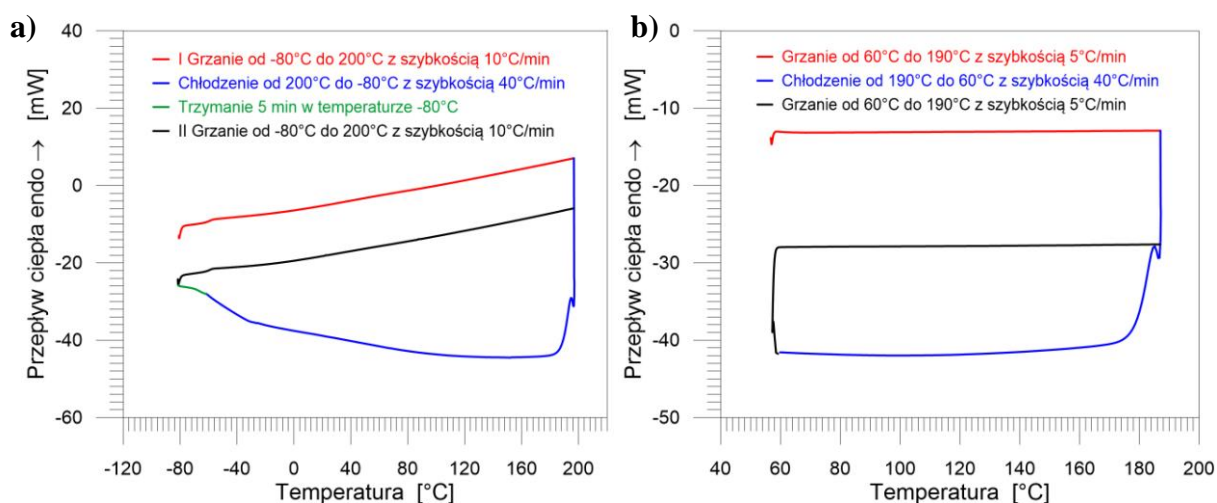
Doświadczenie w mniejszym zakresie temperatury zostało przeprowadzono następująco. Najpierw próbka była grzana w zakresie od 60°C do 190°C z szybkością ogrzewania $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, następnie schładzana do 60°C z szybkością chłodzenia $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a potem grzana ponownie do wartości temperatury 190°C (rys. 3.10 b). Podobnie, jak w przypadku innych próbek, nie zaobserwowano przejścia fazowego.

3.3.4. Wyniki DSC poliuretanu z pamięcią kształtu PU40:60

Wyniki badań poliuretanu z pamięcią kształtu PU40:60 otrzymane metodą DSC w dwóch przedziałach temperatur są pokazane: w zakresie od -80°C do 200°C na rysunku 3.11 a, oraz w zakresie od 60°C do 190°C na rysunku 3.11 b.

Badanie w większym zakresie temperatury przebiegało w następujący sposób (rys. 3.11 a): najpierw próbka była grzana od -80°C do 200°C z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, następnie schładzana z szybkością $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do -80°C , trzymana przez 5 min w tej

temperaturze i grzana ponownie do 200°C z szybkością 10°C/min. Zauważono zeszklenie w zakresie temperatury -75°C÷-55°C, wyrażające się stopniową zmianą przepływu ciepła. Temperatura zeszklenia T_g PU40:60 wynosi $\approx -59,8^\circ\text{C}$.



Rys. 3.11. Przepływ ciepła w funkcji temperatury dla PU40:60 w zakresie: a) $-80^\circ\text{C} \div 200^\circ\text{C}$; b) $60^\circ\text{C} \div 190^\circ\text{C}$

Badanie DSC tego polimeru również przeprowadzono w mniejszym zakresie (rys. 3.11 b). Jego przebieg był podobny, jak w przypadku próbki PU60:40. Nie zaobserwowano przejścia fazowego i nie udało się wyznaczyć temperatury, w której ulegają niszczeniu wiązania wodorowe i tworzą się nowe wiązania wodorowe w innych miejscach.

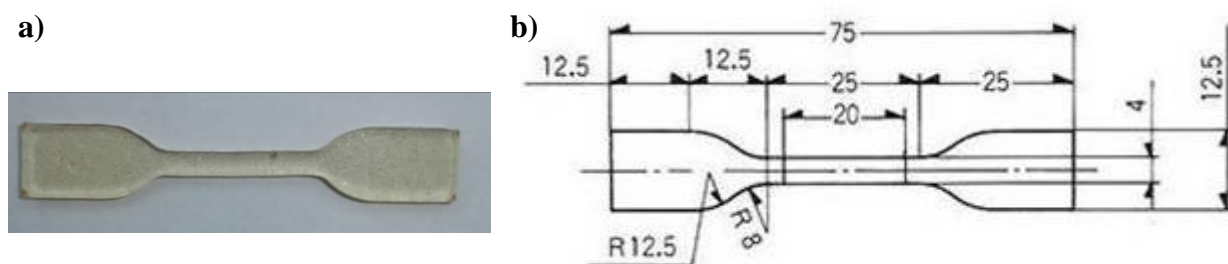
Podsumowując ten podrozdział, należy zauważyć, że przeprowadzone badania DSC pozwoliły wyznaczyć temperatury zeszklenia wytworzonych polimerów z pamięcią kształtu: wyniki przedstawiono w tabeli 3.2. Jak wynika z danych tabeli, otrzymane wartości temperatur zeszklenia raczej nie zależą od składu, są bardzo zbliżone i wynoszą $\approx -60^\circ\text{C}$. Za pomocą metody różnicowej kalorymetrii skaningowej nie zaobserwowano innych przejść fazowych, tzn. nie udało się wyznaczyć temperatury przejścia T_{trans} .

Tabela 3.2. Wartości temperatur zeszklenia PU-SMP ($T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$) otrzymane podczas badań DSC

Nr	Próba	Temperatura zeszklenia T_g , [°C]
1	PU100:0	-57,7
2	PU80:20	-58,0
3	PU60:40	-61,4
4	PU40:60	-59,8

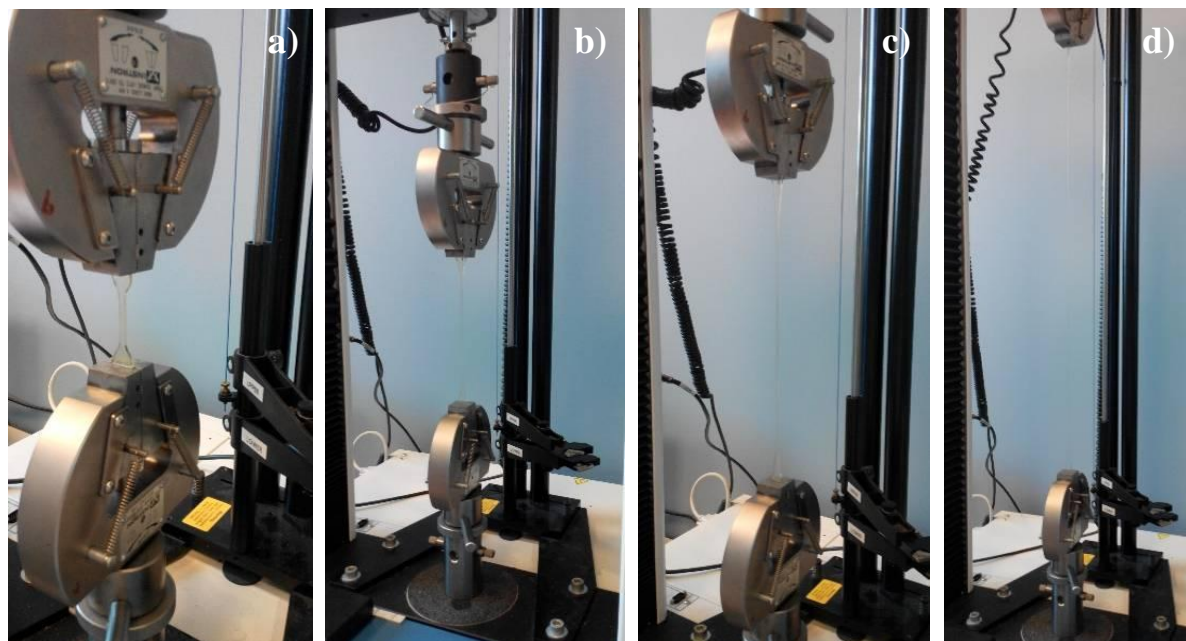
3.4. Wyniki badań mechanicznych PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$

Proces rozciągania PU-SMP o temperaturze przejścia $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$ przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron 3365 w temperaturze pokojowej $\approx 25^{\circ}\text{C}$ z szybkością odkształcania 500 mm/min, w zakresie do zerwania próbki. Fotografie próbki przedstawiono na rysunku 3.12 a, natomiast jej kształt i wymiary na rysunku 3.12 b.



Rys. 3.12. Próbką PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^{\circ}\text{C}$: a) fotografia, b) kształt i wymiary

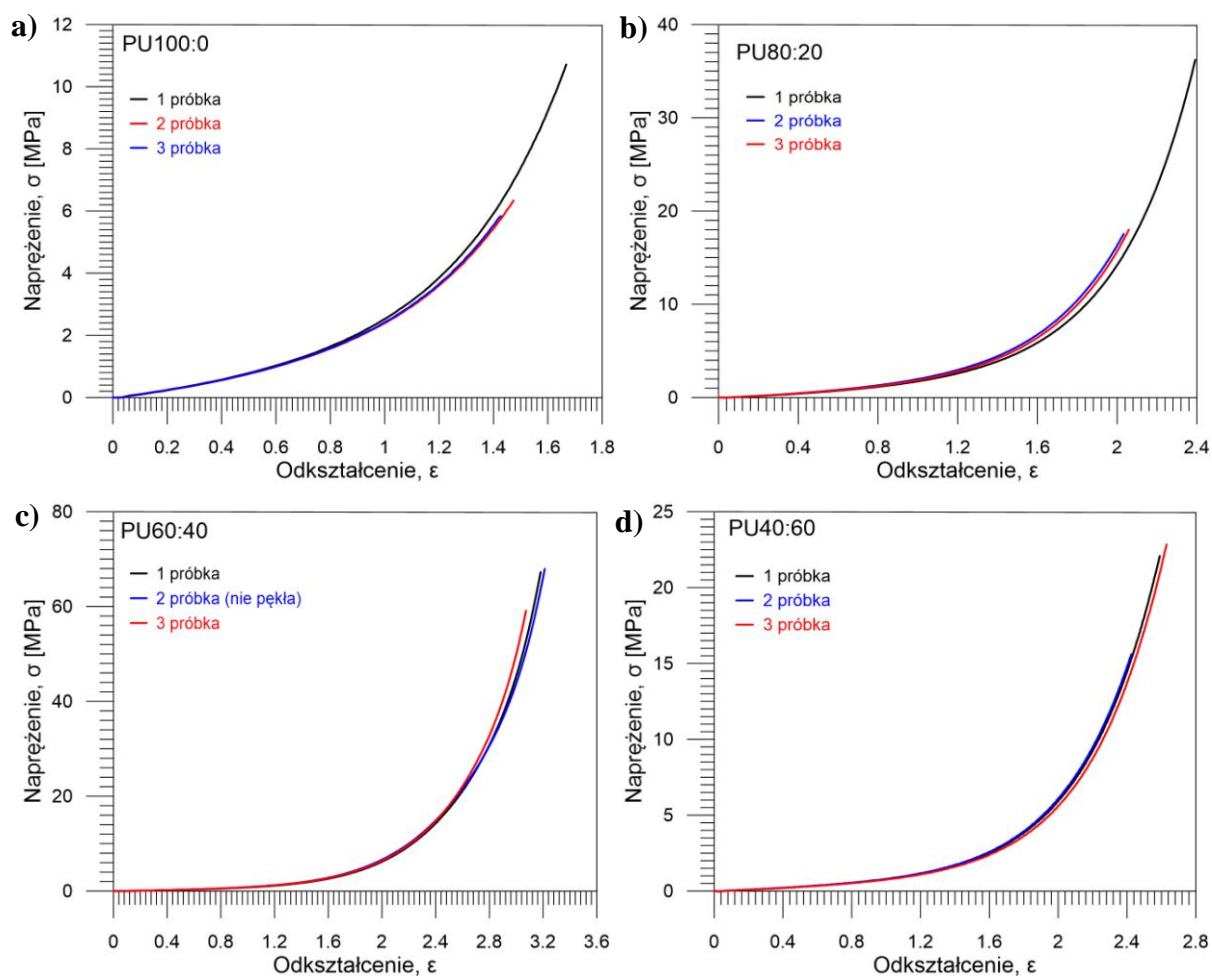
Przykład dokumentacji procesu odkształcania, czyli fotografie poszczególnych etapów rozciągania próbki przedstawiono na rysunku 3.13: a) próbka w uchwytach maszyny wytrzymałościowej przed obciążeniem, b) w trakcie procesu rozciągania, c) na etapie zaawansowanego rozciągania, d) tuż przed zerwaniem.



Rys. 3.13. Dokumentacja fotograficzna próbki PU60:40 w uchwytach maszyny wytrzymałościowej: a) przed obciążeniem, b) w trakcie procesu, c) na etapie zaawansowanego rozciągania, d) tuż przed zerwaniem

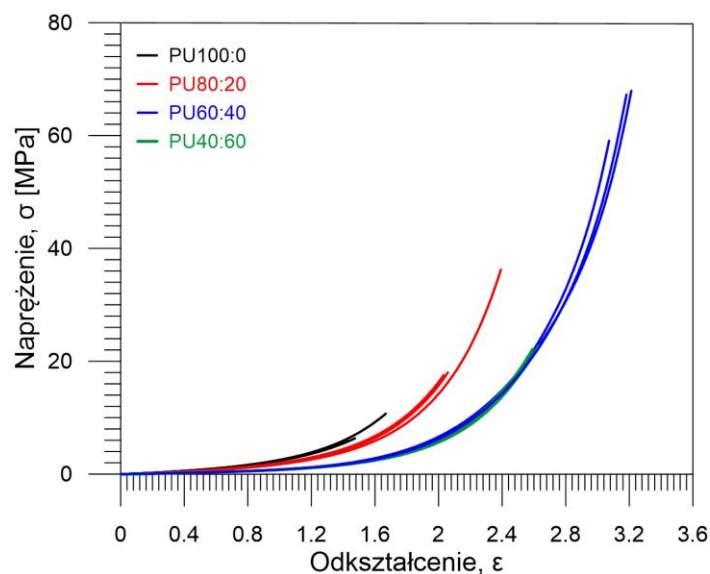
Wyniki otrzymane podczas rozciągania, tzn. zależności naprężenia od odkształcenia dla poliuretanu o różnej zawartości trójfunkcyjnego PU6000 i dwufunkcyjnego PU4000 przedstawiono na rysunku 3.14, natomiast ich porównanie na rys. 3.15.

Dla każdej próbki przeprowadzono po trzy pomiary. Wysoka powtarzalność charakterystyk, świadczy o dobrym przygotowaniu materiału oraz dopracowanej metodyce badań mechanicznych.



Rys. 3.14. Naprężenie σ w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane dla: a) PU100:0; b) PU80:20; c) PU60:40; d) PU40:60 w procesie rozciągania do zerwania

Jak wynika z rysunków 3.14÷3.15, najkorzystniejsze parametry mechaniczne wykazała próbka PU60:40 o zawartości 60% trójfunkcyjnego PU6000-40% dwufunkcyjnego PU4000 (naprężenie podczas zerwania około 70 MPa oraz duży zakres odkształcenia ponad 300%). W tym przypadku podczas jednego z doświadczeń próbka odkształciła się na tyle dużo, że zabrakło zakresu maszyny wytrzymałościowej i nie udało się jej zerwać (rys. 3.14 c).



Rys. 3.15. Porównanie zależności naprężenia σ od odkształcenia ϵ otrzymanych podczas rozciągania próbek poliuretanu z pamięcią kształtu o różnych składach do zerwania

Najniższe wartości parametrów mechanicznych otrzymano dla próbki PU100:0 o zawartości 100% trójfunkcyjnego PU6000.

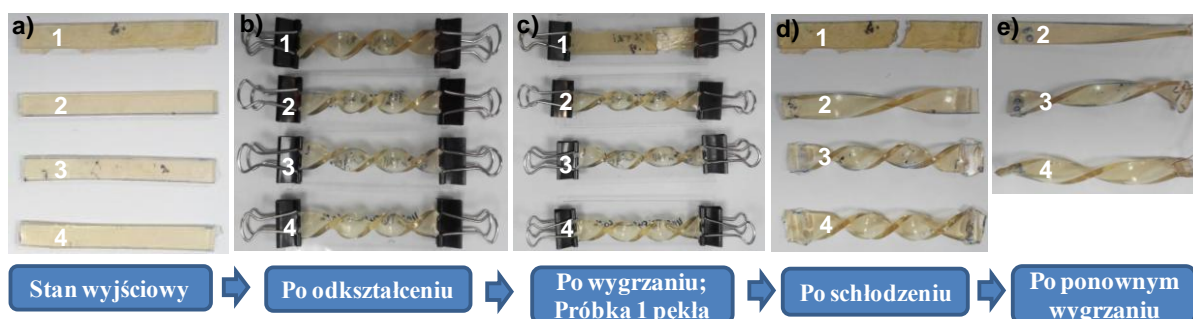
3.5. Wstępne oszacowanie właściwości pamięci kształtu PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$

Celem określenia, czy i w jakim stopniu nowo wytworzony poliuretan posiada pamięć kształtu, zaprojektowano odpowiednią metodę wstępnego oszacowania tych właściwości - uproszczony program termomechanicznego obciążania. Przeprowadzono dwa rodzaje badań: jeden – z zastosowaniem pieca o odpowiedniej temperaturze, drugi – przy użyciu wrzącej wody.

3.5.1. Oszacowanie właściwości pamięci kształtu z zastosowaniem pieca

Schemat programu badawczego, w celu oszacowania właściwości pamięci kształtu PU-SMP, w ramach którego grzanie próbek realizowano w piecu o określonej temperaturze, przedstawiono na rys. 3.16. Cztery próbki PU-SMP (rys. 3.16 a) o różnych składach (patrz tabela 3.1) zostały odkształcone w temperaturze pokojowej poprzez skręcanie (rys. 3.16 b), następnie wygrzane w piecu w temperaturze 120°C w czasie 2 godzin (rys. 3.16 c), po czym schłodzone do temperatury pokojowej $\approx 20^\circ\text{C}$ przy zachowaniu zdeformowanego kształtu. Po dwóch godzinach, gdy obciążenie zostało usunięte, zauważono, że próbki w różnym stopniu zachowywały kształt nadany w wyniku skręcenia (rys. 3.16 d). Ostatnim krokiem było ponowne podgrzanie próbek do temperatury 120°C w czasie 2 godzin, podczas którego

próbki w pewnym zakresie wracały do kształtu wyjściowego, przy czym stopień powrotu zależał od składu poliuretanu (rys. 3.16 e). Doświadczenie zostało przeprowadzone kilkakrotnie, uzyskując podobne wyniki.

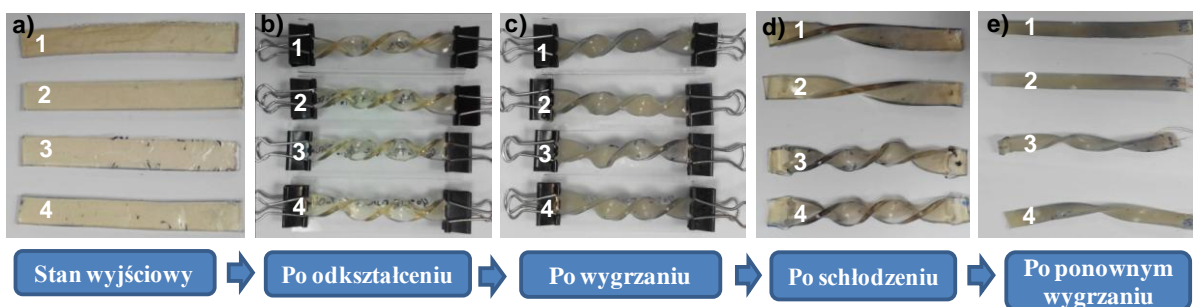


Rys. 3.16. Fotografie próbek przedstawiające kolejne etapy doświadczenia z zastosowaniem pieca: a) stan wyjściowy; b) próbki odkształcone poprzez skręcanie c) po wygrzaniu w piecu w 120°C; d) po schłodzeniu do temperatury pokojowej oraz odciążeniu (zachowanie kształtu); e) próbki po powtórny wygrzaniu: 1 - PU100:0 (próbka pękła podczas pierwszego wygrzania); 2 - PU80:20; 3 - PU60:40; 4 - PU40:60

Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że tylko próbki o składzie 60% PU6000-40% PU4000 oraz 40% PU6000-60% PU4000, oznaczone na rys. 3.16 odpowiednio Nr 3 i Nr 4, wykazują właściwości pamięci kształtu. Próbki Nr 1 o zawartości 100% PU6000 zawsze pękały podczas pierwszego wygrzania, natomiast próbki Nr 2 o zawartości 80% PU6000-20% PU4000 wykazywały niskie właściwości zachowania kształtu.

3.5.2. Oszacowanie właściwości pamięci kształtu przy użyciu wrzącej wody

Poszczególne etapy programu oszacowania właściwości pamięci kształtu próbek PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$, których proces grzania przeprowadzono przy użyciu wrzącej wody, przedstawiono na rys. 3.17. Najpierw próbki (rys. 3.17 a) zostały odkształcone poprzez skręcanie (rys. 3.17 b), następnie wygrzane we wrzącej wodzie w czasie 2 godzin (rys. 3.17 c), po czym schłodzone do temperatury pokojowej $\approx 20^\circ\text{C}$. Po 20 godzinach usunięto obciążenie; próbki w różnym stopniu zachowywały nadany w wyniku obciążenia kształt (rys. 3.17 d). Podczas ponownego wygrzania we wrzącej wodzie w czasie 2 godzin próbki wracały w pewnym stopniu do kształtu wyjściowego, przy czym stopień powrotu również zależał od zawartości PU6000 i PU4000 (rys. 3.17 e).



Rys. 3.17. Fotografie próbek przedstawiające kolejne etapy doświadczenia przy użyciu wrzącej wody: a) stan wyjściowy; b) odkształcone poprzez skręcanie; c) po wygrzaniu w 100°C; d) po schłodzeniu do temperatury pokojowej i trzymaniu zdeformowanego kształtu przez 20h; e) po ponownym wygrzaniu: 1 - PU100:0; 2 - PU80:20; 3 - PU60:40; 4 - PU40:60

Próbki o zawartości 60% PU6000-40% PU4000 oraz 40% PU6000-60% PU4000, oznaczone odpowiednio Nr 3 i Nr 4, wykazały dobre właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu, podobno jak w doświadczeniu przeprowadzonym w piecu. Najlepsze właściwości pamięci kształtu wykazała próbka Nr 4, demonstrując największy stopień zachowania i odzyskiwania kształtu. Natomiast kształt tymczasowy w próbkach Nr 1 i Nr 2, o zawartości 100% PU6000 i 80% PU6000-20% PU4000, został zachowany w bardzo niewielkim stopniu.

3.6. Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły, że nowo wytworzony poliuretan z pamięcią kształtu charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, dużym zakresem odkształcenia oraz temperaturą zeszklenia w okolicy -60°C, wyznaczonej na podstawie badań DSC. Najkorzystniejsze parametry mechaniczne wykazał PU60:40 o zawartości 60% trójfunkcyjnego PU6000 i 40% dwufunkcyjnego PU4000, natomiast najniższe wartości parametrów mechanicznych otrzymano dla PU100:0 o zawartości 100% trójfunkcyjnego PU6000.

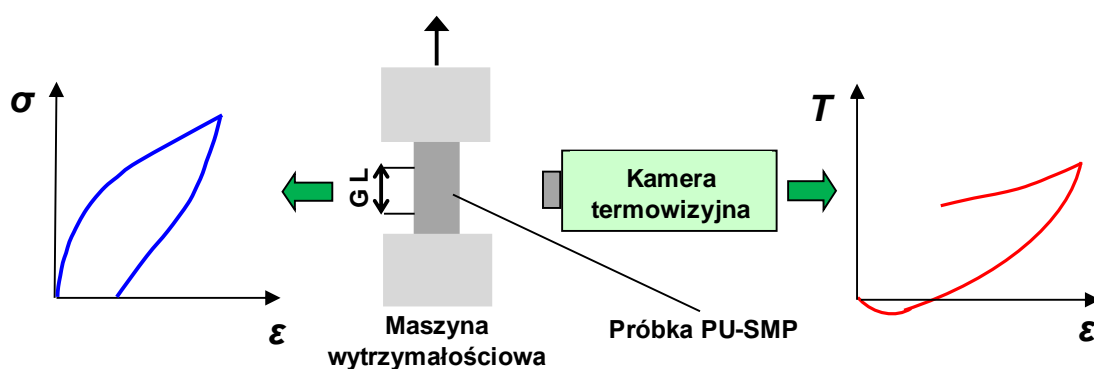
Z badań DMA nie udało się jednoznacznie określić temperatury przejścia T_{trans} badanych polimerów, w której istniejące wiązania wodorowe ulegają niszczeniu i tworzą się nowe wiązania wodorowe w innych miejscach. Prawdopodobnie, ta temperatura wynosi $\approx 100^\circ\text{C}$.

Na podstawie wstępnego zbadania właściwości pamięci kształtu tych polimerów, zauważono, że PU60:40 oraz PU40:60 posiadają dobre właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu. Natomiast PU100:0 oraz PU80:20 wykazały niskie właściwości pamięci kształtu, ponieważ kształt tymczasowy prawie nie został zachowany. Podobne wyniki uzyskano w doświadczeniach przeprowadzonych z zastosowaniem pieca, jak również przy użyciu wrzącej wody. Do potwierdzenia tych wyników oraz ilościowego określenia parametrów pamięci kształtu wskazane są badania w programie termomechanicznego obciążania, których wyniki przedstawiono w podrozdziale 7.5.

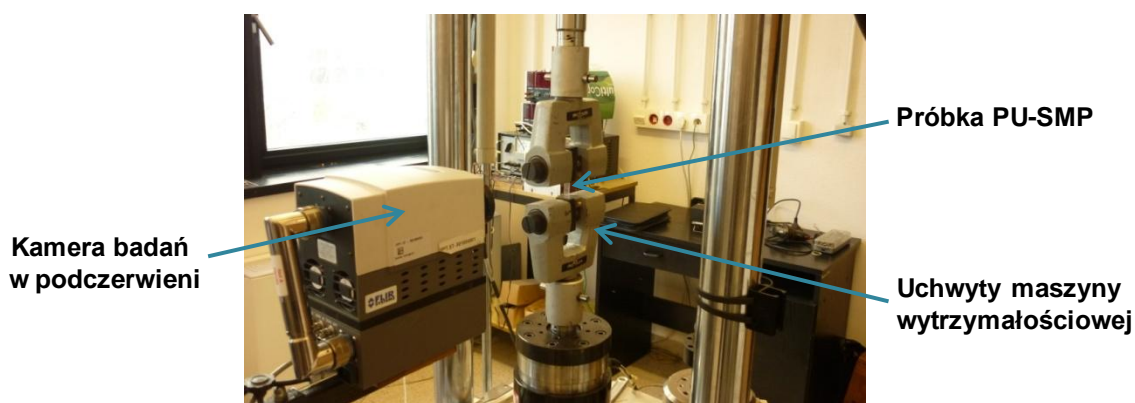
4. Opis metodyki badań parametrów mechanicznych i zmian temperatury PU-SMP w wyniku sprzężeń termomechanicznych

Badania prowadzono w temperaturze pokojowej, jak również w warunkach izotermicznych w komorze termicznej. W przypadku odkształcania w warunkach pokojowych wyznaczano ponadto w sposób bezstykowy zmiany temperatury próbki, a następnie analizowano efekty sprzężeń termomechanicznych.

Schemat stanowiska pomiarowego, zaprojektowanego do badań właściwości mechanicznych oraz zmian temperatury PU-SMP, przedstawiono na rysunku 4.1, a fotografię stanowiska – na rysunku 4.2.



Rys. 4.1. Schemat stanowiska do badań efektów sprzężeń termomechanicznych poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP w procesie rozciągania; po lewej - zależność naprężenia od odkształcenia, po prawej - zależność zmiany temperatury próbki od odkształcenia; GL (*gauge length*) - część pomiarowa próbki



Rys. 4.2. Fotografia stanowiska do badań efektów sprzężeń termomechanicznych PU-SMP w procesie rozciągania

Proces rozciągania próbek poliuretanu z pamięcią kształtu przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej z napędem hydraulicznym. Do pomiaru temperatury polimeru w procesie obciążania zastosowano kamerę badań w podczerwieni.

4.1. Opis metodyki wyznaczania charakterystyk mechanicznych w procesie odkształcania polimeru z pamięcią kształtu w temperaturze pokojowej

Wysokiej klasy maszyna wytrzymałościowa MTS 858 pozwoliła zrealizować zaprojektowany program obciążania oraz zapisywać parametry mechaniczne z dużą dokładnością.

Po podzieleniu wartości zarejestrowanej siły przez pole początkowego przekroju próbki, otrzymujemy tzw. naprężenie inżynierskie. W procesie rozciągania próbki polimeru jej długość znacznie wzrasta, natomiast szerokość i grubość maleją. Posługiwanie się wielkościami naprężenia i odkształcenia inżynierskiego może być korzystne, gdy zmiany wymiarów próbki są niewielkie. Natomiast przy dużych odkształceniach zazwyczaj właściwsze jest stosowanie wielkości tzw. naprężenia i odkształcenia rzeczywistego, które odnoszą się do bieżącej wartości powierzchni przekroju próbki. Naprężenie rzeczywiste σ charakteryzuje obciążenie działające w danej chwili na aktualnym polu przekroju próbki, przy założeniu stałej objętości materiału. Naprężenie to oblicza się według wzoru:

$$\sigma = \frac{F \cdot l}{l_0 \cdot S_0} = \frac{F \cdot (l_0 + \Delta l)}{l_0 \cdot S_0} = \frac{F \cdot (1 + e)}{S_0}, \quad (4.1)$$

gdzie l – wartość aktualnej długości części pomiarowej próbki,

Δl – wartość zmiany długości części pomiarowej próbki,

l_0 – wartość początkowej długości części pomiarowej próbki,

F – wartość siły w danej chwili czasu,

S_0 – wartość początkowego przekroju próbki,

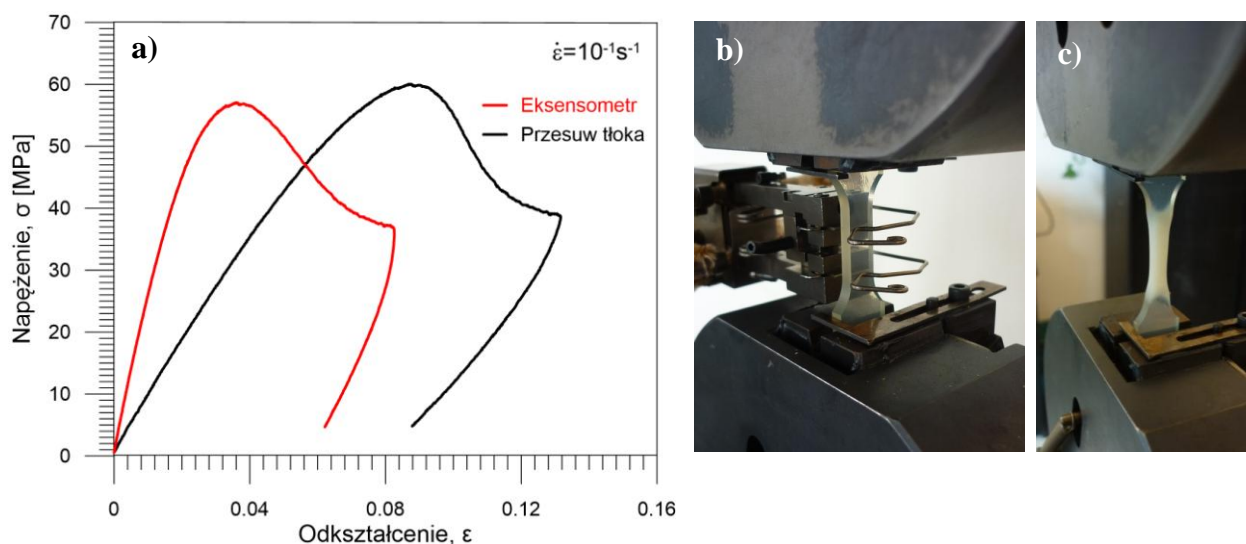
e – odkształcenie inżynierskie.

Wzór na odkształcenie rzeczywiste ε opiera się na chwilowej wartości zmiany długości części pomiarowej próbki:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{l_0 + \Delta l}{l_0}\right) = \ln(1 + e). \quad (4.2)$$

Do pomiaru odkształcenia próbek zazwyczaj stosuje się ekstensometr, który pozwala na rejestrację danych mechanicznych z wyższą dokładnością niż w przypadku wyznaczenia odkształcenia z przemieszczenia tłoka maszyny wytrzymałościowej.

Porównanie danych mechanicznych otrzymanych w procesie rozciągania próbki PU-SMP $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ o bazie pomiarowej 12 mm za pomocą ekstensometru oraz z przemieszczenia tłoka maszyny wytrzymałościowej przedstawiono na rysunku 4.3 [Pieczyska *et al.*, 2016a].



Rys. 4.3. a) Porównanie zależności naprężenia od odkształcenia w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcania 10^{-1}s^{-1} otrzymanych z ekstensometru i przemieszczenia tłoka maszyny wytrzymałościowej; b) zdjęcie próbki w uchwytach maszyny wytrzymałościowej z ekstensometrem; c) zdjęcie próbki po badaniu lokalizacji odkształcenia bez ekstensometru

Jak wynika z rysunku 4.3 a, obserwuje się znaczącą różnicę w wartościach odkształceń: odkształcenia z ekstensometru są prawie dwukrotnie niższe niż z przemieszczenia tłoka. Otrzymane wyniki podkreślają potrzebę stosowania ekstensometru podczas tego typu badań.

Tym niemniej należy mieć świadomość, że obie metody określania odkształcenia mają swoje wady i zalety. Z jednej strony, wartość wydłużenia mierzonego za pomocą ekstensometru odpowiada wartości wydłużenia bazy pomiarowej próbki. Z drugiej strony, jeśli lokalizacja odkształcenia pojawi się poza zakresem bazy, wynik będzie nieprawidłowy. Jak zaobserwowano podczas prowadzonych licznych doświadczeń, na przebieg procesu, a w szczególności na nukleację i rozwój lokalizacji odkształcenia, może mieć wpływ również kontakt ekstensometru z próbką w miejscach jego zamocowania, znaczący zwłaszcza przy wysokich prędkościach odkształcania. Z kolei zastosowanie bezkontaktowego ekstensometru laserowego w przypadku badań mechanicznych z jednoczesnym pomiarem zmiany temperatury próbki jest problematyczne, ponieważ wiązka laserowa może zakłócać pomiar w podczerwieni.

Z tego powodu w przypadku analizy rozwoju lokalizacji PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ odkształcenia były wyznaczane na podstawie danych z przesuwu tłoka maszyny (patrz rozdział 5.5), podczas gdy w przypadku obciążania w małym zakresie odkształcenia, kiedy jeszcze nie obserwuje się lokalizacji, odkształcenie zawsze wyznaczano za pomocą ekstensometru (patrz podrozdziały 5.1.2; 5.1.3).

Z kolei próbki PU-SMP o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ oraz próbki o temperaturze przejścia $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ są giętkie w temperaturze otoczenia i do ich badań nie można było zastosować ekstensometru mechanicznego. W przypadku badań tych polimerów odkształcenie wyznaczano na podstawie przesuwu tłoka maszyny wytrzymałościowej. W celu podwyższenia dokładności przeprowadzenia eksperymentu, zaprojektowano specjalny uchwyt zabezpieczający przed wysuwaniem próbki ze szczęk maszyny wytrzymałościowej. Stopień wysunięcia „śliskiej” próbki weryfikowano przy pomocy markerów naniesionych na jej powierzchnię po zamocowaniu, tuż przed jej obciążaniem. Ponieważ sztywność maszyny wytrzymałościowej jest znacznie większa od sztywności próbki, sprężyste odkształcenie maszyny można było pominąć.

4.2. Opis metodyki wyznaczania zmiany temperatury próbek PU-SMP w procesie obciążania na podstawie detekcji promieniowania podczerwonego

Stosowana w zakresie rozprawy metodyka pomiarów w podczerwieni została wypracowana w ciągu kilkudziesięciu lat badań różnych materiałów, prowadzonych w IPPT PAN, m.in.: [Gadaj *et al.*, 1996, 1999, 2005; Oliferuk, 1999]. Interesujące wyniki otrzymano w przypadku badań stopów z pamięcią kształtu [Pieczyska *et al.*, 2004, 2006; Pieczyska, 2008].

W celu wyznaczenia w sposób bezstykowy zmiany temperatury towarzyszącej odkształceniu polimeru z pamięcią kształtu oraz przeprowadzenia analizy efektów sprzężeń termomechanicznych zastosowano wysokiej klasy kamerę badań w podczerwieni ThermaCamTM Phoenix. Maksymalna częstotliwość kamery stosowana w badaniach wynosiła 538 Hz, rozdzielczość 160 x 256 pikseli, zakres długości fali 3-5 μm , czułość pomiaru temperatury około 0.02°C . Kamera rejestruje rozkłady natężenia promieniowania podczerwonego z powierzchni próbki. To umożliwia cyfrowy zapis termogramów, tzn. rozkładów temperatury na powierzchni badanego obiektu. Na podstawie tych rozkładów można obliczyć średnią lub maksymalną wartości temperatury oraz wyznaczyć zmianę temperatury próbki. Aby zminimalizować odpływ ciepła do otoczenia, zwłaszcza do uchwytów maszyny wytrzymałościowej, wartość temperatury obliczano z obszaru bazy pomiarowej próbki, pomijając jej strefy brzegowe.

Zarówno dane mechaniczne, jak również temperaturowe, rejestrowano zazwyczaj z taką samą, lub podobną, częstotliwością. Częstotliwość zapisu dobierano w zależności od prędkości odkształcania, np. dla prędkości $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$ stosowano częstotliwość 269 Hz, a dla $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ - 134 Hz.

Zmianę temperatury próbki ΔT wyznaczano jako:

$$\Delta T = T_{mean}(t) - T_{mean}(t_0), \quad (4.3)$$

gdzie:

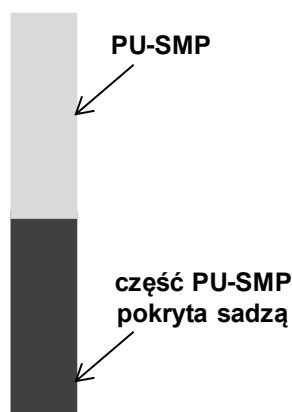
$T_{mean}(t)$ - średnia wartość temperatury obliczona dla obszaru bazy pomiarowej próbki w danej chwili procesu rozciągania,

$T_{mean}(t_0)$ - średnia wartość temperatury początkowej tego samego obszaru próbki.

Wyznaczoną w ten sposób wartość zmiany temperatury próbki przedstawiano w zależności od parametrów mechanicznych lub czasu. Wielkość tę przyjmowano zazwyczaj jako najbardziej miarodajną do analizy efektów sprzężeń termomechanicznych.

Dokładne wyznaczenie temperatury badanego materiału z zastosowaniem techniki badań w podczerwieni wymaga określenia wartości jego emisyjności. Współczynnik emisyjności typowych poliuretanów zależy głównie od ich składu chemicznego i stanu powierzchni. Jak wynika z literatury, wartości współczynników emisyjności tego typu polimerów zazwyczaj mieszczą się w przedziale między 0,86-0,98.

Zdecydowano zweryfikować te dane doświadczalnie. W tym celu połowę próbki PU-SMP pokryto sadzą o wysokim współczynniku emisyjności, równym 0.955 (rys. 4.4). Temperaturę tej części próbki określono, stosując znaną wartość współczynnika emisyjności sadzy. Następnie, dla powierzchni niepokrytej wartość emisyjności dostosowano tak, aby dostać ten sam odczyt temperatury, jaki otrzymano z powierzchni próbki pokrytej sadzą.



Rys. 4.4. Próbką do oceny emisyjności PU-SMP

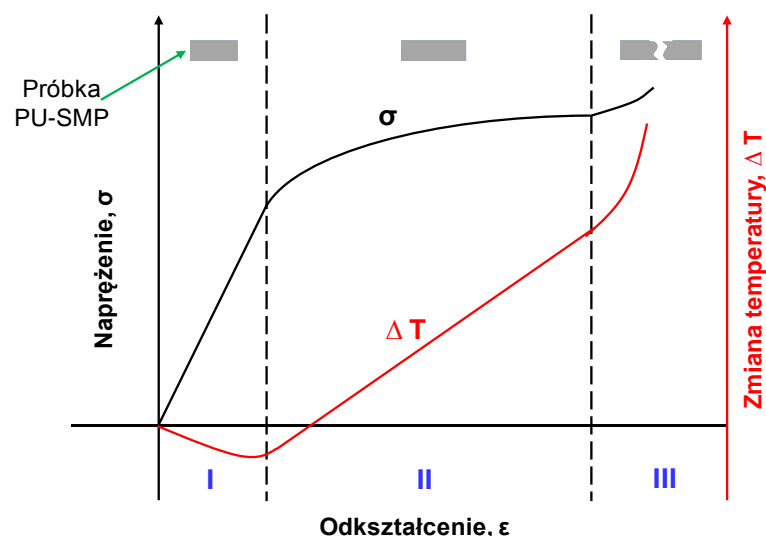
Badania emisyjności przeprowadzono w temperaturze pokojowej $\approx 25^\circ\text{C}$ i $\approx 40^\circ\text{C}$, otrzymując podobne wyniki. Wyznaczona wartość współczynnika emisyjności poliuretanu z pamięcią kształtu o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ (MM2520) w obu temperaturach wynosi 0,96. To oznacza, że w badanym zakresie zmian temperatury wartość emisyjności można przyjąć za wartość stałą. [Pieczyska *et al.*, 2015a].

5. Zbadanie efektów sprzężeń termomechanicznych PU-SMP dla różnych prędkości odkształcania

Korzystając z szybkiej i czulej kamery termowizyjnej, zbadano efekty sprzężeń termomechanicznych PU-SMP w procesie rozciągania. W początkowym zakresie wyznaczono granicę odwracalnego odkształcania, a dla większych obciążeń zbadano proces nukleacji i rozwoju lokalizacji odkształcania. Określono wpływ prędkości odkształcania na właściwości mechaniczne i termomechaniczne poliuretanu w procesie rozciągania.

Sprzężenia termomechaniczne, tj. wzajemne oddziaływania pomiędzy polami naprężenia i polami temperatury, mogą odgrywać dużą rolę podczas odkształcania materiałów. Efekty sprzężeń termomechanicznych były przedmiotem badań prac teoretycznych i eksperymentalnych, m.in. W. Thomsona, W. Nowackiego, A. Chrysochoosa, J.R. Klepaczki i wielu innych badaczy [Thomson, 1853; Chrysochoos, 2012; Moreau *et al.*, 2005; Pieczyska *et al.*, 2002b; Klepaczko, 1978; Oliferuk *et al.*, 2012]. Ponieważ temperatury topnienia polimerów są stosunkowo niskie, efekty sprzężeń termomechanicznych mogą w sposób istotny wpływać na zachowanie tych materiałów w warunkach różnych rodzajów obciążenia.

Schemat zmian naprężenia oraz temperatury od odkształcania dla procesu rozciągania próbki poliuretanu z pamięcią kształtu do zerwania przedstawiono na rys. 5.1. Podobny schemat obserwuje się również dla innych materiałów polimerów, metali i stopów.



Rys. 5.1. Schemat zmian naprężenia i temperatury w funkcji odkształcania w procesie rozciągania próbki PU-SMP do zerwania: I - zakres sprężysty, II - plastyczny, III - niszczenia

Na podstawie przedstawionej na rys. 5.1 charakterystyki mechanicznej i zmian temperatury próbki można wyróżnić trzy etapy procesu obciążania:

I etap – sprężysty, w którym odkształcenia są odwracalne, opisywany jest poprzez teorię sprężystości. W przypadku rozciągania obserwuje się niewielki spadek temperatury próbki, tzw. efekt termosprężysty [Thomson, 1853], który może zostać wykorzystany do wyznaczenia granicy odwracalnego odkształcenia z wysoką dokładnością (podrozdziały 5.1.4, 5.2.2, 5.2.3).

II etap jest zakresem występowania odkształceń trwałych, związanych ze zmianą struktury materiału. Dla polimerów zmiany strukturalne w tych warunkach wynikają przede wszystkim z prostowania się łańcuchów polimerowych. Możliwe jest również powstawanie pustek w strukturze polimeru, a w przypadku udziału fazy krystalicznej - defektów jej sieci. Zmiany strukturalne mają charakter dyssypacyjny, co przejawia się wzrostem temperatury próbki. W tym zakresie można oszacować energię magazynowaną w strukturze materiału (Rozdział 6).

III etap związany jest z mechanizmami niszczenia. W przypadku polimerów procesy te polegają na zrywaniu się łańcuchów polimerowych, co prowadzi do dekohezji materiału i w konsekwencji pęknięcia próbki. Na tym etapie stwierdza się silny nieliniowy przyrost temperatury, szczególnie w miejscu lokalizacji odkształcenia. Efekty nukleacji i rozwoju lokalizacji odkształcenia w tych materiałach opisano w podrozdziałach 5.1.3 i 5.2.4.

Wartości naprężenia i odkształcenia umieszczane na wykresach są wartościami tzw. "rzeczywistymi" (ang. "true stress" i "true strain"), czyli obliczonymi na podstawie wzorów (4.1) - (4.2), przedstawionych w podrozdziale 4.1.

Ten sam program obciążania realizowano na kilku próbkach PU-SMP. W każdym warunkach, np. dla wybranej prędkości odkształcania, doświadczenie przeprowadzono co najmniej trzy razy. Na zamieszczonych wykresach przedstawiono zazwyczaj wybrany wynik otrzymany dla jednego z tych pomiarów. We wszystkich pomiarach otrzymano dobrą zgodność wyników i podobne odchylenie standardowe, które przedstawiono na rys. 5.10.

Badania efektu termosprężystego, granicy odwracalnego odkształcenia, odkształceń cyklicznych oraz nukleacji i rozwoju lokalizacji przeprowadzono dla dwóch rodzajów PU-SMP:

- I rodzaj - PU-SMP MM2520 o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ (wiotki w temperaturze otoczenia)
- II rodzaj - PU-SMP MM4520 o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ (sztywny w temperaturze otoczenia)

5.1. Badania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$

Próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ do badań miały postać pasków o przekroju 10 mm x 1 mm (rys. 5.2). Długość części roboczej była dobierana w zależności od programu badań.



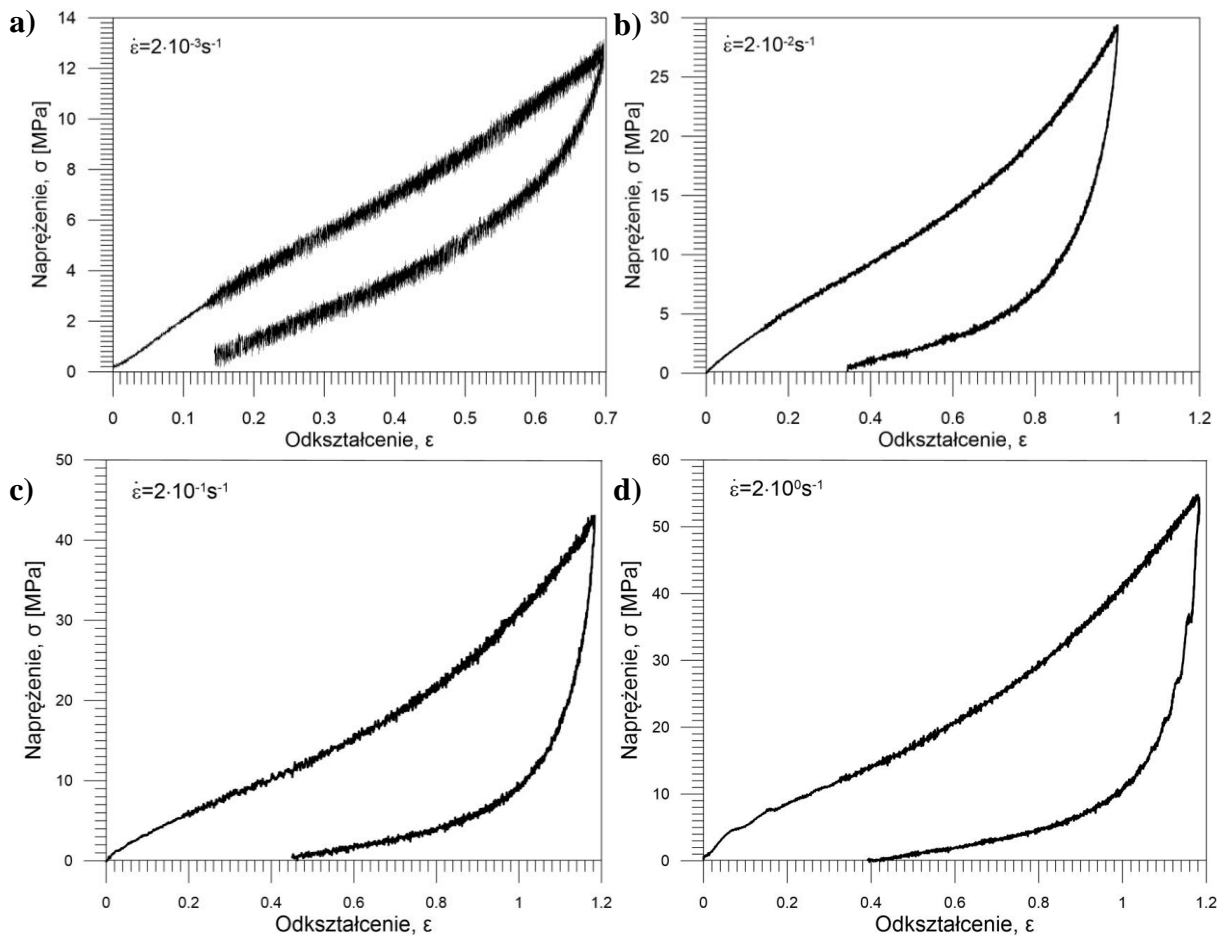
Rys. 5.2. Zdjęcie próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$

5.1.1. Zbadanie wpływu prędkości odkształcania na przebieg charakterystyk mechanicznych

W zakresie pracy zbadano wpływ prędkości odkształcania na charakterystyki obciążenie - odciążenie w procesie rozciągania próbek PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w warunkach pokojowych oraz w komorze termicznej. Niektóre wyniki już opublikowano z udziałem autorki rozprawy.

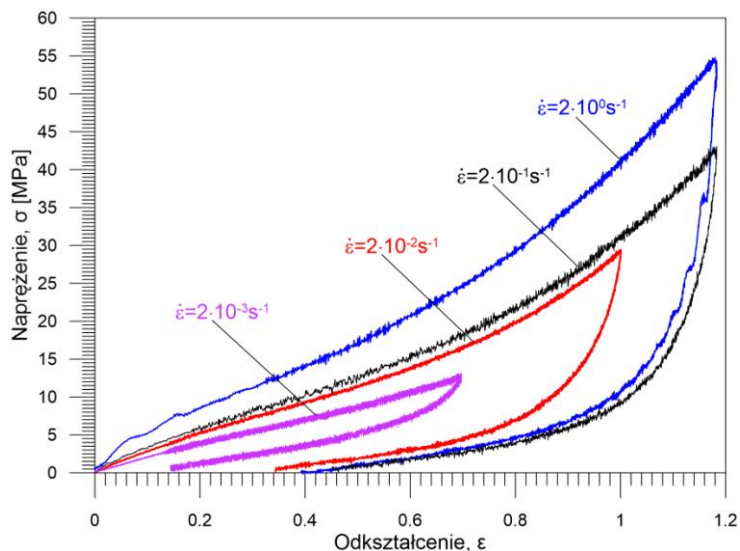
Badania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w warunkach pokojowych ($\approx 25^\circ\text{C}$)

Zależności naprężenia od odkształcenia otrzymane w warunkach pokojowych dla prędkości $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ w zakresie odkształcenia 0.7 przedstawiono na rysunku 5.3 a, dla prędkości $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ w zakresie 1.0 na rysunku 5.3 b, natomiast dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ w zakresie do 1.18 odpowiednio na rysunkach 5.3 c i 5.3 d. Wyniki prezentują pewien zakres odkształcenia rezydualnego oraz potwierdzają wyższe wartości naprężenia dla tego samego zakresu odkształcenia przy wyższych prędkościach odkształcania [Pieczyska *et al.*, 2015a].



Rys. 5.3. Zależności napężenia σ od odkształcenia ϵ w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkościami odkształcania: a) $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$; b) $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$; c) $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$; d) $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$

Porównanie charakterystyk mechanicznych, przedstawionych na rys. 5.3, zamieszczono na rysunku 5.4.

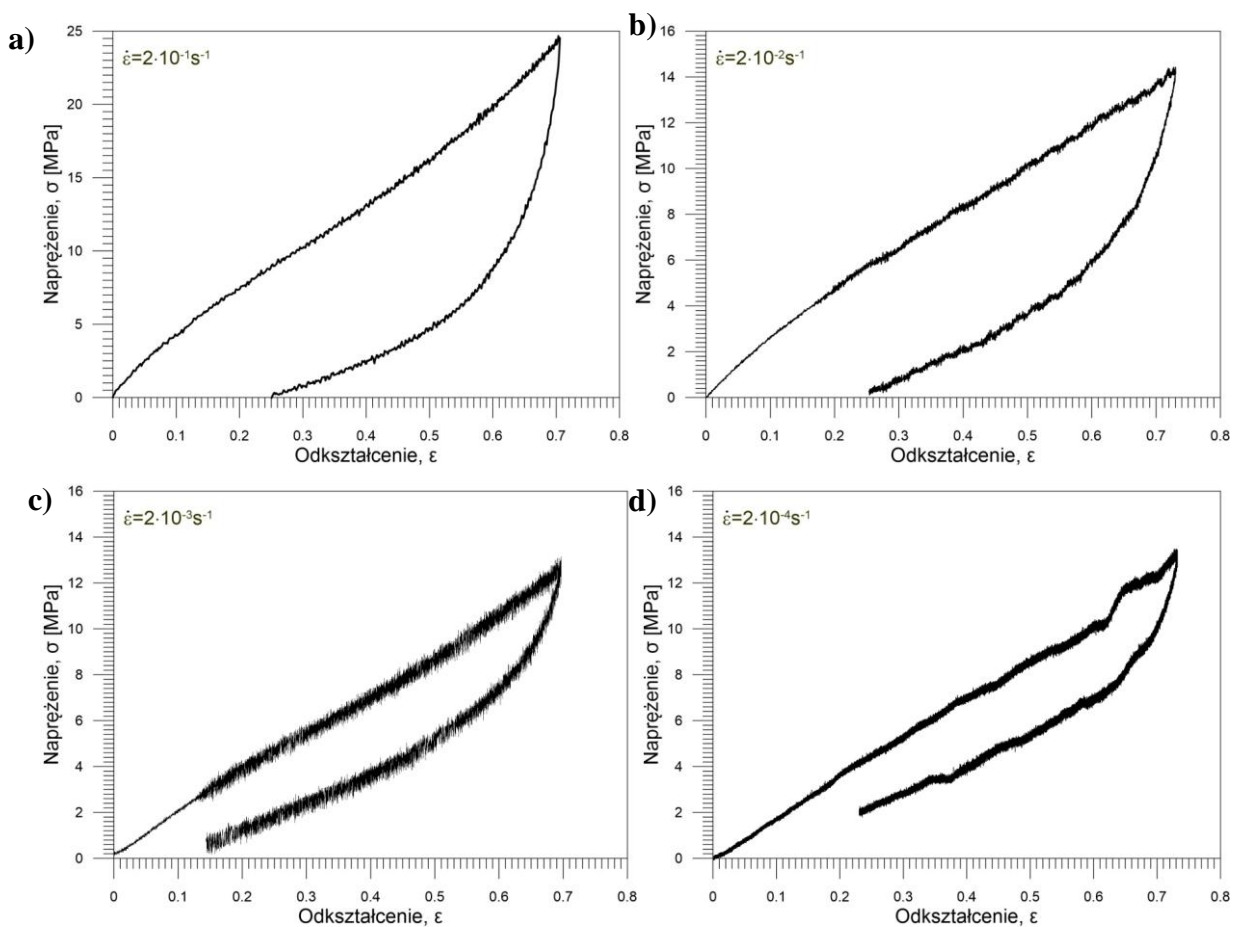


Rys. 5.4. Zależności napężenia σ od odkształcenia ϵ w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w różnych zakresach z różnymi prędkościami odkształcania: $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$

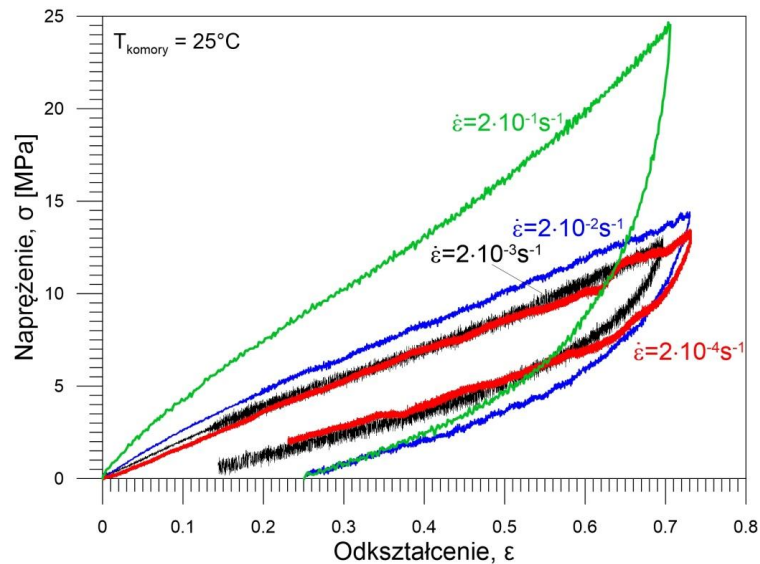
Wraz ze wzrostem prędkości odkształcania naprężenie podczas obciążania wzrasta, natomiast podczas odciążania jego przebieg nie zależy tak bardzo od prędkości; wartość odkształcenia rezydualnego jest podobna, z wyjątkiem otrzymanej dla najniższej prędkości. Zależności naprężenie-odkształcenie dla niższych zakresów odkształceń są wewnętrznymi pętlami charakterystyki otrzymanej dla najwyższej zastosowanej w tych doświadczeniach prędkości odkształcania $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ (rys. 5.4).

Badania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w komorze termicznej w stałej temperaturze (25°C)

Przeprowadzono badania wpływu prędkości odkształcania na zachowanie mechaniczne PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w komorze termicznej w warunkach izotermicznych w temperaturze 25°C , tj. w temperaturze zeszklenia badanego polimeru [Pieczyńska *et al.*, 2015a]. Badania w komorze umożliwiały wyeliminowanie wpływu zmiennej temperatury. Wyniki dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ w zakresie odkształcenia ≈ 0.7 przedstawiono na rysunku 5.5, natomiast ich porównanie na rysunku 5.6.



Rys. 5.5. Zależności naprężenia σ od odkształcenia ϵ w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w komorze termicznej w stałej temperaturze 25°C z prędkościami odkształcania: a) $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$; b) $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$; c) $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$; d) $2 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$



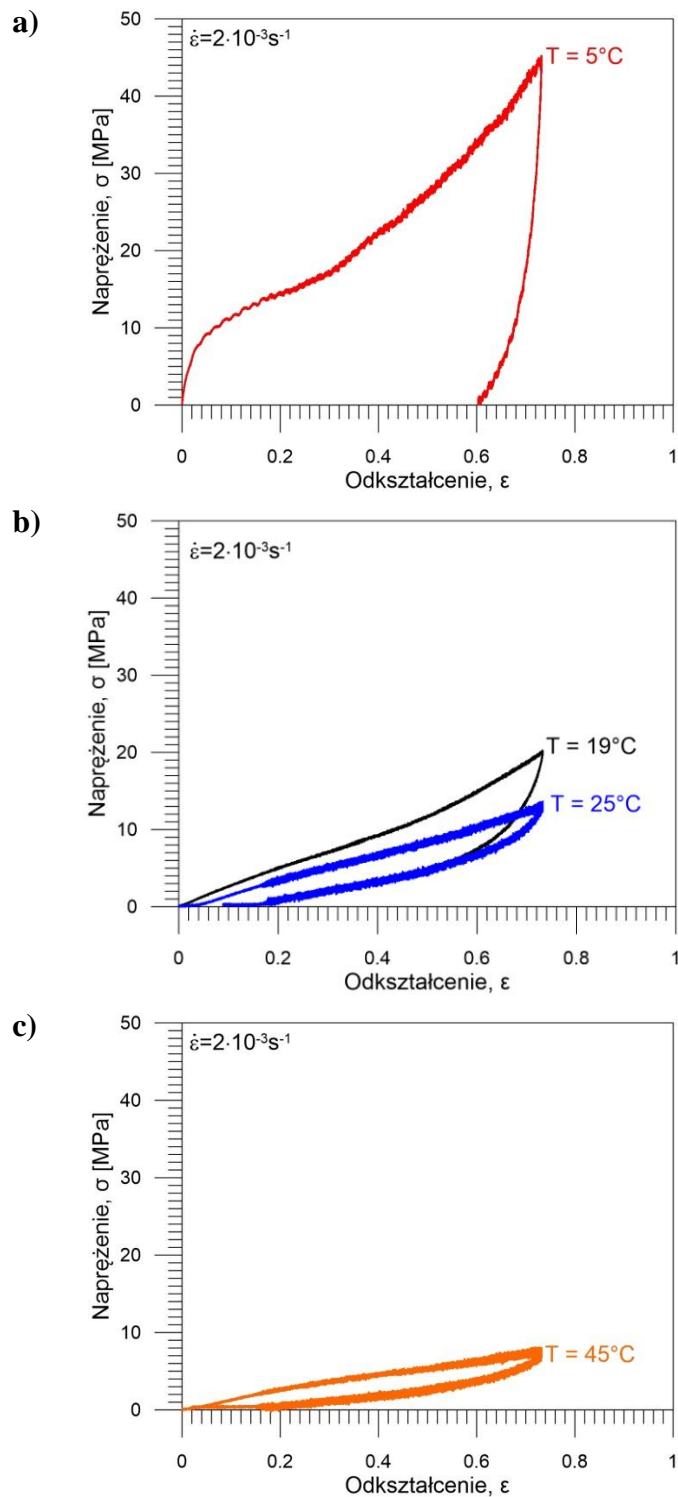
Rys. 5.6. Zależności naprężenia σ od odkształcenia ε w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w komorze termicznej w stałej temperaturze 25°C w zakresie odkształcenia do ≈ 0.7 z różnymi prędkościami $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$

Wyniki badań potwierdzają ogólną tendencję obserwowaną dla doświadczeń przeprowadzonych w warunkach pokojowych (rys. 5.4): im wyższa prędkość, tym wyższe wartości naprężenia. Tym niemniej, dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ otrzymane charakterystyki są podobne, tzn. można powiedzieć, że poniżej $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ wpływ prędkości odkształcania jest zdecydowanie słabszy.

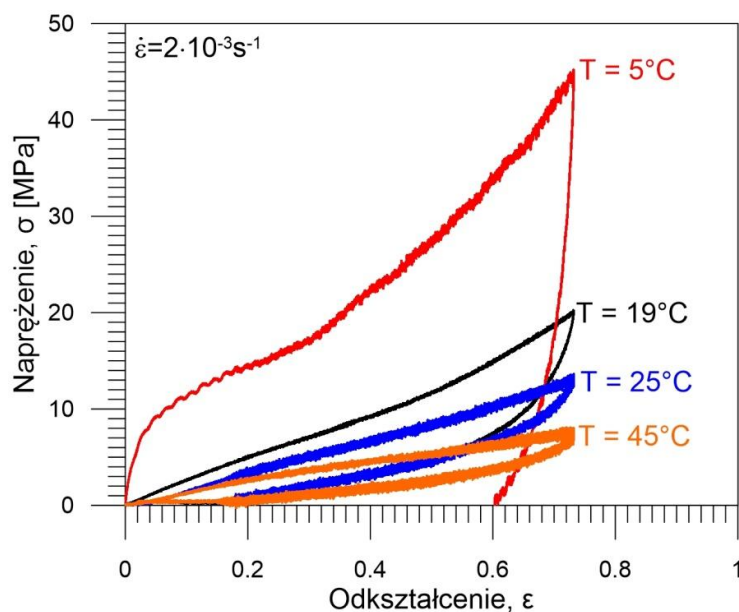
5.1.2. Zbadanie wpływu temperatury na zachowanie się PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ podczas rozciągania w warunkach izotermicznych

Zbadano wpływ temperatury na właściwości mechaniczne poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$. W tym celu przeprowadzono proces rozciągania próbek PU-SMP z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ w komorze termicznej w różnych temperaturach: powyżej temperatury zeszklenia T_g - w temperaturze 45°C ($T_g + 20^\circ\text{C}$), poniżej T_g - w 5°C ($T_g - 20^\circ\text{C}$) oraz w okolicy temperatury zeszklenia - w 19°C i 25°C . Po licznych próbach wybrano zakres odkształcenia 0.73. Otrzymane zależności naprężenia od odkształcenia przedstawiono na rys. 5.7, natomiast porównanie tych charakterystyk na rys. 5.8 [Pieczyska *et al.*, 2015a].

W temperaturze poniżej temperatury zeszklenia materiał wykazuje typowe właściwości sprężysto-plastyczne; otrzymano wysokie wartości naprężenia oraz zaobserwowano niewielkie odzyskanie kształtu po odciążeniu (rys. 5.7 a). Natomiast podczas rozciągania w temperaturze powyżej T_g naprężenie jest niewielkie, a po odciążeniu materiał powraca do kształtu początkowego (rys. 5.7 c). Jest to związane ze zmianą struktury polimeru, tj. mikroprzemieszczeniami miękkich łączników o charakterze ruchów Browna, aktywowanych w wysokiej temperaturze.



Rys. 5.7. Zależności naprężenia σ od odkształcenia ϵ dla PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ podczas rozciągania z prędkością $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ w zakresie ≈ 0.73 w komorze termicznej w różnych temperaturach: a) 5°C ($T_g - 20^\circ\text{C}$); b) 19°C i 25°C ($\approx T_g$); c) 45°C ($T_g + 20^\circ\text{C}$)



Rys. 5.8. Porównanie zależności naprężenia σ od odkształcenia ϵ dla PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ podczas rozciągania z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ w różnych temperaturach

Wyznaczone wartości maksymalnego naprężenia podczas obciążania σ_{max} oraz odkształcenia nieodzyskanego (rezydualnego) podczas odciążania ϵ_{res} PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ w różnych temperaturach oraz zakresie 0.73 w warunkach izotermicznych przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Wartości maksymalnego naprężenia uzyskane po obciążeniu w zakresie 0.73 oraz odkształcenia rezydualnego po odciążeniu PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkością $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ w różnych temperaturach w warunkach izotermicznych

Prędkość odkształcenia	Zakres odkształcenia	Temperatura komory [$^\circ\text{C}$]	Naprężenie maksymalne podczas obciążenia, σ_{max} [MPa]	Odkształcenie nieodzyskane podczas odciążenia, ϵ_{res}
$2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.73	5	45,2	0,60
$2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.73	19	20,3	0,14
$2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.73	25	13,6	0,09
$2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$	0.73	45	8,0	0,02

Jak wynika z charakterystyk przedstawionych na rys. 5.7 a oraz 5.8, w niskiej temperaturze ($T_g - 20^\circ\text{C} = 5^\circ\text{C}$) zachowanie polimeru jest podobne do materiału sprężysto-plastycznego. Mianowicie, kształt charakterystyki naprężenie-odkształcenie jest zbliżony do metali lub stopów; wyraźniej też obserwuje się granicę odwracalnego odkształcenia. Jest to spowodowane znacznym udziałem w strukturze polimeru poniżej temperatury T_g segmentów twardych [Hayashi, 1993; Qi, Boyce, 2005; Ayres *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2012]. Natomiast pewne odzyskanie kształtu ($\approx 10\%$) zarejestrowane podczas odciążania jest przejawem

lepkości, związanej z aktywnością w strukturze tego polimeru segmentów miękkich (rys. 5.7 a, 5.8).

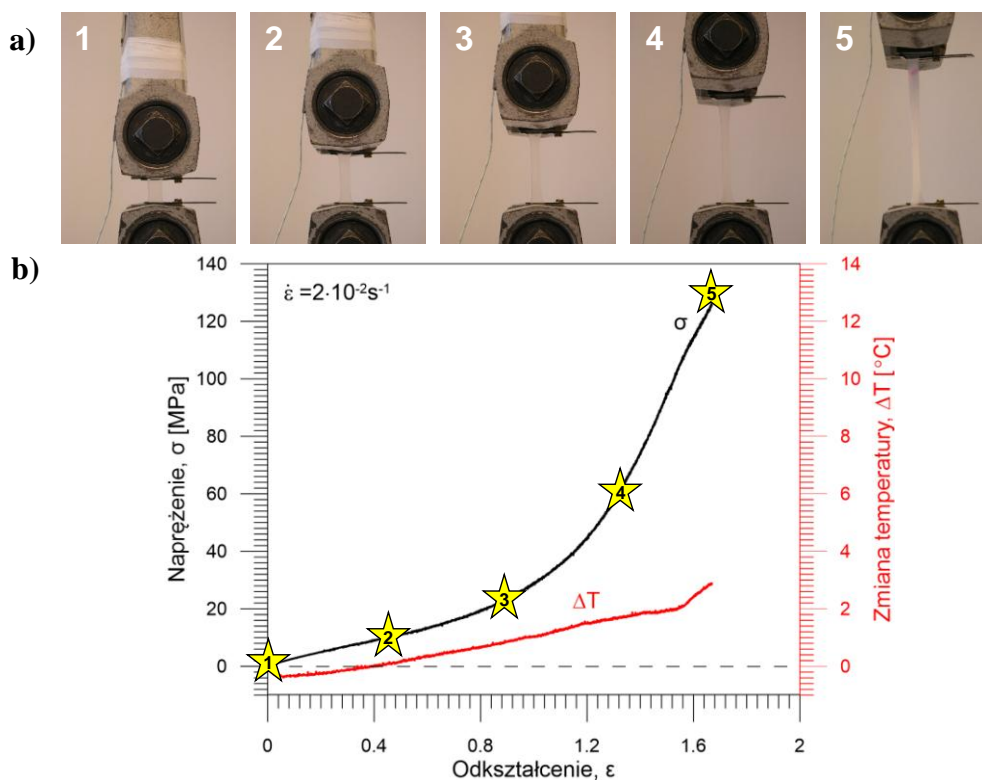
Wartość odkształcenia rezydualnego po obciążeniu do 0.73 i odciążeniu z tą samą prędkością odkształcenia $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ w temperaturze $T_g - 20^\circ\text{C} = 5^\circ\text{C}$ jest co najmniej czterokrotnie wyższa niż otrzymana w wyższej temperaturze, tj. w T_g lub w $T_g + 20^\circ\text{C} = 45^\circ\text{C}$ (tabela 5.1). Zauważono również, że w wysokiej temperaturze (45°C) odzyskanie kształtu jest prawie całkowite (rys. 5.7 c, 5.8), podobnie jak obserwowano w stopach z pamięcią kształtu SMA [Pieczyska *et al.*, 2013; Dunic *et al.*, 2014]. W przypadku supersprężystości w stopach z pamięcią kształtu, faza austenityczna jest stabilna w wysokiej temperaturze, a faza martenzytyczna indukowana naprężeniem powraca do fazy austenitycznej podczas odciążania, co skutkuje odzyskiwaniem kształtu. Natomiast polimer z pamięcią kształtu w wysokich temperaturach jest w stanie gumopodobnym, w którym aktywują się mikro ruchy Browna segmentów miękkich [Hayashi, 1993]. Dlatego jego kształt, zmieniony w wyniku obciążenia, jest odzyskiwany podczas odciążania.

Biorąc pod uwagę regularność obserwowanych efektów i powtarzalność otrzymanych charakterystyk należy podkreślić, że PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ jest bardzo dobrze przygotowanym materiałem; wykazuje dobre właściwości mechaniczne i pamięci kształtu.

5.1.3. Zbadanie efektów sprzężeń termomechanicznych dla różnych prędkości rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w zakresie do zerwania

Przeprowadzono proces rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ do zerwania z różnymi prędkościami odkształcania: $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$, 10^1s^{-1} . Ze względu na otrzymywane duże wartości odkształcenia, bazę pomiarową zmniejszono w kolejnych próbach do ustalonej 15 mm, aby w ogóle uzyskać zerwanie próbki [Staszczak *et al.*, 2013; Pieczyska *et al.*, 2014].

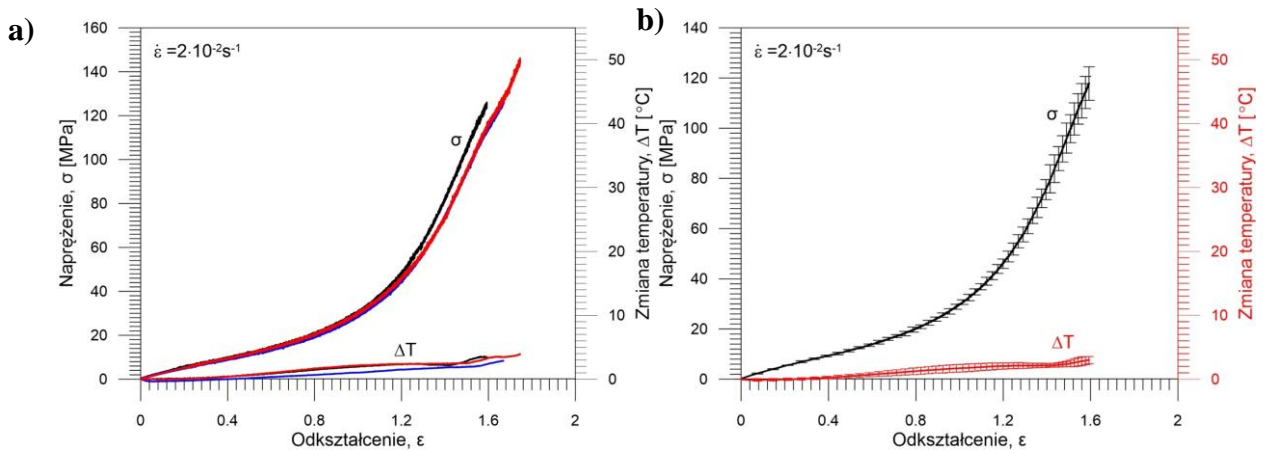
Przykład wyników naprężenia i zmiany temperatury próbki w funkcji odkształcenia dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ pokazano na rysunku 5.9 b. Dokumentację fotograficzną kolejnych etapów procesu rozciągania, oznaczonych na krzywej mechanicznej odpowiednio numerami 1-5, przedstawiono na rysunku 5.9 a.



Rys. 5.9. a) Dokumentacja fotograficzna próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w uchwytach maszyny wytrzymałościowej, przedstawiająca kolejne etapy procesu rozciągania z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$: 1 - przed obciążeniem, 2-3 - w trakcie procesu, 4 - etap zaawansowanego rozciągania, 5 - tuż przed zerwaniem; b) zależność naprężenia σ oraz średniej zmiany temperatury próbki ΔT od odkształcenia ϵ dla tego badania

Dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ zmiany temperatury próbki okazały się niewielkie, jej maksymalna zmiana temperatury w chwili zerwania wynosiła około 3°C . Wynika to z tego, że ciepło wytworzone w wyniku sprzężeń termomechanicznych było natychmiast rozpraszane w otoczeniu, m.in. przez uchwyty maszyny wytrzymałościowej.

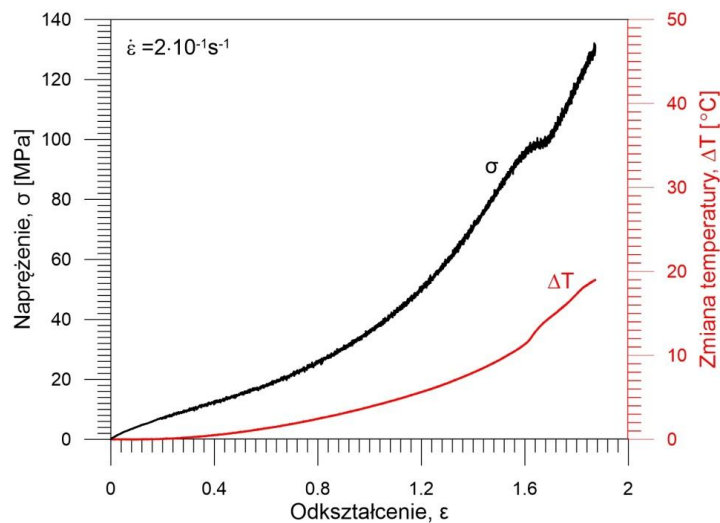
Porównanie wyników trzech prób rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkością $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$ przedstawiono na rys. 5.10 a, natomiast uśrednioną zależność naprężenia σ oraz zmiany temperatury próbki ΔT od odkształcenia wraz z zaznaczonym odchyleniem standardowym - na rys. 5.10 b.



Rys. 5.10. Naprężenie σ oraz zmiana temperatury próbki ΔT w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkością $2 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$: a) porównanie wyników trzech prób; b) uśredniona zależność wraz z odchyleniem standardowym

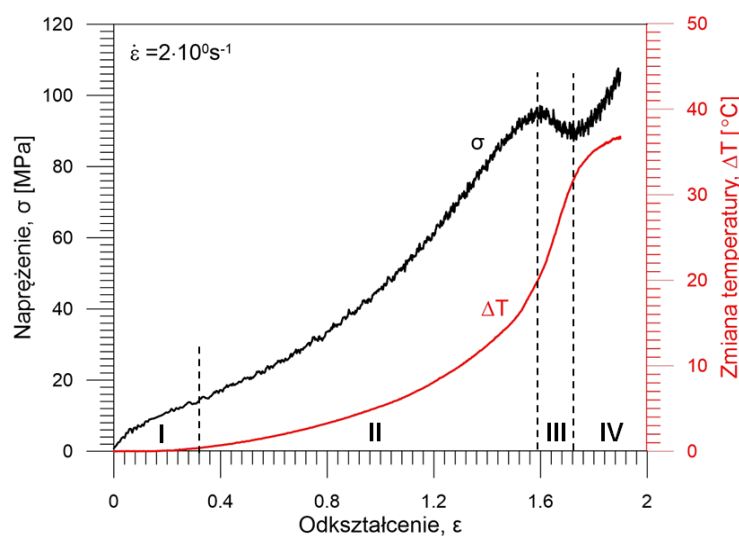
Jak wskazuje rysunek 5.10, uzyskano dobrą zgodność wyników pomiarów. Wyniki badań są powtarzalne; nie ma dużej rozbieżności pomiędzy otrzymanymi charakterystykami, odchylenie standardowe jest również niewielkie. Potwierdza to, że doświadczenia zostały przeprowadzone prawidłowo, a badany polimer dobrze przygotowany i ma jednorodną strukturę.

Wartości naprężenia i zmian temperatury znacząco zależą od prędkości odkształcania. Charakterystyka mechaniczna dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ ma gładki przebieg z łagodnym umocnieniem do wartości odkształcenia 1.6, gdzie obserwujemy pewien uskok (rys. 5.11). Umocnienie jest wynikiem reorientacji łańcuchów polimerowych, któremu może towarzyszyć tworzenie się pustek, obserwowane jako "bielenie" próbki [Pawlak *et al.*, 2013, 2014]. Maksymalny wzrost temperatury, zaobserwowany na etapie zerwania próbki dla tej prędkości odkształcania, wynosi 19°C .



Rys. 5.11. Zależności naprężenia σ oraz zmiany temperatury próbki ΔT od odkształcenia ϵ w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$

Dla jeszcze wyższej prędkości odkształcania $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ zachowanie się materiału jest inne (rys. 5.12). Obserwujemy maksimum naprężenia (97 MPa) na zaawansowanym etapie odkształcania - dla około 1.6, a następnie charakterystyczny jego spadek (do 89 MPa), po czym ponowny silny wzrost (do 108 MPa) aż do zerwania próbki. Pojawieniu się maksimum oraz spadkowi naprężenia towarzyszy bardzo silny wzrost temperatury próbki, który ulega zahamowaniu tuż przed zerwaniem. Przyrost temperatury próbki w chwili jej zerwania wynosi 36°C i wynika ze zmiany mechanizmów odkształcania, związanych ze zmianą struktury materiału. Zdecydowanie zwiększa się udział mechanizmów o charakterze dyssypacyjnym.

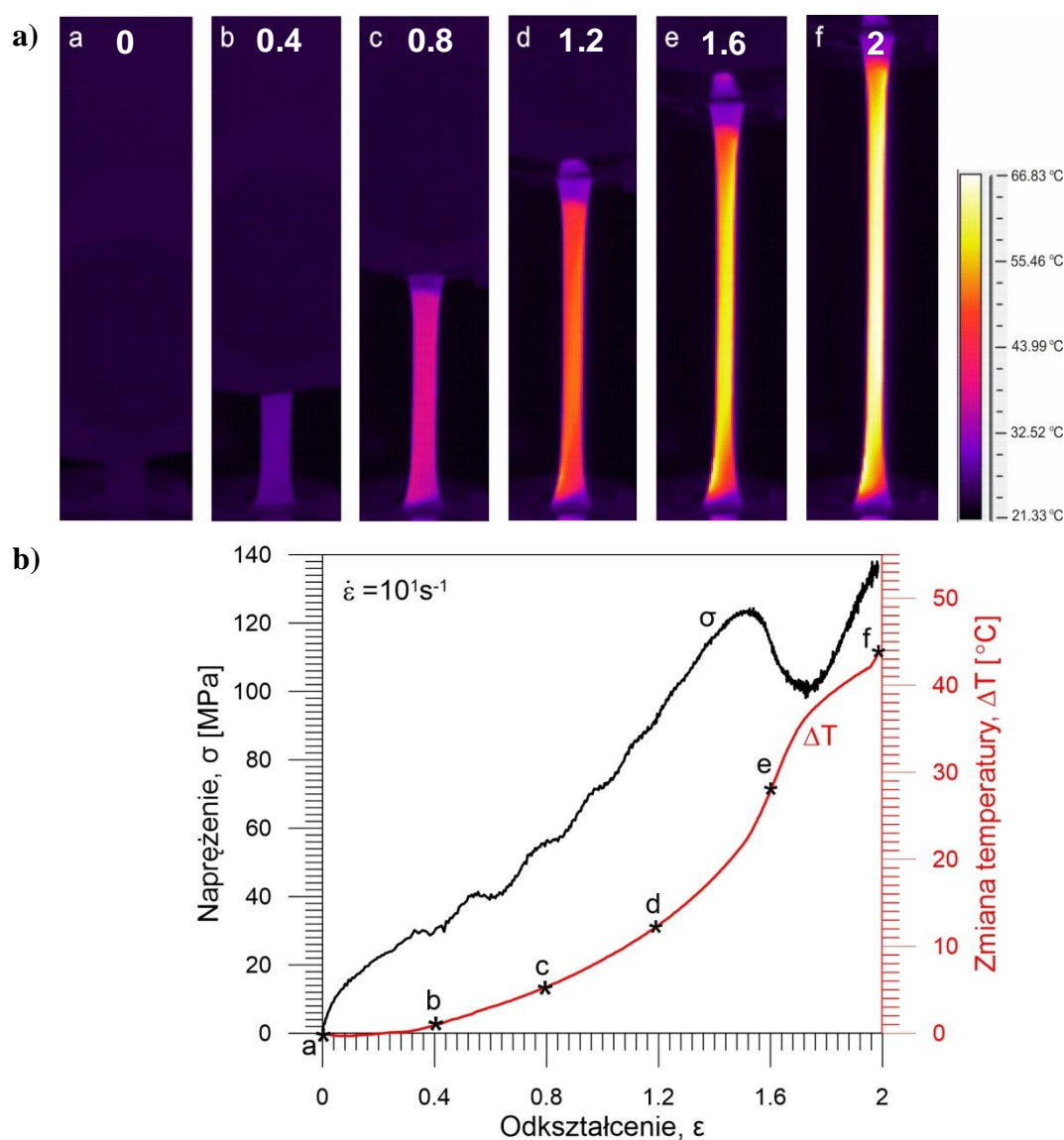


Rys. 5.12. Naprężenie σ oraz zmiany temperatury próbki ΔT w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$: I - etap sprężysty, II - plastyczny, III - związany z modyfikacją struktury PU-SMP, IV - niszczenia

Charakterystyka zmian naprężenia i temperatury otrzymana dla tak wysokiej prędkości pozwala podzielić proces odkształcania na cztery etapy (rys. 5.12). Etap I, w którym odkształcenia są odwracalne, czemu towarzyszy pewien spadek temperatury próbki (efekt termosprężysty). Etap II, w którym odkształcenia są plastyczne, związane ze znaczącym wzrostem naprężenia i temperatury próbki. Pod koniec tego etapu występuje znaczne umocnienie oraz obserwuje się zbielenie próbki, co jest związane z reorientacją i prostowaniem się łańcuchów polimerowych oraz z możliwością tworzenia się pustek w objętości polimeru. Podczas etapu III naprężenie spada, a temperatura próbki znacznie wzrasta i zachodzi dalsza modyfikacja struktury PU-SMP. W końcowym etapie IV obserwuje się bardzo silny wzrost naprężenia, jak i temperatury, które poprzedzają zerwanie próbki. Na tym etapie badań, warto ponownie przyjrzeć się wynikom DMA (rys. 2.5, podrozdział 2.4.1). Jak widać na rys. 5.12, przy wartości odkształcenia 1.6 temperatura próbki wzrasta o ponad

20°C, co wynika ze sprzężeń termomechanicznych. Dodając tę wartość do temperatury otoczenia 23°C, otrzymujemy 43°C. To oznacza, że próbka PU-SMP przechodzi w zakres wysokoelastyczny (gumopodobny) i obserwuje się efekty jej płynięcia, a następnie dalszą ewolucję struktury, poprzedzającą zerwanie.

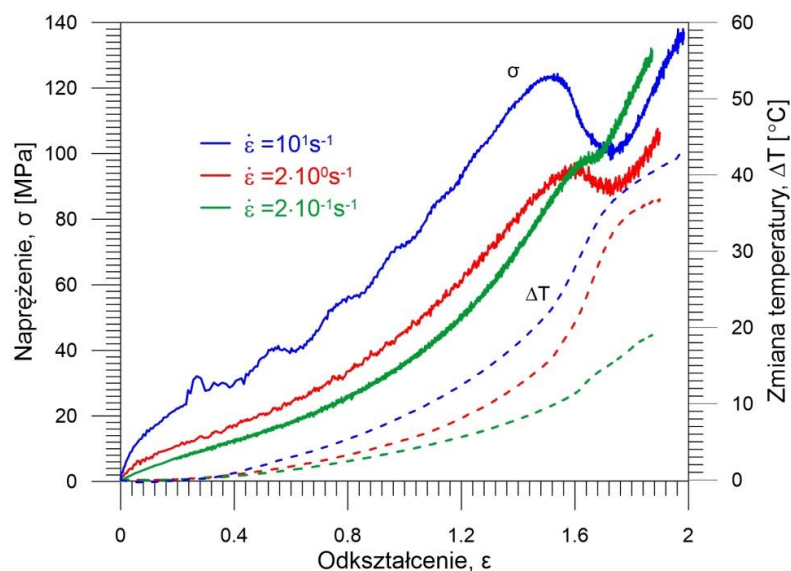
Podobne efekty zaobserwowano dla 5 razy wyższej prędkości odkształcania 10^1s^{-1} (rys. 5.13 b). W chwili zerwania próbki stwierdzono przyrost jej temperatury do około 44°C. Podobnie występuje maksimum naprężenia, jego spadek a następnie ponowny silny wzrost, poprzedzający zerwanie próbki. Na rysunku 5.13 a dodatkowo umieszczono termogramy - obrazy powierzchni próbek PU-SMP w podczerwieni, oznaczone odpowiednio a, b, c, d, e i f, otrzymane dla tej prędkości na poszczególnych etapach odkształcania: 0; 0.4; 0.8; 1.2; 1.6; 2.



Rys. 5.13. a) Termogramy dla poszczególnych etapów procesu odkształcania; b) naprężenie σ oraz zmiana temperatury próbki ΔT w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcania 10^1s^{-1}

Jednorodne rozkłady temperatury na powierzchni próbek (rys. 5.13 a) potwierdzają, że zdecydowany spadek naprężenia oraz wzrost temperatury może wynikać ze zmiany struktury, a nie tylko lokalizacji.

Na rys. 5.14 przedstawiono porównanie charakterystyk mechanicznych oraz zmian temperatury próbek PU-SMP do zerwania dla trzech różnych prędkości odkształcania (rys. 5.11-5.13).



Rys. 5.14. Naprężenie (linia ciągła) σ oraz zmiany temperatury próbki ΔT (linia przerywana) w funkcji odkształcenia ϵ uzyskane podczas rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ z prędkościami odkształcania: $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$, $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ i 10^1s^{-1}

Maksymalne wartości zmian temperatury próbki otrzymane w chwili jej zerwania wynoszą: 18°C dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$, 37°C dla $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ oraz 44°C dla 10^1s^{-1} . Wartości naprężenia i towarzyszących obciążeniu zmian temperatury na poszczególnych etapach rozciągania PU-SMP z różnymi prędkościami odkształcania porównano w tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Wartości naprężeń i odpowiadające im zmiany temperatury próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ dla wybranych poszczególnych etapów procesu rozciągania

Prędkość odkształcania [s ⁻¹]	Naprężenie dla max piku [MPa]	Zmiana temperatury dla max piku [°C]	Odkształcenie dla max piku	Naprężenie przy zerwaniu [MPa]	Zmiana temperatury przy zerwaniu [°C]
$2 \cdot 10^{-1}$	128	25	1.55	139	44
$2 \cdot 10^0$	100	20	1.60	132	38
$1 \cdot 10^1$	102	14	1.64	108	18

Im wyższa prędkość odkształcania, tym otrzymane zmiany naprężenia i temperatury są wyższe. Polimer jest materiałem sprężysto-lepko-plastycznym, jego zachowanie zależy od temperatury i prędkości odkształcania. Podczas obciążania działają w nim silne sprzężenia termomechaniczne. Dla wysokich prędkości procesy odkształcania zachodzą dynamicznie, warunki pomiaru zbliżają się do adiabatycznych i efekty wymiany ciepła z otoczeniem odgrywają mniejszą rolę w tym procesie.

5.1.4. Zbadanie efektu termosprężystego oraz wyznaczenie granicy odwracalnego odkształcenia PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ dla różnych prędkości rozciągania

Ważnym zagadnieniem rozpatrywanym w pracy było zbadanie efektu termosprężystego, jak również wyznaczenie na jego podstawie granicy odwracalnego odkształcenia badanych poliuretanów z pamięcią kształtu.

Efekty sprzężeń termomechanicznych towarzyszące początkowej, odwracalnej deformacji ciała stałego związane są ze zmianą naprężenia lub objętości:

$$\pm \Delta p \rightarrow \pm \Delta T \quad \text{lub} \quad \pm \Delta V \rightarrow \pm \Delta T ;$$

p - ciśnienie, V - objętość, T - temperatura ciała w skali bezwzględnej.

Empiryczna identyfikacja granicy odwracalnego odkształcenia jest trudna i niejednoznaczna, szczególnie w przypadku materiałów bez wyraźnej granicy plastyczności, co jest charakterystyczne dla większości polimerów.

Dla materiałów o dodatnim współczynniku rozszerzalności termicznej podczas rozciągania w początkowym, odwracalnym, sprężystym zakresie odkształcania występuje spadek temperatury, zwany efektem termosprężystym, który określa tzw. zależność Kelvina [Thomson, 1853]:

$$\Delta T = - \frac{\alpha T \sigma_{ik}}{c_p \rho}, \quad (5.1)$$

gdzie:

α - współczynnik rozszerzalności cieplnej,

T - temperatura w skali bezwzględnej,

σ_{ik} - tensor naprężenia,

c_p - ciepło właściwe,

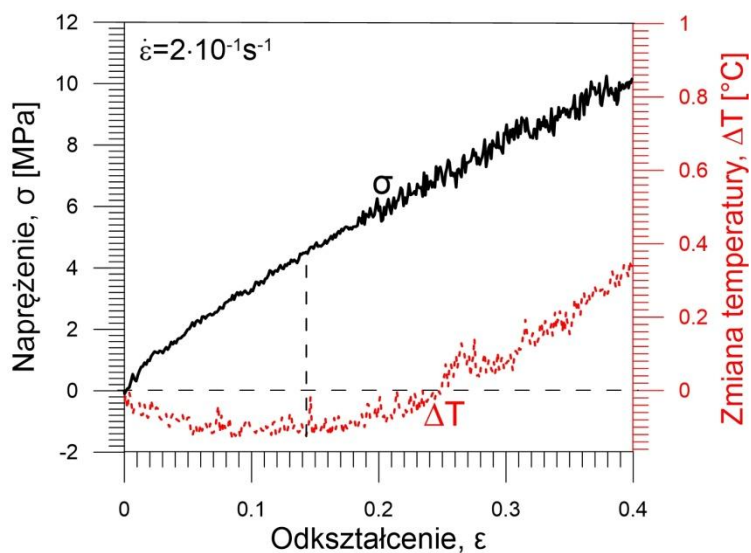
ρ - gęstość.

Wielkości α , T , c_p , ρ można przyjąć za stałe w zakresie początkowych, małych odkształceń odwracalnych.

Ze względu na znak tensora naprężenia σ_{ik} , zmiany temperatury takich materiałów w wyniku sprężeń termomechanicznych w zakresie sprężystym są ujemne w przypadku rozciągania, dodatnie dla ściskania, zerowe podczas ścinania lub skręcania. Z kolei podczas odkształcenia plastycznego zmiany temperatury są zawsze dodatnie, niezależnie od rodzaju odkształcenia.

W związku z tym, rozbieżność pomiędzy liniową zależnością zmiany temperatury próbki od naprężenia w procesie rozciągania [Pieczyńska, 1999] lub, dla uproszczenia, wartości maksymalnego spadku temperatury [Oliferuk *et al.*, 2012; Pieczyńska *et al.*, 2015b] można wykorzystać do oszacowania granicy odwracalnego odkształcenia materiałów, w tym materiałów o nieliniowej sprężystości, m.in. polimerów. Metoda oparta na bezstykowym pomiarze temperatury próbki pod obciążeniem mechanicznym okazuje się bardzo efektywna, ponieważ umożliwia z wysoką dokładnością wyznaczenie granicy odwracalnego odkształcenia, również materiałów bez wyraźnej granicy plastyczności.

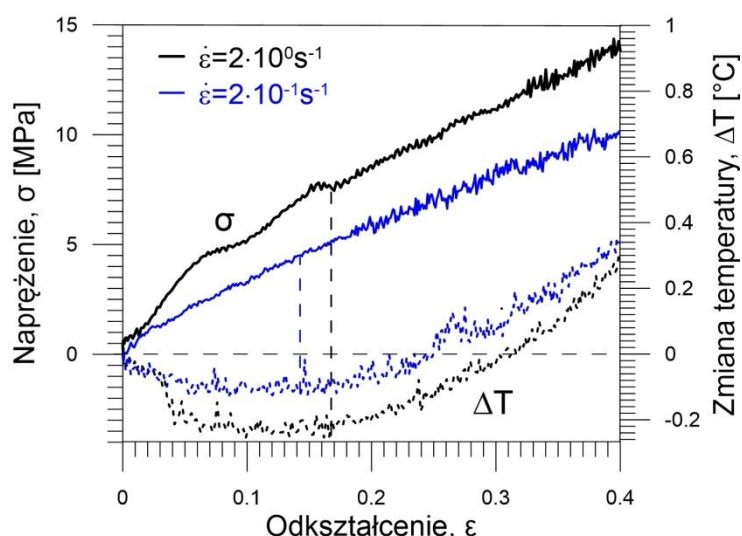
Proces rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ przeprowadzono z dwoma prędkościami w zakresie odkształcenia do 0.4. Przykład zależności naprężenia oraz zmiany temperatury próbki od odkształcenia otrzymanych podczas rozciągania z prędkością $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ w zakresie do 0.4 przedstawiono na rys. 5.15.



Rys. 5.15. Zależności naprężenia σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ od odkształcenia ϵ w procesie rozciągania z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$

W początkowym zakresie rozciągania zarejestrowano spadek temperatury, związany z odkształceniem sprężystym, a następnie wzrost temperatury, związany z mechanizmami dyssypacyjnymi, zachodzącymi w materiale próbki.

Na rys. 5.16 przedstawiono porównanie zależności zmian naprężenia i temperatury próbki w funkcji odkształcenia otrzymane dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Rys. 5.16. Naprężenie σ oraz zmiana temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ε otrzymane podczas rozciągania dla dwóch prędkości odkształcania $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$

Dla wyższej prędkości odkształcania otrzymano wyższe wartości naprężenia oraz zmian temperatury próbki. Naprężenie odpowiadające wartości maksymalnego spadku temperatury przyjęto za granicę odwracalnego odkształcania tego polimeru.

Wyznaczone wartości efektu termosprężystego oraz granicy odwracalnego odkształcenia zamieszczono w tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Wartości efektu termosprężystego oraz granicy odwracalnego odkształcania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ wyznaczonych doświadczalnie dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$

Prędkość odkształcania [s^{-1}]	ΔT_{\min} [K]	σ_{rev} [MPa]
$2 \cdot 10^{-1}$	-0,133	4,63
$2 \cdot 10^0$	-0,257	7,70

Jak wynika z danych rysunku 5.16 i tabeli 5.3, wartość granicy odwracalnego odkształcania jest wyższa dla wyższej prędkości odkształcania.

5.1.5. Obliczenie wartości efektu termosprężystego na podstawie teorii i wyznaczonych parametrów materiałowych PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$

W zakresie rozprawy zdecydowano zweryfikować wartości efektu termosprężystego otrzymane z eksperymentu z wartościami obliczonymi na podstawie teorii [Thomson, 1853]. W tym celu zastosowano wzór (5.1) oraz wyznaczone wartości gęstości i ciepła właściwego (patrz podrozdziały 2.1.2, 2.3.1), zamieszczone w tabeli 5.4. Obliczone wartości efektu termosprężystego dla dwóch prędkości odkształcania przedstawiono w tabeli 5.5.

Tabela 5.4. Parametry materiałowe PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ wyznaczone w celu oszacowania wartości efektu termosprężystego

Gęstość ρ_0 [kg/m^3]	1350	
Ciepło właściwe c_p ($T \approx 22^\circ\text{C}$) [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$]	1800	
Współczynnik rozszerzalności cieplnej α w fazie gumopodobnej [$1/\text{K}$]	$2,53 \cdot 10^{-4}$ [Qi <i>et al.</i> , 2008]	
Prędkość odkształcania [s^{-1}]	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^0$
Początkowa temperatura próbki T_0 [K]	295,15	295,35

Przykład obliczeń efektu termosprężystego dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ przedstawiono poniżej:

$$\Delta T = -\frac{\alpha T \sigma_{ik}}{c_p \rho} = -\frac{2,53 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}} \cdot 295,15 \text{K} \cdot 4,63 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{1800 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 1350 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = -0,142 \text{ K}$$

Tabela 5.5. Wartości efektu termosprężystego PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ obliczonego teoretycznie dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$

Prędkość odkształcania [s^{-1}]	ΔT_{\min} [K]
$2 \cdot 10^{-1}$	-0,142
$2 \cdot 10^0$	-0,237

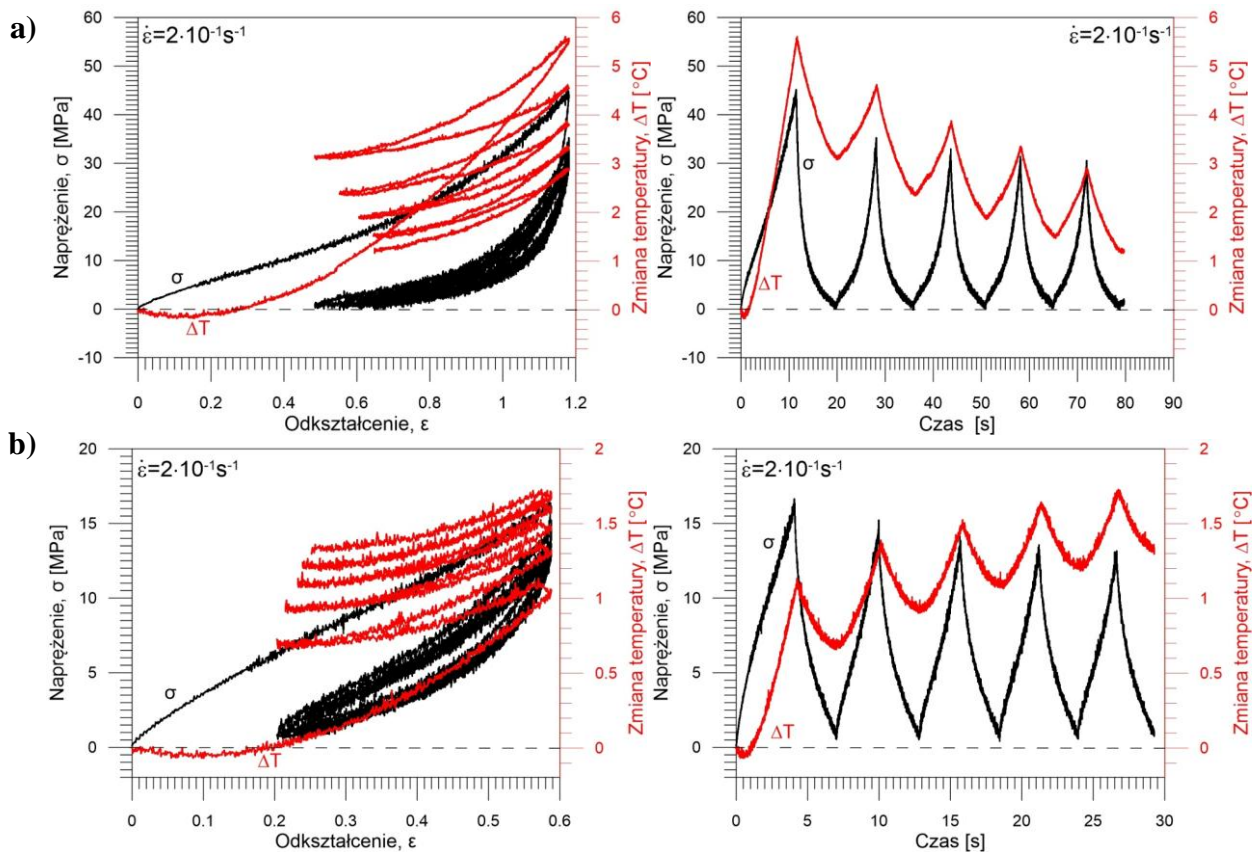
Tabela 5.6. Porównanie wartości efektu termosprężystego PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ wyznaczonego eksperymentalnie i obliczonego teoretycznie dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$

Prędkość odkształcania [s^{-1}]	ΔT_{\min} (eksperyment) [K]	ΔT_{\min} (teoria) [K]
$2 \cdot 10^{-1}$	-0,133	-0,142
$2 \cdot 10^0$	-0,257	-0,237

Otrzymane wartości efektu termosprężystego eksperymentalnie, jak również teoretycznie porównano w tabeli 5.6. Jak wynika z tych danych, wykazują one dużą zgodność. Niewielkie różnice wskazują na poprawność metodyki, wysoką dokładność wyznaczenia stałych materiałowych oraz wysoką czułość pomiarów temperatury.

5.1.5. Zbadanie charakterystyk mechanicznych oraz zmiany temperatury PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w kolejnych cyklach obciążania

W ramach pracy zbadano również charakterystyki mechaniczne i zmiany temperatury w kolejnych cyklach odkształcania próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$. W tym celu przeprowadzono 5 cykli obciążania i odciążania z prędkością $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ dla dwóch zakresów odkształcania. Zależności naprężenia i zmiany temperatury próbki PU-SMP w funkcji odkształcania i czasu w zakresie odkształcania do 1.2 przedstawiono na rys. 5.17 a, natomiast w zakresie do 0.6 - na rys. 5.17b. Pomiarzy przeprowadzono w temperaturze 22°C i przy wilgotności powietrza 52%.

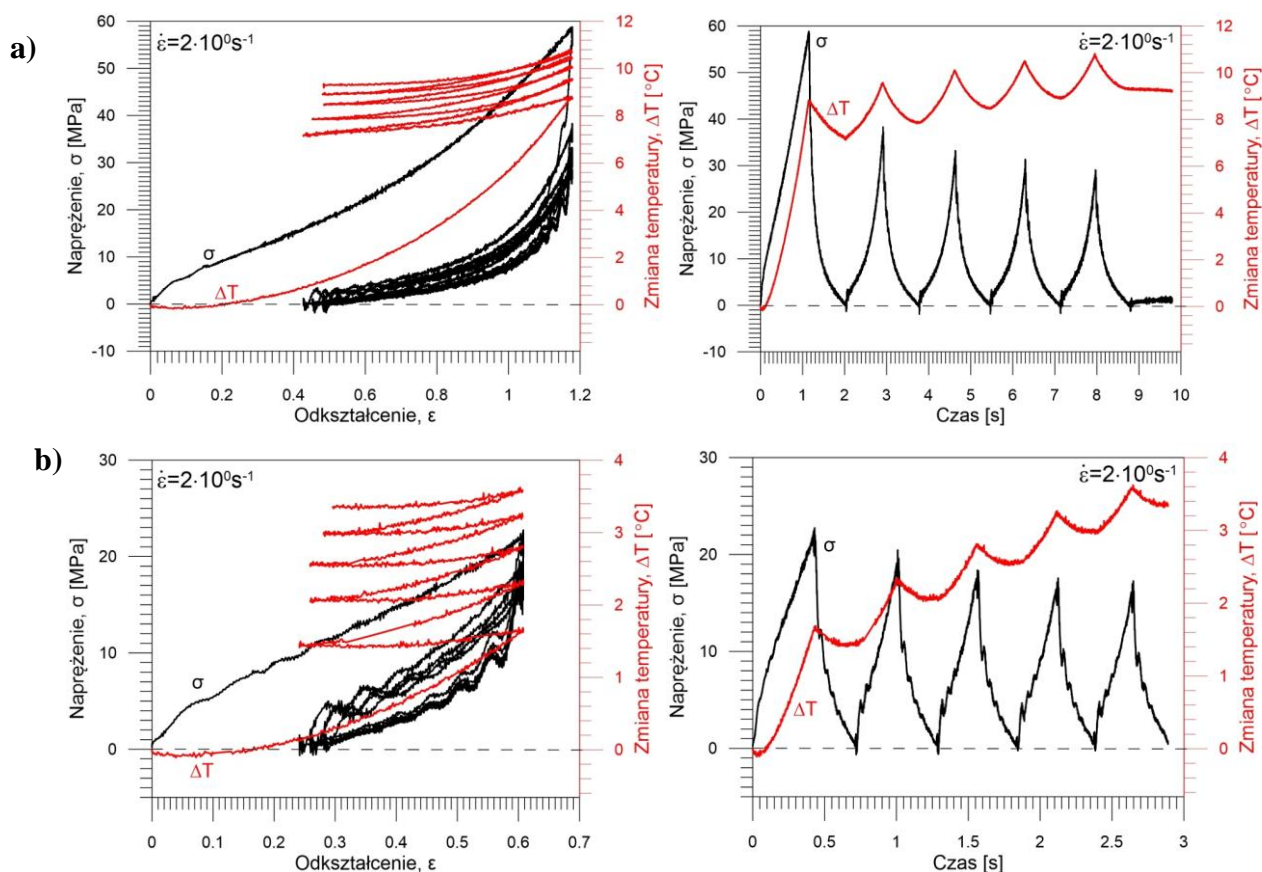


Rys. 5.17. Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ε i czasu otrzymane podczas 5 cykli rozciągania z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ w zakresie odkształcenia do: a) 1.18; b) 0.6

W każdym doświadczeniu w pierwszym cyklu podczas obciążania obserwowano spadek temperatury próbki w początkowym etapie odkształcania, potem jej wzrost, a następnie pewien spadek podczas odciążania próbki. W każdym kolejnym cyklu temperatura próbki wzrasta podczas obciążania i spada podczas odciążania.

Porównując zależności przedstawione na rys. 5.17, stwierdzono, że dla wybranych zakresów odkształcenia charakterystyki są podobne - wartość osiąganego maksymalnego naprężenia spada w kolejnych cyklach. Ogólny profil zmiany temperatury ma również tendencję spadkową w przypadku większego zakresu, natomiast wykazuje wzrost dla kolejnych cykli realizowanych w mniejszym zakresie.

Proces obciążania przeprowadzono również z 10 razy wyższą prędkością odkształcania - $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$. Otrzymane zależności naprężenia i zmiany temperatury próbki PU-SMP w funkcji odkształcenia i czasu dla 5 cykli obciążenia i odciążenia w zakresie odkształcenia do 1.2 przedstawiono na rys. 5.18 a, natomiast w zakresie do 0.6 - na rys. 5.18 b.



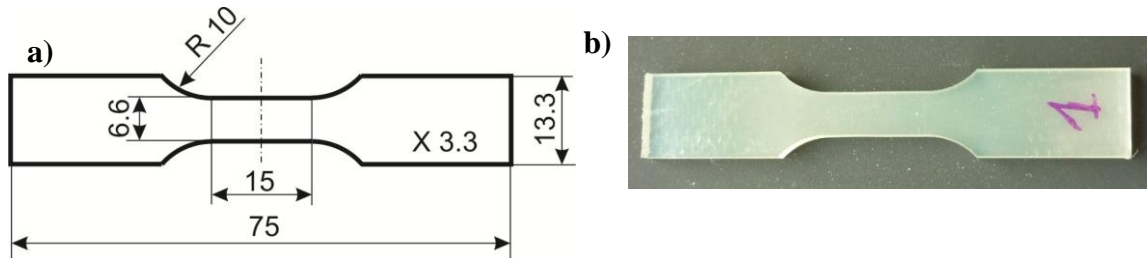
Rys. 5.18. Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ϵ i czasu otrzymane podczas 5 cykli rozciągania z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ w zakresie odkształcenia do: a) 1.18; b) 0.6

Dla tej prędkości zarejestrowano wyższe zmiany naprężenia i temperatury oraz wzrost ogólnego profilu temperatury dla obydwu zakresów odkształcania (0.6 oraz 1.18), ponieważ proces odkształcania był bardziej dynamiczny, a warunki pomiaru zbliżone do adiabatycznych.

Otrzymane zależności dobrze obrazują sprzężenia termomechaniczne w tym materiale; pomiędzy charakterystykami mechanicznymi i temperaturowymi przedstawionymi na rysunkach 5.17 i 5.18 obserwują się silną korelację.

5.2. Badania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

Próbki poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520 o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ do badań rozciągania miały kształt i wymiary przedstawione na rys. 5.19.

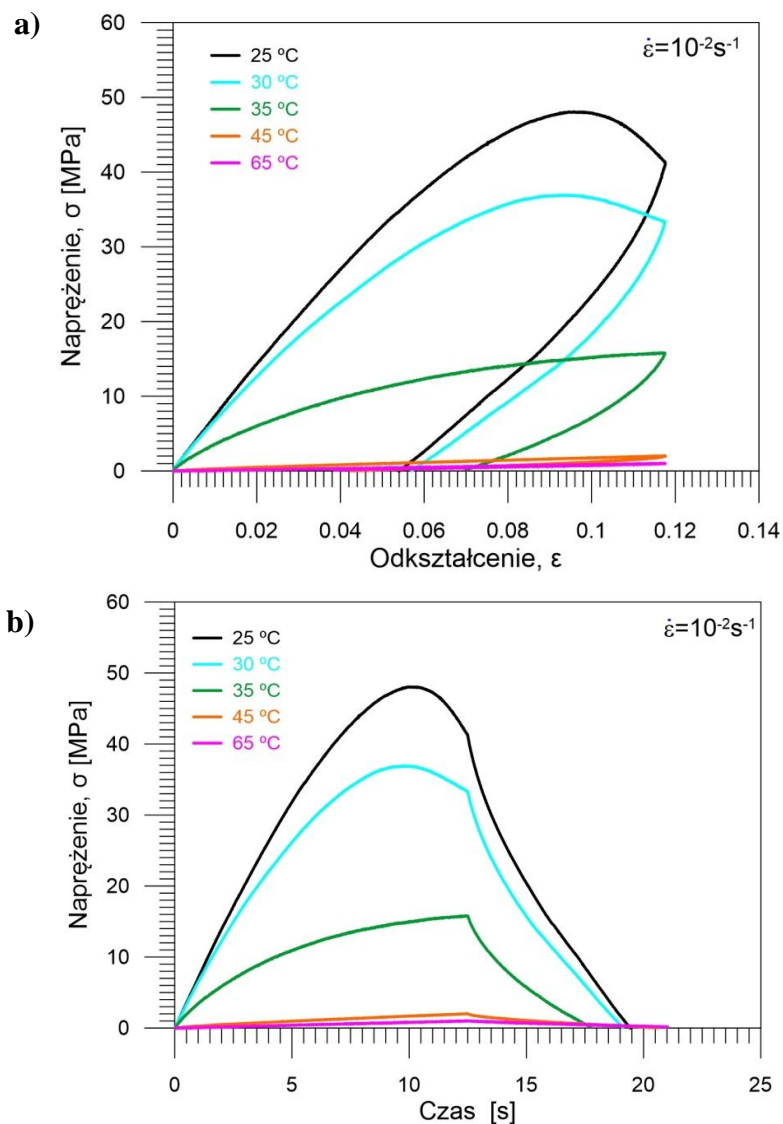


Rys. 5.19. a) Kształt i wymiary oraz b) zdjęcie próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

5.2.1. Zbadanie wpływu temperatury na charakterystyki mechaniczne PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ podczas rozciągania w warunkach izotermicznych

W zakresie pracy zbadano wpływ temperatury na zachowanie się poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ podczas rozciągania w warunkach izotermicznych [Pieczyska *et al.*, 2016b]. Próbki obciążano w komorze termicznej z prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} w temperaturach poniżej temperatury zeszklenia (25°C , 30°C , 35°C), powyżej T_g (65°C) oraz w okolicy T_g (45°C) do maksymalnej wartości odkształcenia 0.117, następnie odciążano do zerowej wartości siły z tą samą prędkością.

Wyniki, mianowicie zależności naprężenia od odkształcenia oraz czasu, przedstawiono na rys. 5.20 a i 5.20 b.



Rys. 5.20. Porównanie: naprężenie σ a) w funkcji odkształcenia ϵ oraz b) w funkcji czasu dla PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ podczas rozciągania z prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} w różnych temperaturach ($T_g - 20^\circ\text{C}$; $T_g - 15^\circ\text{C}$; $T_g - 10^\circ\text{C}$; T_g ; $T_g + 20^\circ\text{C}$)

Jak wynika z otrzymanych charakterystyk, w temperaturach powyżej temperatury zeszklenia T_g polimer wykazuje właściwości lepkie i w znacznym stopniu podczas odciążania odzyskuje swój kształt początkowy. Natomiast w niskiej temperaturze, poniżej T_g , po odciążeniu pozostaje duża wartość odkształcenia rezydualnego ϵ_{res} .

Porównanie wyznaczonych wartości maksymalnego naprężenia podczas obciążania σ_{max} oraz odkształcenia nieodzyskanego (rezydualnego) ϵ_{res} po odciążeniu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} w warunkach izotermicznych w różnych temperaturach dla zakresu 0.117 przedstawiono w tabeli 5.7.

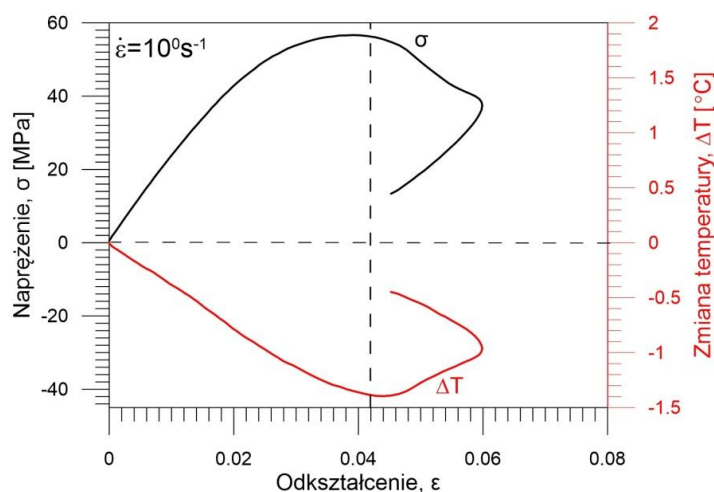
Tabela 5.7. Wartości maksymalnego naprężenia otrzymane podczas obciążania oraz odkształcenia rezydualnego po odciążeniu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ z prędkością 10^{-2}s^{-1} w różnych temperaturach w warunkach izotermicznych

Prędkość odkształcenia	Zakres odkształcenia	Temperatura komory [$^\circ\text{C}$]	Naprężenie maksymalne podczas obciążania, σ_{max} [MPa]	Odkształcenie nieodzyskane podczas odciążenia, ϵ_{res}
10^{-2}s^{-1}	0.117	25	48,1	0.0539
10^{-2}s^{-1}	0.117	30	36,9	0.0569
10^{-2}s^{-1}	0.117	35	15,8	0.0699
10^{-2}s^{-1}	0.117	45	2,1	0.0423
10^{-2}s^{-1}	0.117	65	1,0	0.0385

5.2.2. Zbadanie efektu termosprężystego oraz wyznaczenie granicy odwracalnego odkształcenia PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ dla różnych prędkości odkształcenia

W celu zbadania efektu termosprężystego oraz wyznaczenia granicy odwracalnego odkształcenia PU-SMP MM4520 przeprowadzono proces rozciągania próbek z różnymi prędkościami odkształcenia w małym zakresie odkształcenia (do $\approx 0.06 \div 0.065$).

Przykład zależności naprężenia oraz towarzyszącej obciążeniu zmiany temperatury próbki od odkształcenia otrzymanych podczas rozciągania z prędkością odkształcenia 10^0s^{-1} przedstawiono na rys. 5.21.

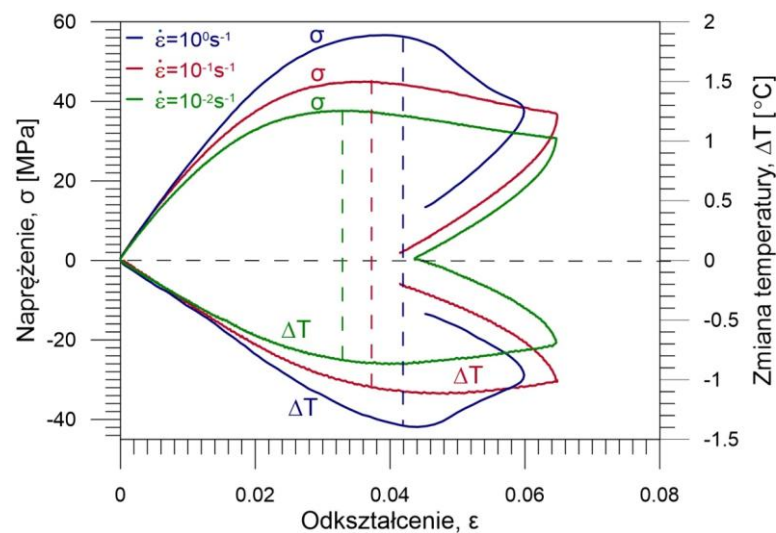


Rys. 5.21. Zależność naprężenia σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ od odkształcenia ϵ otrzymana w procesie rozciągania z prędkością 10^0s^{-1}

Podczas procesu obciążania, jak również odciążania, pomiędzy charakterystykami mechanicznymi (naprężenie σ) i termicznymi (zmiana temperatury ΔT) obserwuje się silną korelację (prawie symetrię). Na początku obydwie parametry zaczynają się zmieniać liniowo, następnie łagodnie się zakrzywiają. Po osiągnięciu maksymalnej wartości (≈ 56 MPa),

naprężenie spada. Maksymalnej wartości naprężenia towarzyszy maksymalny spadek temperatury próbki $\approx -1,39^\circ\text{C}$ (efekt termosprężysty). Zwraca uwagę jego duża wartość w porównaniu np. do uzyskiwanych dla wygrzewanej stali austenitycznej $\approx -0,2^\circ\text{C}$ [Pieczyska, 1999]. Dla wyższych obciążeń następuje łagodny wzrost temperatury spowodowany mechanizmami dyssypacyjnymi, a następnie inicjacją lokalizacji odkształcenia [Chrysochoos, 2012]. Podczas odciążania temperatura próbki również wzrasta, co wynika z superpozycji pozytywnego efektu termosprężystego (materiał jest jakby ściskany), egzotermicznego procesu relaksacji oraz wymiany ciepła z otoczeniem, np. [Pieczyska *et al.*, 1998a; Pieczyska, 1999].

Proces obciążania i odciążania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ przeprowadzono również z niższymi prędkościami odkształcania 10^{-1}s^{-1} i 10^{-2}s^{-1} . Porównanie zależności naprężenia oraz zmiany temperatury próbki od odkształcenia otrzymanych podczas rozciągania z trzema prędkościami 10^0s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} i 10^{-2}s^{-1} przedstawiono na rys. 5.22.



Rys. 5.22. Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ε otrzymane podczas rozciągania z trzema prędkościami 10^0s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} i 10^{-2}s^{-1}

Im wyższa prędkość odkształcania, tym otrzymane zmiany naprężenia i temperatury są znacząco wyższe. Potwierdza to, jak silnie działają w tym materiale sprzężenia termomechaniczne.

Wartości efektu termosprężystego dla różnych prędkości odkształcania wyznaczone doświadczalnie z charakterystyk, przedstawionych na rys. 5.22, zamieszczono w tabeli 5.8. W tej tabeli również przedstawiono wartości granicy odwracalnego odkształcenia oszacowane na podstawie wartości maksymalnych spadków temperatury próbek.

Tabela 5.8. Wartości granicy odwracalnego odkształcania oraz wartości efektu termosprężystego wyznaczone doświadczalnie dla różnych prędkości odkształcania

Prędkość odkształcania [s ⁻¹]	ΔT_{\min} [K]	σ_{rev} [MPa]
10 ⁻²	-0,86	37,7
10 ⁻¹	-1,11	45,0
10 ⁰	-1,39	56,1

Dla wyższych prędkości uzyskano wyższe spadki temperatury i większe wartości granicy odwracalnego odkształcania. Jest to spowodowane bardziej dynamicznym przebiegiem mechanizmów odkształcania polimeru, jak również warunkami doświadczenia, które były bardziej zbliżone do adiabatycznych [Muracciole *et al.*, 2008].

5.2.3. Obliczenie wartości efektu termosprężystego na podstawie teorii i wyznaczonych parametrów materiałowych PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

Dla PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ również obliczono wartości efektu termosprężystego na podstawie wzoru (5.1), stosując wyznaczone w tym celu parametry materiałowe (patrz podrozdziały 2.1.1, 2.3.2), zamieszczone w tabeli 5.9. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 5.10.

Tabela 5.9. Parametry materiałowe PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ niezbędne do oszacowania wartości efektu termosprężystego

Gęstość ρ_0 [kg/m ³]	1238		
Ciepło właściwe c_p (T=28-29°C) [J/(kg·K)]	1410		
Współczynnik rozszerzalności cieplnej α w fazie szklistej [1/K]	1,48·10 ⁻⁴ 1/K [Qi <i>et al.</i> , 2008]		
Prędkość odkształcania [s ⁻¹]	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁰
Początkowa temperatura próbki T_0 [K]	301,15	302,25	301,85

Przykład obliczeń efektu termosprężystego dla prędkości odkształcania 10⁻²s⁻¹ przedstawiono poniżej:

$$\Delta T = -\frac{\alpha T \sigma_{ik}}{c_p \rho} = -\frac{1,48 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K} \cdot 301,15 K \cdot 37,7 \cdot 10^6 \frac{N}{m^2}}{1410 \frac{N \cdot m}{kg \cdot K} \cdot 1238 \frac{kg}{m^3}} = -0,963 K$$

Tabela 5.10. Wartości efektu termosprężystego PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ obliczone teoretycznie dla różnych prędkości odkształcania

Prędkość odkształcania [s ⁻¹]	ΔT_{\min} [K]
10 ⁻²	-0,963
10 ⁻¹	-1,153
10 ⁰	-1,436

Tabela 5.11. Porównanie wartości efektu termosprężystego PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ wyznaczonego eksperymentalnie i obliczonego teoretycznie dla różnych prędkości odkształcania

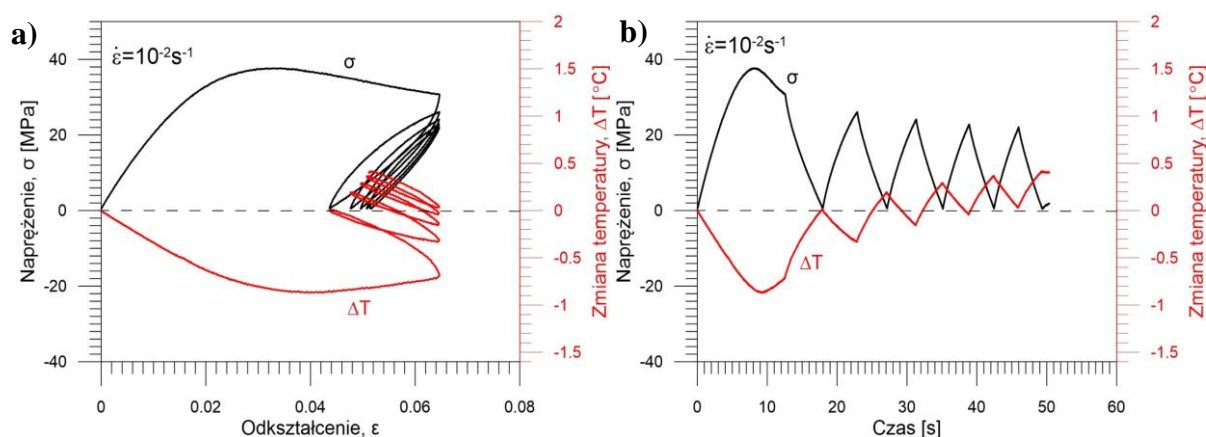
Prędkość odkształcania [s^{-1}]	ΔT_{min} (eksperyment) [K]	ΔT_{min} (teoria) [K]
10^{-2}	-0,86	-0,963
10^{-1}	-1,11	-1,153
10^0	-1,39	-1,436

Wartości efektu termosprężystego otrzymane eksperymentalnie na podstawie pomiaru temperatury odkształcanej próbki oraz obliczone teoretycznie na podstawie parametrów materiałowych porównano w tabeli 5.11. Wartości są podobne, co potwierdza, że doświadczenia przeprowadzono prawidłowo, a materiał był dobrze przygotowany.

5.2.4. Zbadanie efektu termosprężystego PU-SMP $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w kolejnych cyklach obciążania-odciążania dla różnych prędkości odkształcania

W ramach pracy przeprowadzono również badania cykliczne PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w małym zakresie odkształcania celem zbadania efektu termosprężystego w kolejnych cyklach obciążania-odciążania [Staszczak *et al.*, 2016a; Pieczyńska *et al.*, 2017].

Przykład zależności naprężenia σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki w funkcji odkształcania ϵ otrzymanych podczas 5 cykli rozciągania z prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} w zakresie odkształcania ≈ 0.065 przedstawiono na rys. 5.23 a, natomiast w funkcji czasu - na rys. 5.23 b.

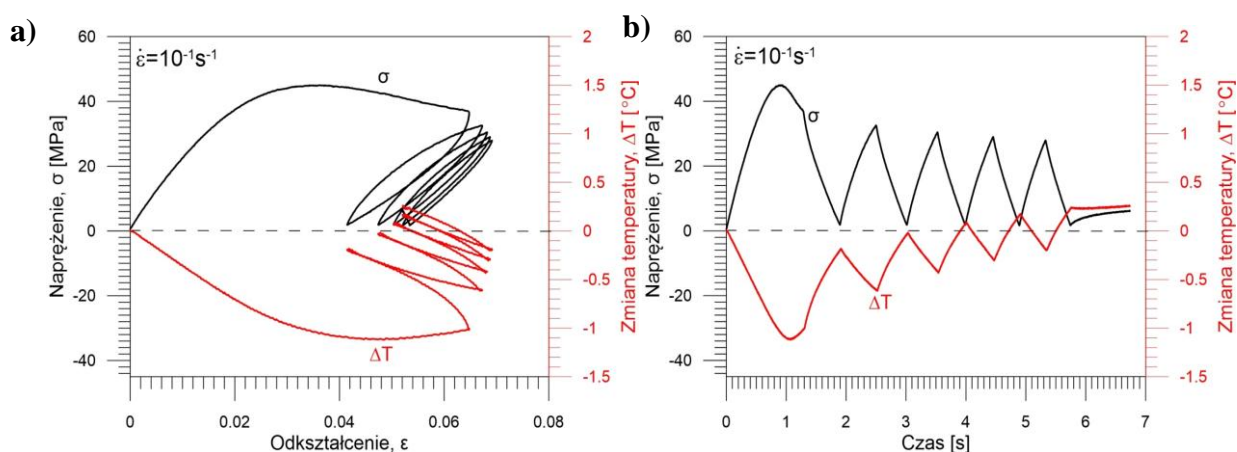


Rys. 5.23. Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ otrzymane podczas 5 cykli rozciągania z prędkością 10^{-2}s^{-1} w funkcji: a) odkształcania ϵ ; b) czasu

W pierwszym cyklu w początkowym etapie odkształcania zarejestrowano spadek temperatury próbki, następnie temperatura łagodnie wzrasta wraz ze wzrostem odkształcania. Podczas procesu odciążania w pierwszym cyklu, jak również w kolejnych, temperatura próbki stopniowo wzrasta, co jest wynikiem superpozycji pozytywnego efektu termosprężystego zarejestrowanego podczas odciążania (analogia do ściskania materiału) oraz egzotermicznych mechanizmów relaksacji łańcuchów polimerowych.

Rozbieżność występuje pomiędzy pierwszym a drugim cyklem obciążania i przejawia się zarówno w zmianach naprężenia, jak również temperatury. Kolejne cykle są podobne do siebie; obserwują się natomiast nieznaczne różnice w wartościach, tzn. łagodny spadek ich maksimum co do naprężenia oraz stopniowy wzrost wartości temperatury.

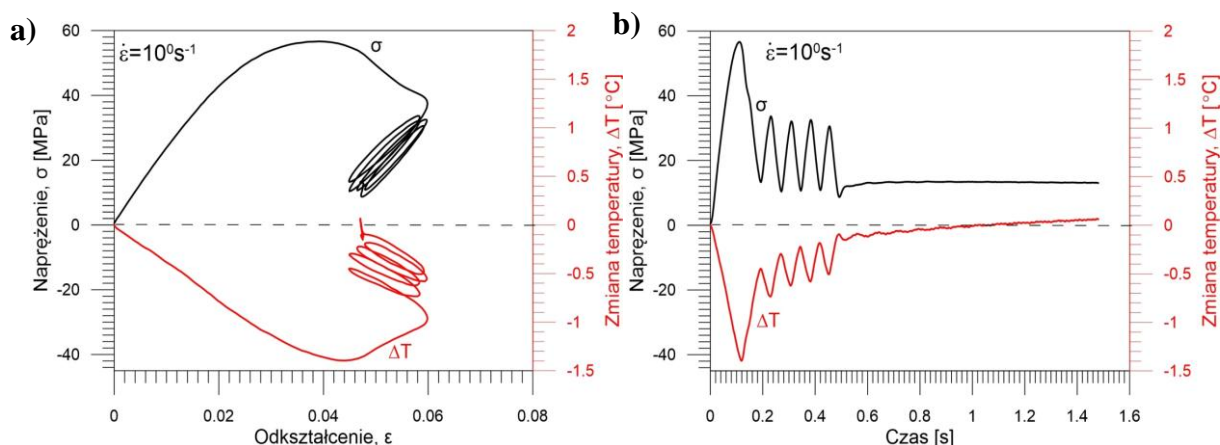
Podobny program badawczy przeprowadzono dla wyższych prędkości odkształcania. Zrealizowano również pięć cykli obciążania-odciążania. Otrzymane zależności naprężenia σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki dla prędkości 10^{-1}s^{-1} od odkształcania ϵ przedstawiono na rys. 5.24 a, od czasu na rys. 5.24 b.



Rys. 5.24. Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT otrzymane podczas 5 cykli rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcania 10^{-1}s^{-1} w funkcji: a) odkształcania ϵ ; b) czasu

Otrzymano charakterystyki podobne do tych z niższą prędkością odkształcania (10^{-2}s^{-1}). Również zaobserwowano dobrą korelację zależności mechanicznych i zmiany temperatury. Natomiast dla tej prędkości odkształcania otrzymano większe zmiany naprężenia i temperatury próbki, co potwierdza, że badany polimer jest bardzo wrażliwy na prędkość odkształcania.

Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki w funkcji odkształcania ϵ otrzymane podczas cyklicznego rozciągania z 10-krotnie wyższą prędkością od poprzedniej – 10^0s^{-1} przedstawiono na rys. 5.25 a, w funkcji czasu - na rys. 5.25 b.

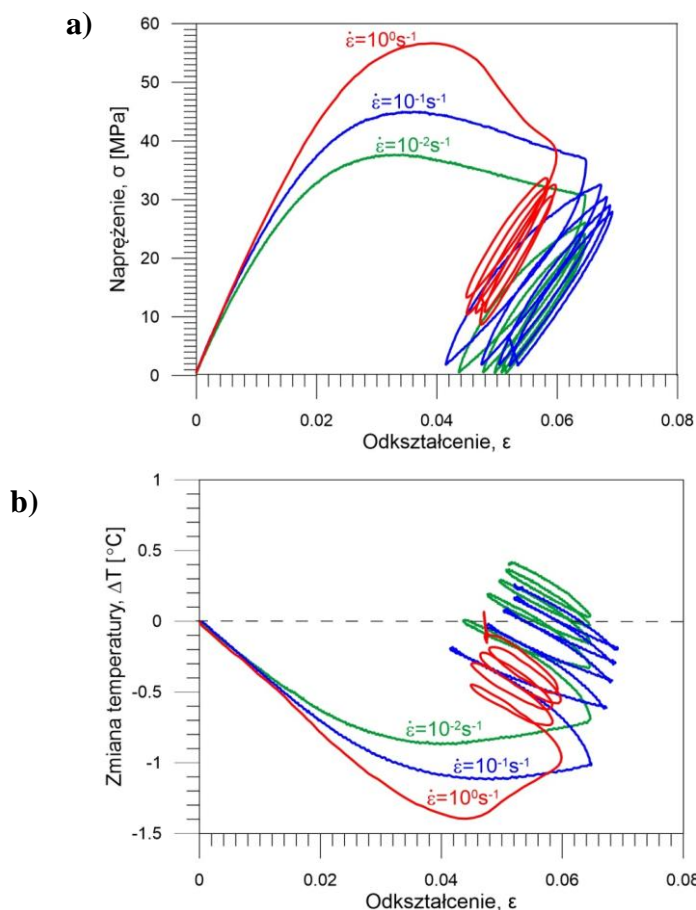


Rys. 5.25. Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^{\circ}\text{C}$ otrzymane podczas 5 cykli rozciągania z prędkością 10^0 s^{-1} w funkcji: a) odkształcenia ϵ ; b) czasu

Dla tak wysokiej prędkości odkształcenia występują nie tylko większe zmiany naprężenia i temperatury, ale również kształt charakterystyk mechanicznych i temperaturowych ulega zmianie, a różnica pomiędzy pierwszym i kolejnymi cyklami obciążania jest znacznie większa. Obserwowane różnice wynikają z różnych warunków nukleacji i rozwoju mechanizmów odkształcenia, generacji i wymiany ciepła z otoczeniem oraz dyssypacji energii w strukturze materiału [Muracciole *et al.*, 2008; Samaca *et al.*, 2013].

Podczas pierwszego cyklu obciążania przy tej prędkości odkształcania temperatura próbki spada do $-1,4^{\circ}\text{C}$, następnie wzrasta do -1°C (rys. 5.25 a) ze względu na rozpoczęcie nieodwracalnej deformacji związanej z mechanizmami dyssypacyjnymi oraz wymianę ciepła z otoczeniem, a podczas odciążania wzrasta o kolejne $0,5^{\circ}\text{C}$ do poziomu $-0,5^{\circ}\text{C}$ (rys. 5.25 a, 5.25 b). W kolejnych cyklach temperatura próbki stopniowo wzrasta, natomiast nadal pozostaje poniżej początkowego poziomu (rys. 5.25 b). Dla tak wysokiej prędkości warunki doświadczenia są zbliżone do adiabatycznych, co ma znaczący wpływ na termomechaniczne zachowanie polimeru w kolejnych cyklach [Muracciole *et al.*, 2008; Samaca *et al.*, 2013]. Z kolei nieznaczny, ale systematyczny wzrost temperatury próbki, zarejestrowany po pięciu skończonych cyklach obciążania-odciążania, odzwierciedla egzotermiczny charakter procesów bezwładnościowych (inercyjnych) w strukturze polimeru.

Porównanie wyników pokazanych na rys. 5.23 a - 5.25 a, a mianowicie zależności zmian naprężenia (a) i temperatury (b) od odkształcenia, otrzymanych podczas obciążania cyklicznego przeprowadzanego z różnymi prędkościami odkształcania, przedstawiono na rys. 5.26.



Rys. 5.26. a) Naprężenie σ oraz b) zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ε otrzymane podczas 5 cykli rozciągania z prędkościami 10^0s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} i 10^{-2}s^{-1}

Przedstawione wyniki kolejny raz potwierdzają, że PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ jest bardzo wrażliwy na prędkość odkształcania. Dla wyższych prędkości otrzymano większe wartości naprężenia, jak również zmiany temperatury próbki, ponieważ wtedy proces odkształcania przebiega bardziej dynamicznie, warunki wymiany ciepła są inne, a próbka nie wraca do swojego początkowego stanu termodynamicznego. Dla wyższej prędkości w pierwszym cyklu obciążania obserwuje się również bardziej intensywny efekt osłabienia (spadek naprężenia).

W początkowym etapie obciążania dla wszystkich zastosowanych prędkości odkształcania zaobserwowano obniżenie temperatury próbki. Przy wyższych wartościach odkształcania temperatura zaczyna wzrastać z powodu inicjacji i rozwoju dyssypacyjnych mechanizmów odkształcania, przede wszystkim prostowania się łańcuchów polimerowych. Podczas odciążania temperatura próbki również wzrasta ze względu na dodatni efekt termosprężysty, wymianę ciepła i procesy relaksacyjne. We wszystkich doświadczeniach temperatura próbki w kolejnych cyklach obciążenia stopniowo wzrasta. Przy wyższych prędkościach odkształcania temperatura i przyłożone obciążenie nie wracały do wartości początkowych.

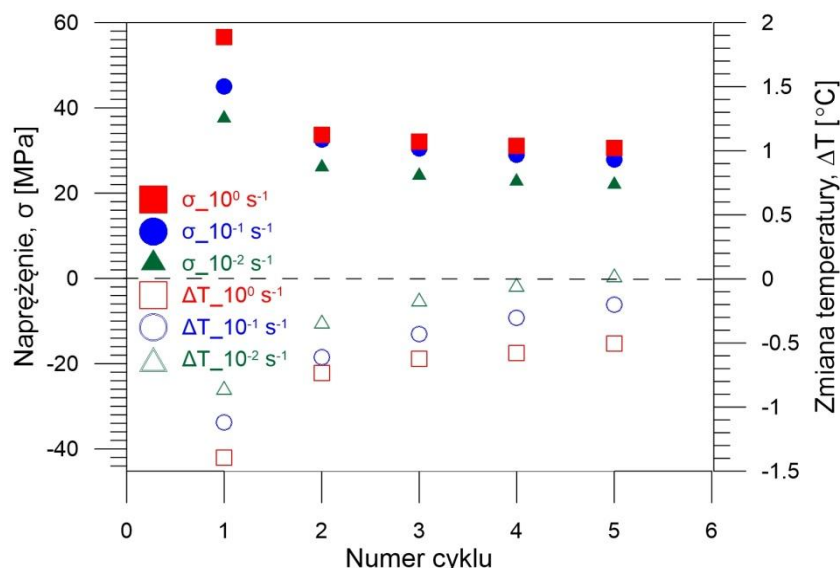
Podczas obciążenia cyklicznego, niezależnie od zastosowanej prędkości odkształcania, pomiędzy pierwszym i drugim cyklem wartości naprężenia i towarzyszącej obciążeniu zmiany temperatury próbki znacząco się różnią. Natomiast w kolejnych cyklach zaobserwowano podobne profile i łagodny spadek wartości. Największą rozbieżność pomiędzy pierwszym i drugim cyklem obciążania zauważono przy najwyższej zastosowanej prędkości (10^0s^{-1}), kiedy warunki doświadczenia są zbliżone do adiabatycznych.

Wyniki cyklicznego obciążenia próbek, przedstawione na rys. 5.23 - 5.26, podsumowano w tabeli 5.12. Granice odwracalnego odkształcenia PU-SMP zostały wyznaczone na podstawie wartości maksymalnych spadków temperatury i wynoszą odpowiednio 37,7 MPa dla prędkości odkształcania 10^{-2}s^{-1} , 45,0 MPa dla 10^{-1}s^{-1} i 56,7 MPa dla 10^0s^{-1} .

Tabela 5.12. Wartości maksymalnych spadków temperatury próbki oraz granicy odwracalnego odkształcenia oszacowane dla 5 cykli obciążenia-odciążenia z trzema prędkościami rozciągania

	Prędkość odkształcenia		
	10^{-2}s^{-1}	10^{-1}s^{-1}	10^0s^{-1}
	Cykl 1		
ΔT_{min} [°C]	-0,85	-1,12	-1,40
σ [MPa]	37,66	44,98	56,66
	Cykl 2		
ΔT_{min} [°C]	-0,33	-0,61	-0,73
σ [MPa]	26,10	32,55	33,68
	Cykl 3		
ΔT_{min} [°C]	-0,16	-0,43	-0,62
σ [MPa]	24,13	30,45	32,10
	Cykl 4		
ΔT_{min} [°C]	-0,04	-0,31	-0,58
σ [MPa]	22,83	29,02	32,52
	Cykl 5		
ΔT_{min} [°C]	0,03	-0,20	-0,51
σ [MPa]	22,10	27,91	30,61

Wartości maksymalnych spadków temperatury próbki ΔT oraz odpowiadające im oszacowane wartości naprężenia σ dla PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ poddanego 5 cyklom obciążania-odciążania z trzema prędkościami odkształcania 10^0s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} i 10^{-2}s^{-1} przedstawiono na rys. 5.27.



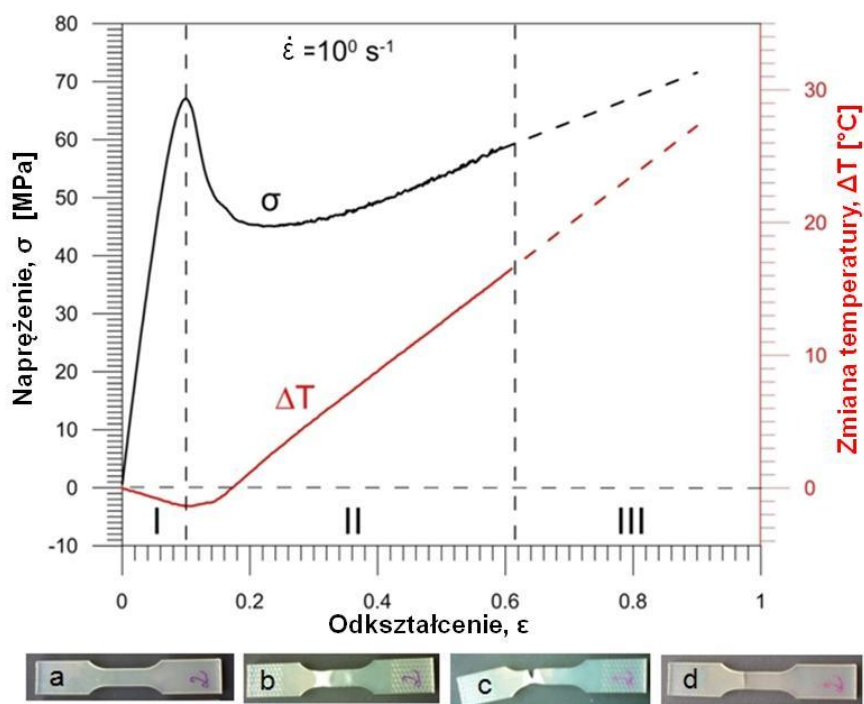
Rys. 5.27. Wartości maksymalnych spadków temperatury próbki ΔT oraz odpowiadające im oszacowane wartości naprężenia σ dla PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ wyznaczone dla 5 cykli obciążania-odciążania z trzema prędkościami odkształcania 10^0s^{-1} , 10^{-1}s^{-1} i 10^{-2}s^{-1}

Wyniki potwierdzają, że granica odwracalnego odkształcenia PU-SMP zależy od prędkości odkształcania. Im wyższa prędkość odkształcania, tym wyższe wartości granicy odwracalnego odkształcenia. Ponadto, niezależnie od prędkości odkształcania, wartości naprężenia i temperatury spadają w kolejnych cyklach obciążania.

5.2.5. Zbadanie efektów nukleacji i rozwoju lokalizacji odkształcenia plastycznego PU-SMP $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ prowadzącego do powstawania szyjki i zniszczenia próbki

W celu zbadania inicjacji i rozwoju lokalizacji odkształcenia próbki poliuretanu z pamięcią kształtu MM4520 o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ (sztywny w temperaturze pokojowej) poddano rozciąganiu na maszynie wytrzymałościowej MTS 858 w stosunkowo dużym zakresie odkształcenia, m.in. do zniszczenia próbki. Badania przeprowadzono w warunkach pokojowych, w temperaturze około 22°C , przy wilgotności powietrza $\approx 50\%$, z różnymi prędkościami odkształcania: 10^{-3}s^{-1} , 10^{-2}s^{-1} i 10^0s^{-1} .

Naprężenie σ i zmianę temperatury ΔT próbki tego polimeru w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania z prędkością odkształcania 10^0s^{-1} do zerwania przedstawiono na rys. 5.28. Poniżej zamieszczono zdjęcia próbki, ilustrujące kolejne etapy procesu jej odkształcania [Staszczak *et al.*, 2016a].

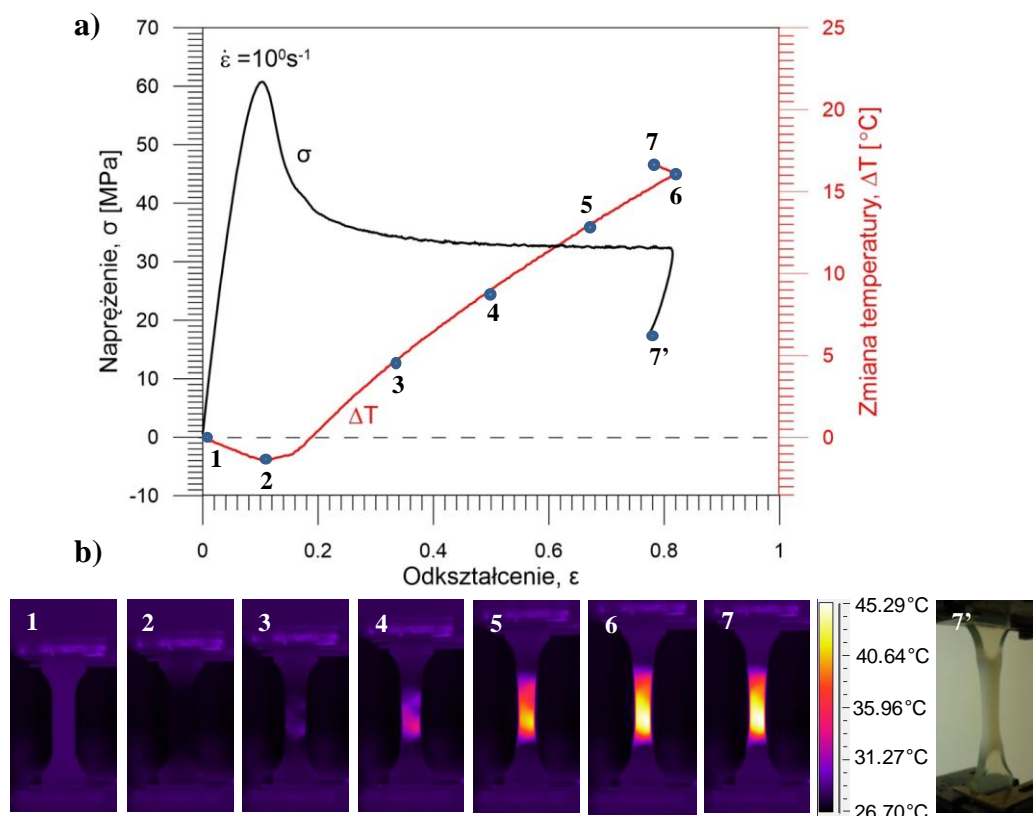


Rys. 5.28. Naprężenie σ i zmiana temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania do zerwania z prędkością 10^0 s^{-1} . Poniżej przedstawiono zdjęcia próbki na kolejnych etapach odkształcenia: (a) sprężysty; (b) plastyczny, m.in. lokalizacja odkształcenia; (c) pęknięcie - próbka po zdjęciu z uchwytów maszyny wytrzymałościowej; (d) próbka po wygrzaniu w $T_g + 20^\circ\text{C}$ przez 30 min

Można wyszczególnić trzy etapy procesu odkształcenia. Pierwszy etap odkształceń odwracalnych (I) jest opisany poprzez teorię sprężystości. Wartości odkształcenia są małe, a kształt próbki prawie się nie zmienia, jak pokazano na fotografii 5.28 a. Obserwuje się spadek temperatury próbki, związany z efektem termosprężystym około $-1,4^\circ\text{C}$. Drugi etap (II) związany jest z nieodwracalnymi mechanizmami odkształcania o charakterze dyssypacyjnym i towarzyszy mu wzrost temperatury próbki [Pieczyska *et al.*, 2015a, 2016a]. Na tym etapie odkształcania obserwuje się rozwój lokalizacji (fotografia 5.28 b). Etap trzeci (III) jest etapem zniszczenia; mianowicie następuje zrywanie łańcuchów polimerowych, prowadzące do zerwania próbki (fotografia 5.28 c). Ten etap charakteryzuje się silnym wzrostem temperatury próbki, szczególnie lokalnie w obszarze zerwania [Pawlak *et al.*, 2013]. Podczas tego programu rozciągania próbka PU-SMP pękła, następnie została wyjęta z uchwytów maszyny wytrzymałościowej (rys. 5.28 c) i wygrzana w temperaturze $T_g + 20^\circ\text{C}$ przez 30 min. W wyniku tego wygrzewania próbka odzyskała swój kształt początkowy w związku z właściwościami pamięci kształtu, jednak pęknięcie jest nadal widoczne (fotografia 5.28 d).

Zależności naprężenia σ i zmiany temperatury ΔT próbki tego polimeru w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania z prędkością odkształcania 10^0 s^{-1} w zakresie

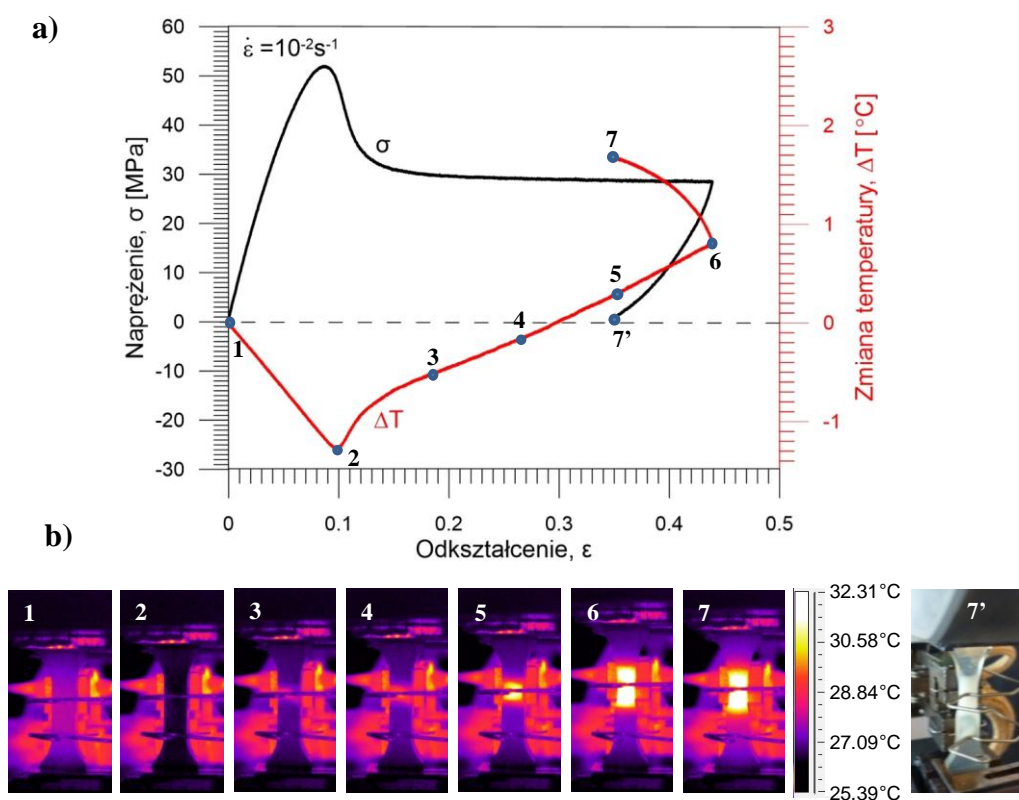
odkształcenia 0.81 przedstawiono na rys. 5.29. Umieszczone poniżej termogramy 1-6 przedstawiają rozkłady temperatury na powierzchni próbki dla kolejnych etapów procesu odkształcania: termogram 1 pokazuje próbkę przed jej obciążaniem, 2 - spadek temperatury w wyniku efektu termosprężystego, 3-6 - nukleację i ewolucję lokalizacji odkształcenia, 7 - termiczny obraz po odciążeniu próbki [Pieczyska *et al.*, 2016a].



Rys. 5.29. a) Naprężenie σ i zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania z prędkością odkształcania 10^0s^{-1} ; b) termogramy pokazujące kolejne etapy procesu odkształcania: 1 - przed obciążeniem, 2-6 - w trakcie procesu obciążania, 7 - podczas odciążania; zdjęcie 7' przedstawia etap odciążania

Jak widać na rys. 5.29, po osiągnięciu wartości naprężenia około 61 MPa, odpowiadającej spadkowi temperatury próbki około $-1,4^\circ\text{C}$, naprężenie maleje (w wyniku nukleacji lokalizacji odkształcenia). Etapowi rozwoju lokalizacji towarzyszy znaczący wzrost temperatury próbki (do $\approx 16^\circ\text{C}$). Wzrost temperatury próbki jest odzwierciedleniem dyssypacyjnych mechanizmów odkształcania (termogramy 3-6). Podczas odciążania (od 33 MPa do 18 MPa) lokalizacja na próbce jest nadal zauważalna (rys. 5.29, zdjęcie 7'), a temperatura próbki wzrasta o $0,8^\circ\text{C}$. Wzrost temperatury wynika z superpozycji dodatkich efektów termosprężystych, podobnych do tych, które występują podczas ściskania [Pieczyska, 1999], jak również z egzotermicznych procesów relaksacji tego poliuretanu, zachodzących podczas odciążania (termogram 7) [Pieczyska *et al.*, 2016a].

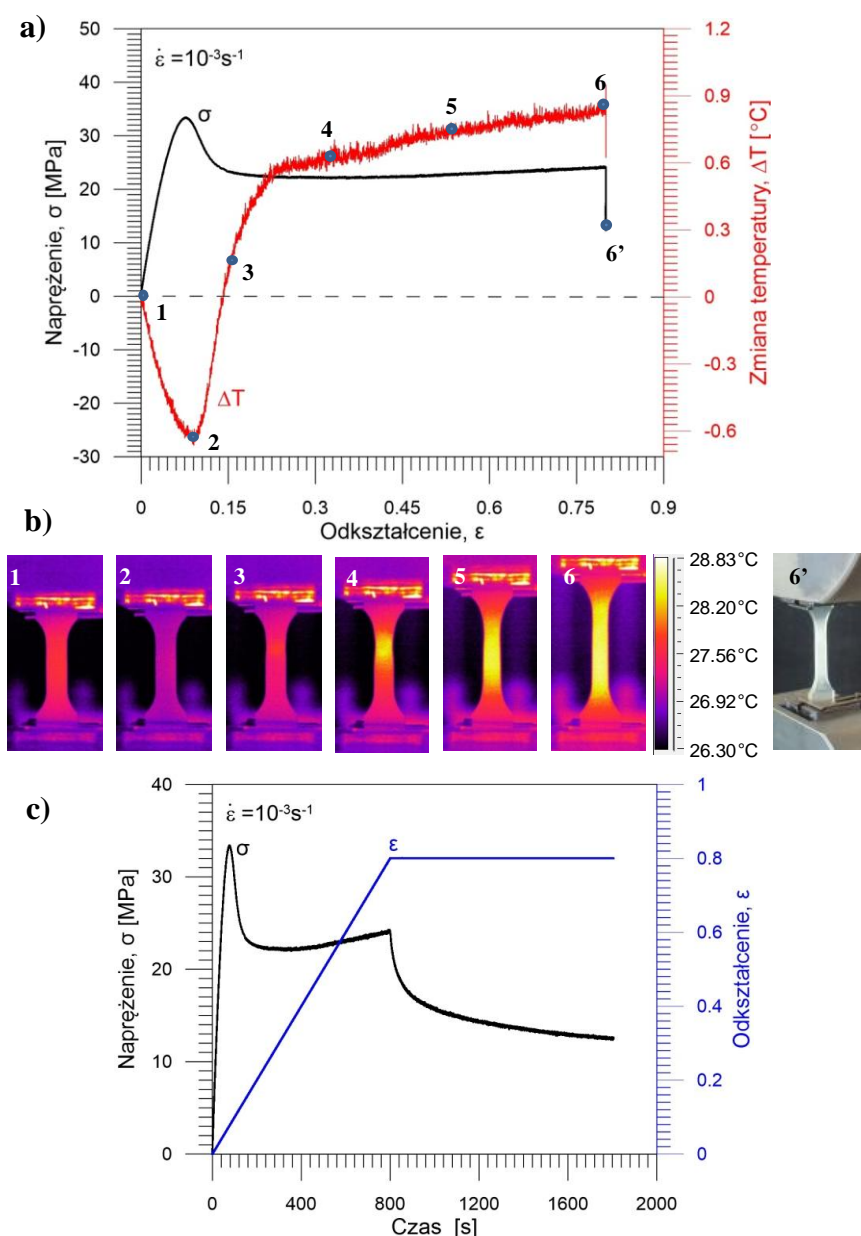
Zależności naprężenia σ oraz towarzyszącej obciążeniu zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ε otrzymane podczas rozciągania z prędkością 10^{-2}s^{-1} w zakresie 0.44 przedstawiono na rys. 5.30. Odkształcenie mierzono za pomocą ekstensometru, co mogło w pewnym stopniu wpływać na rejestrację danych temperaturowych kamerą badań w podczerwieni. Termogramy poniżej wykresu przedstawiają rozkłady temperatury na powierzchni próbki w kolejnych etapach procesu rozciągania, a mianowicie: 1 - przed obciążeniem, 2 - rejestracja efektu termosprężystego, 3 - 6 - podczas obciążania, 7 - po odciążeniu. Dodatkowo pokazano zdjęcie 7' otrzymane tuż po odciążeniu próbki.



Rys. 5.30. a) Naprężenie σ oraz zmiany temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ε otrzymane podczas rozciągania z prędkością odkształcania 10^{-2}s^{-1} ; b) termogramy pokazujące kolejne etapy procesu odkształcania: 1 - przed obciążeniem, 2-6 - w trakcie procesu obciążania, termogram 7 oraz zdjęcie 7' - podczas odciążania

Po osiągnięciu wartości naprężenia 52 MPa, która odpowiada maksymalnej wartości spadku temperatury próbki $-1,27^\circ\text{C}$, naprężenie maleje w wyniku inicjacji i rozwoju lokalizacji odkształcenia (rys. 5.32). Towarzyszy temu wzrost temperatury próbki do $0,8^\circ\text{C}$. W procesie odciążania od 28 MPa do 0,5 MPa obserwuje się dodatkowy wzrost temperatury próbki do $0,9^\circ\text{C}$, w wyniku czego temperatura próbki wynosi $1,7^\circ\text{C}$. Jak wspomniano powyżej, jest to spowodowane superpozycją pozytywnego efektu termosprężystego podczas odciążania [Pieczyńska, 1999] i egzotermicznych procesów relaksacji PU-SMP (termogram 7) [Pieczyńska *et al.*, 2016a].

Zależności naprężenia σ oraz zmiany temperatury próbki ΔT od odkształcenia ε otrzymane podczas rozciągania z prędkością odkształcania 10^{-3}s^{-1} w zakresie 0.80 przedstawiono na rysunku 5.31 a, termogramy 1-6 pokazujące obraz termiczny próbki w kolejnych etapach procesu odkształcania - na rys. 5.31 b. Pomiar przeprowadzono bez ekstensometru. W przypadku tego pomiaru po obciążeniu próbki była ponadto zarejestrowana relaksacja naprężenia przy utrzymywaniu stałego odkształcenia. W związku z tym przedstawiono dodatkowy wykres - zależność naprężenia σ oraz odkształcenia ε od czasu na rys. 5.31 c. Po zatrzymaniu odkształcenia naprężenie próbki spada asymptotycznie.



Rys. 5.31. a) Naprężenie σ oraz zmiana temperatury ΔT próbki PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w funkcji odkształcenia ε uzyskane podczas rozciągania z prędkością odkształcania 10^{-3}s^{-1} ; b) termogramy pokazujące kolejne etapy procesu odkształcania w podczerwieni: 1 - przed obciążeniem, 2-6 - w trakcie procesu obciążania; zdjęcie 6' przedstawia etap odciążania; c) naprężenie σ oraz odkształcenie ε w funkcji czasu

Stosując szybką i czułą kamerę termowizyjną stwierdzono, że nukleacja lokalizacji odkształcenia inicjuje się w tym przypadku poza granicą odwracalnego odkształcenia w górnej części próbki (termogramy 3, 4). Dla tej prędkości, lokalizacja łagodnie rozwija się dalej przy większych odkształceniach, prowadząc do przewężenia i powstania szyjki (termogram 6 i zdjęcie 6').

5.3. Podsumowanie

Potwierdzono, że obydwie poliuretany z pamięcią kształtu o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ oraz o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ są bardzo wrażliwe na prędkość odkształcania. Im wyższa prędkość odkształcania, tym otrzymane zmiany naprężenia i temperatury są wyższe. Efekt ten zaobserwowano również w kolejnych cyklach odkształcania. Proces odkształcania zachodzi bardziej dynamicznie dla wyższych prędkości, a warunki pomiaru zbliżają się do adiabatycznych. Otrzymane wyniki ponadto podkreślają, znaczący wpływ sprzężeń termomechanicznych na zachowanie mechaniczne tych materiałów.

6. Analiza energetyczna polimeru z pamięcią kształtu PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w procesie rozciągania

W ramach pracy przeprowadzono bilans energetyczny poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP MM2520 o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w procesie rozciągania. Celem było oszacowanie ilości pracy mechanicznej niezbędnej do odkształcenia, ilość energii dyssypowanej oraz energii zmagazynowanej, tj. ukrytej w elementach zmienionej struktury tego polimeru. Analiza energetyczna może dostarczyć dodatkowych informacji o charakterze oraz mechanizmach procesu odkształcania i niszczenia materiału.

6.1. Wprowadzenie

Podczas deformacji część energii mechanicznej zamienia się na ciepło, zaś pozostała część pozostaje w jej strukturze jako energia zmagazynowana E_s (ang. *stored energy*, *latent energy*).

Energię zmagazynowaną w procesie odkształcania można wyznaczyć jako różnicę pomiędzy pracą odkształcenia plastycznego a energią rozproszoną w postaci ciepła [Taylor, Quinney, 1934; Bever *et al.*, 1973]. W przypadku polimerów należy mieć świadomość, że ich zachowaniem sterują przede wszystkim prawa entropii, przy zachowaniu praw energii.

Pierwsza praca w tematyce badań energii zmagazynowanej ukazała się w 1925 r. i dotyczyła metali [Farren, Taylor, 1925]. W 1934 r. Taylor i Quinney przeprowadzili badania, w których wykazali, że część energii dostarczanej do próbki metalu magazynuje się w defektach jego struktury. Autorzy wprowadzili również pojęcie energii zmagazynowanej [Taylor, Quinney, 1934]. Przegląd kolejnych opublikowanych prac w tematyce badań energii w procesie odkształcania został opracowany w latach 70-tych [Bever *et al.*, 1973]. W pracach tych ciepło wyznaczano za pomocą kalorymetru, w którym umieszczano próbkę badanego materiału natychmiast po zakończeniu procesu odkształcania [Taylor, Quinney, 1934]. Inne podejście polegało na tym, że próbkę odkształcano wewnątrz kalorymetru [Williams, 1963; Wolfenden, 1967, 1969; Ronnpagel, Schwink, 1978]. Stosowana metodyka odkształcania próbki w kalorymetrze była bardzo skomplikowana, a wyznaczona wartość ciepła musiała być korygowana o jego straty wynikające z efektów przewodnictwa cieplnego, konwekcji i promieniowania. W dodatku wpływ tych efektów był różny w zależności od stosowanych rozwiązań technicznych. Znaczny postęp osiągnięto w 1989 roku, kiedy A. Chrysochoos i G. Martin skonstruowali mikrokalorymetr o stosunkowo małej bezwładności cieplnej. Zakładano go bezpośrednio na próbkę obciążaną w maszynie wytrzymałościowej, co pozwalało na

analizę bilansu energii bez przerywania procesu odkształcania. Wadą tego rozwiązania było z kolei skomplikowane skalowanie układu [Chrysochoos, Martin, 1989a].

W latach 90-tych ubiegłego wieku w IPPT PAN opracowano tzw. metodę dynamicznego pomiaru energii zmagazynowanej w procesie rozciągania metalu. Zmiany temperatury próbki odkształcanej na maszynie wytrzymałościowej wyznaczano za pomocą kamery termowizyjnej. Straty ciepła szacowano również za pomocą kamery termowizyjnej podczas dodatkowo przeprowadzanego eksperymentu, polegającego na nagrzewaniu próbki prądem elektrycznym w taki sposób, aby uzyskać zależność przyrostu temperatury próbki w czasie podobną do uzyskanej podczas jej obciążania. Wymagało to przeprowadzenia całej serii prób nagrzewania próbki z różnymi parametrami prądu elektrycznego i odpowiedniego porównania fragmentów przebiegów charakterystyk w czasie, ale umożliwiała ilościowe oszacowanie strat ciepła na podstawie znanych parametrów prądu. Opublikowano prace przedstawiające wyniki oszacowanej energii zmagazynowanej i dyssypowanej dla różnych rodzajów stali austenitycznej, również o modyfikowanym stanie powierzchni i różnej strukturze, ponadto dla tytanu i jego stopów [Gadaj *et al.*, 1981, 1982; Gadaj, 1991; Oliferuk *et al.*, 1985; Oliferuk, 1997; Pieczyska, 1998b; Pieczyska *et al.*, 2005; Maj, 2007].

W kolejnych latach opracowano w różnych ośrodkach naukowych na świecie różne modyfikacje wyznaczania energii zmagazynowanej w procesie deformacji metali i stopów na maszynie wytrzymałościowej przy wykorzystaniu kamery badań w podczerwieni [Chrysochoos *et al.*, 1989b; Louche H., Tabourot L., 2004; Oliferuk, Maj, 2009; Dumoulin *et al.*, 2010].

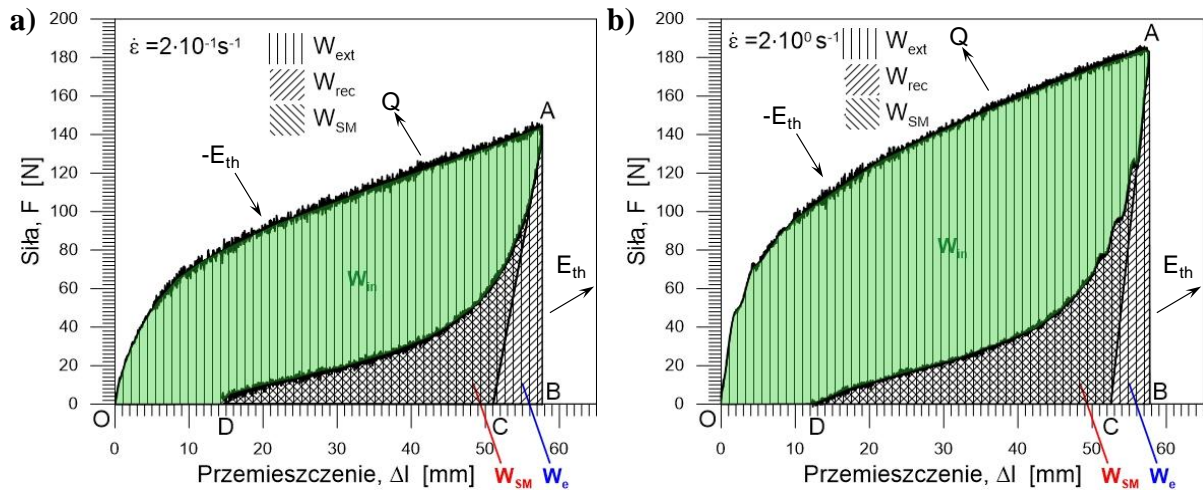
Natomiast w tematyce wyznaczania bilansu energii w polimerach literatura nadal jest uboga, chociaż można znaleźć kilka prac poświęconych temu zagadnieniu. Adams i Farris w 1988 roku przeprowadzili badania energii zmagazynowanej poliwęglanu w procesie odkształcania w kalorymetrze izotermicznym, który umożliwiał oszacowanie pracy odkształcania i wydzielanego ciepła. Badania wykazały, że energia dyssypowana w postaci ciepła wynosi około 50%-80% pracy odkształcania, natomiast pozostała część magazynuje się w materiale. Stwierdzono ponadto, że oszacowana ilość energii zmagazynowanej dla tego polimeru zależy od prędkości odkształcania w przypadku procesu prowadzonego w 20°C, natomiast prawie nie zależy od temperatury w zakresie wyższych temperatur 20°C - 65°C [Adams, Farris, 1988]. Autorzy przeprowadzili także badania energii w procesie jednoosiowego rozciągania innych amorficznych polimerów: polimetylmetakrylatu i polisulfonu. Wykazali, że część pracy zużytej na odkształcenie magazynuje się w materiale próbki [Adams, Farris, 1989]. Badania pracy mechanicznej zużytej na odkształcenie

materiału, ciepła dyssypowanego oraz zmiany energii wewnętrznej przeprowadzono również w procesie ściskania amorficznych polimerów, m.in. poliwęglanu i polistyrenu. Pomiar realizowano w kalorymetrze izotermicznym. Stwierdzono, że 45% - 85% pracy mechanicznej, wydatkowanej na odkształcenie, magazynuje się w strukturze tych polimerów [Salamatina *et al.*, 1992]. Z kolei sposób przeprowadzenia lokalnego bilansu energetycznego dla poliamidu 11 zaproponowano w pracy [Muracciole *et al.*, 2008]. Autorzy zastosowali kompleksowe podejście eksperymentalne, łącząc metodykę cyfrowej korelacji obrazów oraz termografii w podczerwieni. Zaprezentowali ponadto termiczne efekty towarzyszące tworzeniu się przewężenia, tzw. szyjki w materiale. Pokazali, jak źródła ciepła wiążą się z wewnętrzną dyssypacją energii i mechanizmami sprzężeń termomechanicznych.

Jak wynika z przeprowadzonego rozeznania literaturowego autorki niniejszej rozprawy, w żadnym ośrodku dotychczas nie prowadzono badań procesu magazynowania energii w polimerach z pamięcią kształtu. Zmotywowało to autorkę do podjęcia tego zagadnienia w zakresie pracy doktorskiej. Do wyznaczenia zmiany temperatury próbki polimeru zastosowano metodykę badań w podczerwieni, z wykorzystaniem szybkiej kamery termowizyjnej o wysokiej czułości.

6.2. Metodyka oszacowania energetycznego PU-SMP w procesie rozciągania

Metodykę szacowania energii w procesie rozciągania PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$, zastosowaną w niniejszej pracy, omówiono na podstawie charakterystyk mechanicznych otrzymanych dla tego polimeru i przedstawionych na rys. 6.1. Zależność siły obciążającej F od przemieszczenia tłoka maszyny wytrzymałościowej Δl dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ przedstawia rys. 6.1 a, natomiast dla prędkości $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$ - rys. 6.1 b. Strzałkami oznaczono elementy bilansu energetycznego próbki, tj. ciepła wymiany z otoczeniem Q oraz energii efektu termosprężystego E_{th} .



Rys. 6.1. Schemat metodyki przeprowadzenia oszacowania energii w procesie rozciągania PU-SMP MM2520 z prędkościami odkształcania: a) $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, b) $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$

Całkowita praca zużyta na odkształcenie materiału W_{ext} w zakresie od początku procesu do punktu oznaczonego na krzywej literą B , jest równa polu powierzchni pod krzywą OAB . Można ją podzielić na część zużyta na odkształcenia odwracalne W_{rec} (*recoverable*) (pole DAB) i nieodwracalne W_{in} (*inelastic*) (pole OAD). Wówczas W_{ext} może być określona jako:

$$W_{ext} = W_{rec} + W_{in} \quad (6.1)$$

W przypadku metali W_{in} oznacza pracę odkształcenia plastycznego, a dla polimerów określamy ją jako pracę wydatkowaną na odkształcenia nieodwracalne. W przypadku metali lub stopów, tj. materiałów sprężysto-plastycznych, pracę odkształcenia plastycznego można wyznaczyć dla dowolnego punktu procesu deformacji, bez odciążania próbki, przy założeniu, że właściwości sprężyste materiału w rozpatrywanym zakresie nie zależą od zmian jego mikrostruktury. Dla metali zależność obciążenie-przemieszczenie (naprężenie-odkształcenie) w zakresie sprężystym jest liniowa, a prosta odciążenia AC jest do niej równoległa. Praca zużyta na odkształcenie sprężyste równa się polu powierzchni pod krzywą CAB i oznaczono ją W_e (*elastic*) [Oliferuk, 1997; Maj, 2007].

Natomiast w przypadku polimeru z pamięcią kształtu SMP pracę zużyta na odkształcenia odwracalne W_{rec} można rozłożyć na pracę zużyta na odwracalne odkształcenie sprężyste (*elastic*) W_e oraz dodatkową pracę, zużyta na efekt pamięci kształtu W_{SM} (*shape memory*):

$$W_{rec} = W_e + W_{SM} \quad (6.2)$$

Jeśli tę odwracalną część energii odejmiemy od całkowitej pracy wydatkowanej na odkształcenie próbki, to otrzymamy pracę zużyta na odkształcenia nieodwracalne W_{in} - na rys.

6.1 oznaczamy przez pole OAD , która obejmuje ciepło dyssypowane w procesie obciążania W_d (ang. *dissipated*) oraz energię zmagazynowaną w materiale E_s (ang. *stored*):

$$W_{in} = W_d + E_s . \quad (6.3)$$

Wartość ciepła dyssypowanego W_d powinna uwzględniać straty ciepłne podczas procesu odkształcania, wynikające z (i) przewodnictwa cieplnego (W_{ind}), (ii) konwekcji (W_{conv}) oraz (iii) promieniowania (W_{rad}), czyli:

$$W_d = Q + W_{ind} + W_{conv} + W_{rad} . \quad (6.4)$$

W tej analizie zaniedbujemy straty ciepła wynikające z przewodnictwa do uchwytów maszyny wytrzymałościowej, które w przypadku polimerów nie są tak znaczące, jak dla metali. Zaniedbujemy również straty ciepłne związane z konwekcją i promieniowaniem. Zwłaszcza, że analizujemy proces przeprowadzony z wysoką prędkością odkształcania, czyli w warunkach zbliżonych do adiabatycznych. Przy takim uproszczeniu ciepło dyssypowane W_d oznaczamy jako Q , a jego wartość obliczamy na podstawie wzoru:

$$Q = c_v \cdot \Delta T , \quad (6.5)$$

gdzie:

ΔT - przyrost temperatury próbki wyznaczany w sposób bezstykowy za pomocą kamery termowizyjnej,

c_v - wartość ciepła właściwego materiału.

W zakresie rozprawy wyznaczono ponadto wartości ciepła właściwego badanych polimerów z pamięcią kształtu w zależności od temperatury (patrz podrozdział 2.3).

Zakładając, że proces jest adiabatyczny, w bilansie energetycznym uwzględniony został dodatkowy składnik E_{th} , równy energii, związanej ze spadkiem temperatury, czyli efektem termosprężystym, który towarzyszy sprężystemu obciążaniu i odciążaniu materiału. Efekt ten omówiono w podrozdziale 5.1. Energia efektu termosprężystego równa się:

$$E_{th} = - \frac{\alpha T_0 \Delta \sigma}{\rho} , \quad (6.6)$$

gdzie:

α – współczynnik rozszerzalności cieplnej,

T_0 – temperatura próbki w skali bezwzględnej,

$\Delta \sigma$ – zmiana naprężenia,

ρ – gęstość próbki.

Zatem, pracę wydatkowaną na odkształcenia nieodwracalne można wyrazić jako:

$$W_{in} = E_s + Q - E_{th} . \quad (6.7)$$

Z równań (6.1), (6.2) i (6.7) wynika, że całkowita energia zużyta na odkształcenie jest równa:

$$W_{ext} = E_s + Q - E_{th} + W_e + W_{SM}, \quad (6.8)$$

Natomiast energia zmagazynowana w procesie deformacji wynosi:

$$E_s = W_{ext} - W_{rec} + E_{th} - Q, \quad (6.9)$$

Przedstawione wielkości zostały wyznaczone na jednostkę masy roboczej części próbki.

6.3. Oszacowanie energetyczne w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w temperaturze pokojowej

Oszacowania energetyczne dla PU-SMP o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ przeprowadzono:

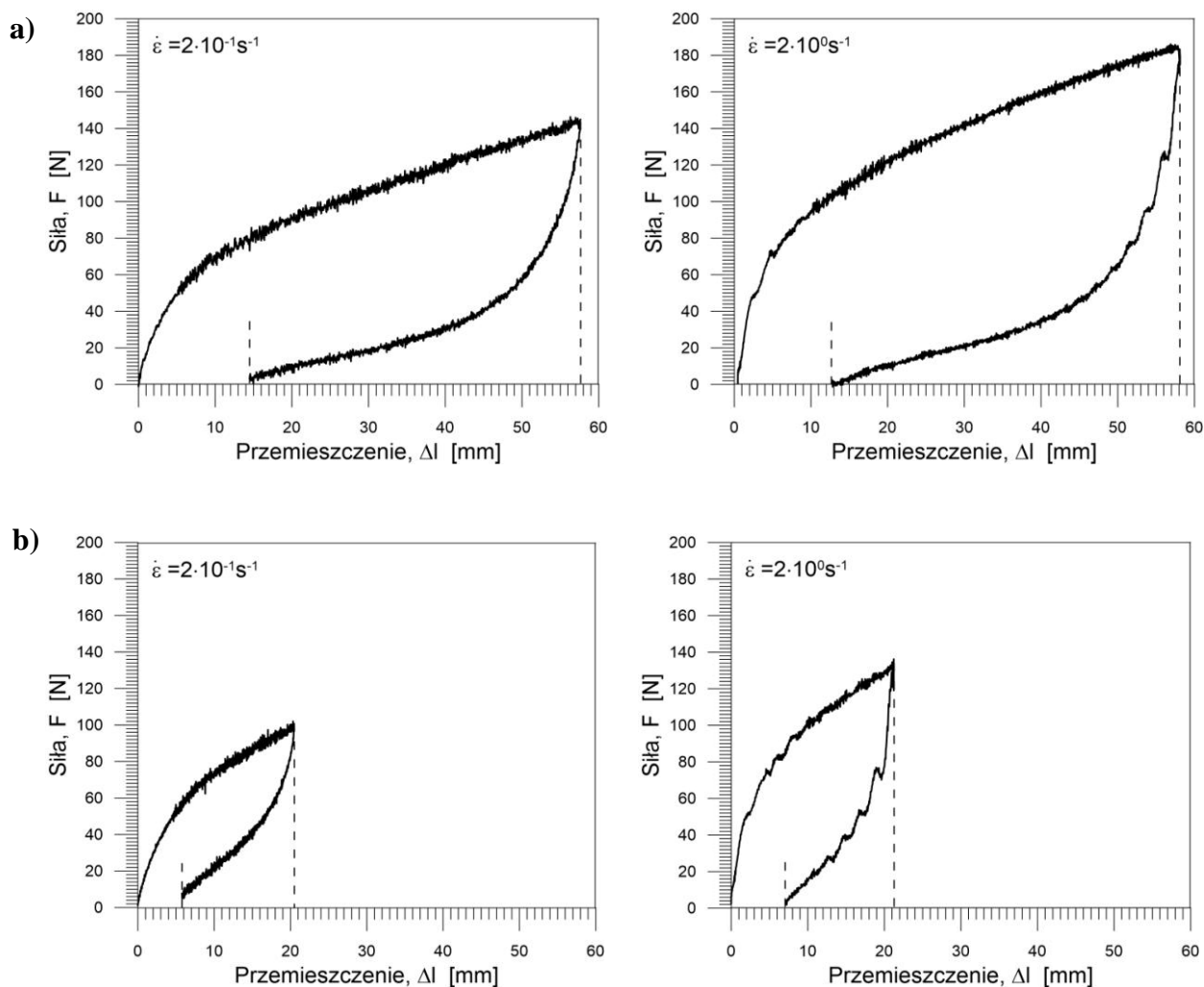
- dla procesu rozciągania w temperaturze pokojowej
- dla dwóch odpowiednio wysokich prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ (rys. 6.2-6.3), dla których warunki procesu można uznać za zbliżone do adiabatycznych
- dla dwóch zakresów odkształcania $\varepsilon = 0.6$ oraz $\varepsilon = 1.18$ (rys. 6.2-6.3), gdzie odkształcenie można było uznać jeszcze za jednorodne.

W obliczeniach wykorzystano wartości ciepła właściwego c_p otrzymane podczas dodatkowych badań w kalorymetrze przeprowadzonych po raz pierwszy dla tego typu polimeru (patrz podrozdział 2.3.1) oraz wyznaczonej gęstości ρ_0 . Wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej α została przyjęta na podstawie literatury dotyczącej podobnych materiałów [Qi *et al.*, 2008]. Wartości parametrów przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Wartości parametrów materiałowych stosowanych przy oszacowaniu energetycznym polimeru z pamięcią kształtu MM2520

Gęstość ρ_0	1,35 g/cm ³
Ciepło właściwe c_p (T = 23°C)	1,80 J/(g·K)
Ciepło właściwe c_p (T = 30°C)	1,82 J/(g·K)
Współczynnik rozszerzalności cieplnej α	$2,53 \cdot 10^{-4}$ 1/K [Qi <i>et al.</i> , 2008]

Proces rozciągania próbek PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ przeprowadzono z prędkościami $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$. Otrzymane zależności siły F od przemieszczenia tła maszyny wytrzymałościowej Δl w zakresie odkształcenia do 0.6 i 1.18 przedstawiono na rys. 6.2.



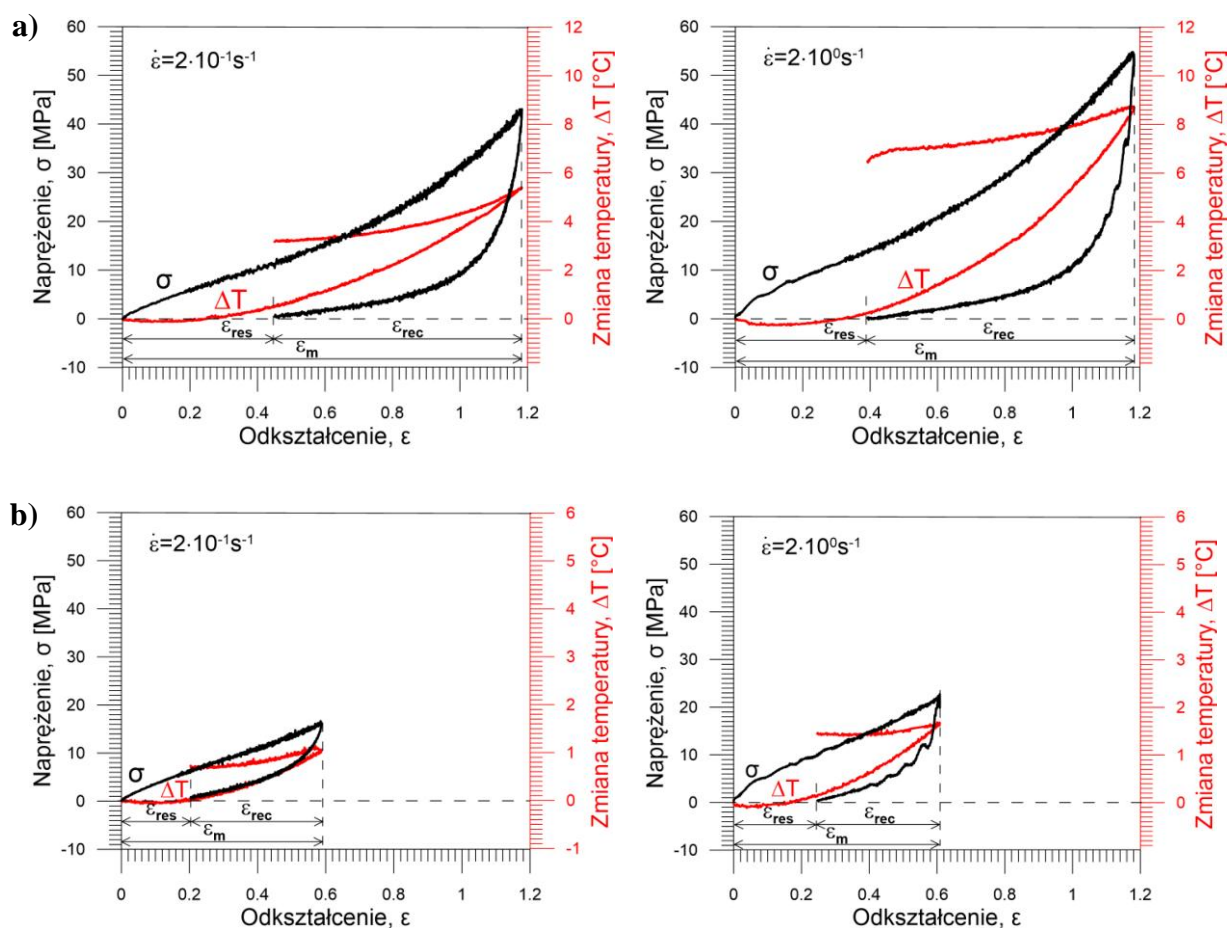
Rys. 6.2. Zależności siły F od przemieszczenia Δl otrzymane w procesie rozciągania PU-SMP MM2520 z prędkościami odkształcenia $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ (z lewej) i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ (z prawej) w zakresie odkształcenia: a) 1.18 oraz b) 0.6

Dla wyższej prędkości otrzymano zdecydowanie większe wartości siły zarówno dla mniejszego, jak również większego zakresu odkształcenia.

Natomiast wartości przemieszczenia po odciążeniu nie zmieniają się znacząco dla podobnego zakresu odkształcenia: są zbliżone dla obydwu prędkości.

Na kolejnym rysunku przedstawiono opracowane dla tego polimeru zależności naprężenia σ oraz związane z nimi zmiany temperatury ΔT od odkształcenia ϵ ; rys. 6.3.

W początkowym etapie odkształcania dla obydwu zakresów odkształcania i obydwu prędkości na wykresach zaobserwowano niewielki spadek temperatury próbki. Następnie, wraz ze wzrostem odkształcenia, zarówno poziom naprężenia, jak i temperatura próbki wzrastają.



Rys. 6.3. Zależności naprężenia σ oraz zmiany temperatury ΔT w funkcji odkształcenia ϵ otrzymane podczas rozciągania próbek PU-SMP MM2520 z prędkością $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ (z lewej) oraz $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ (z prawej) w zakresie odkształcania: a) 1.18 i b) 0.6

Im wyższa prędkość, tym zmiany naprężenia i temperatury próbek są wyższe, co potwierdza, że podczas odkształcania tego materiału zachodzą w nim procesy dyssypacyjne oraz działają silne sprzężenia termomechaniczne. Dla wysokich prędkości odkształcania procesy zachodzą bardziej dynamicznie.

Na rys. 6.3 zaznaczono wartości odkształcenia maksymalnego, do którego obciążano próbkę ε_m , odkształcenia odzyskanego podczas odciążenia ε_{rec} oraz odkształcenia nieodzyskanego podczas odciążenia ε_{res} , które przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Wartości odkształcenia maksymalnego ε_m , odkształcenia odzyskanego ε_{rec} i nieodzyskanego ε_{res} podczas odciążenia oraz obliczone stosunki tych wielkości

Prędkość odkształcania	ε_m	ε_{res}	ε_{rec}	$\varepsilon_{res} / \varepsilon_{rec}$	$\varepsilon_{rec} / \varepsilon_m$
$2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	1,18	0,45	0,73	0,61	0,62
$2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$	1,18	0,39	0,79	0,50	0,67
$2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	0,6	0,25	0,34	0,75	0,57
$2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$	0,6	0,30	0,31	0,95	0,51

Obliczono wartości stosunków $\varepsilon_{res}/\varepsilon_{rec}$ i $\varepsilon_{rec}/\varepsilon_m$ (tabela 6.2). Im niższa wartość $\varepsilon_{res}/\varepsilon_{rec}$ oraz im wyższa wartość $\varepsilon_{rec}/\varepsilon_m$, tym bardziej materiał wraca do kształtu początkowego. Najwyższe parametry otrzymano dla obciążenia w większym zakresie z prędkością $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$.

Na podstawie wykresów zamieszczonych na rys. 6.3 wyznaczono wartości maksymalnej zmiany temperatury ΔT_{max} , jak również maksymalnej wartości naprężenia $\Delta \sigma$ (dla maksymalnej wartości odkształcenia), które przedstawiono w tabeli 6.3. W tabeli również umieszczono wartość początkowej temperatury próbki T_0 , potrzebnej do oszacowania energetycznego procesu odkształcania polimeru.

Tabela 6.3. Wartości wyznaczonych parametrów stosowanych przy oszacowaniu energetycznym polimeru z pamięcią kształtu MM2520

Odkształcenie $\varepsilon = 0.6$		
Maksymalna zmiana temperatury ΔT_{max}	1,03804 K	1,6368 K
Maksymalna wartość naprężenia $\Delta \sigma$	14,64568 MPa	21,42659 MPa
Początkowa temperatura próbki T_0	295,45 K	295,35 K
Odkształcenie $\varepsilon = 1.18$		
Maksymalna zmiana temperatury ΔT_{max}	5,39656 K	8,70637 K
Maksymalna wartość naprężenia $\Delta \sigma$	43,046288 MPa	52,711381 MPa
Początkowa temperatura próbki T_0	294,35 K	294,15 K

Oszacowanie energetyczne dla PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ przeprowadzono, stosując wzory (6.1), (6.5) - (6.9), przedstawione w podrozdziale 6.2. Otrzymane wartości pracy całkowitej W_{ext} , pracy zużytej na odkształcenia odwracalne W_{rec} i nieodwracalne W_{in} , ciepła dyssypowanego Q , energii efektu termosprężystego E_{th} , energii zmagazynowanej w materiale E_s oraz obliczonych stosunków energii W_{rec}/W_{in} i W_{in}/W_{ext} dla zakresu odkształcenia 0.6 przedstawiono w tabeli 6.4, a dla zakresu 1.18 - w tabeli 6.5.

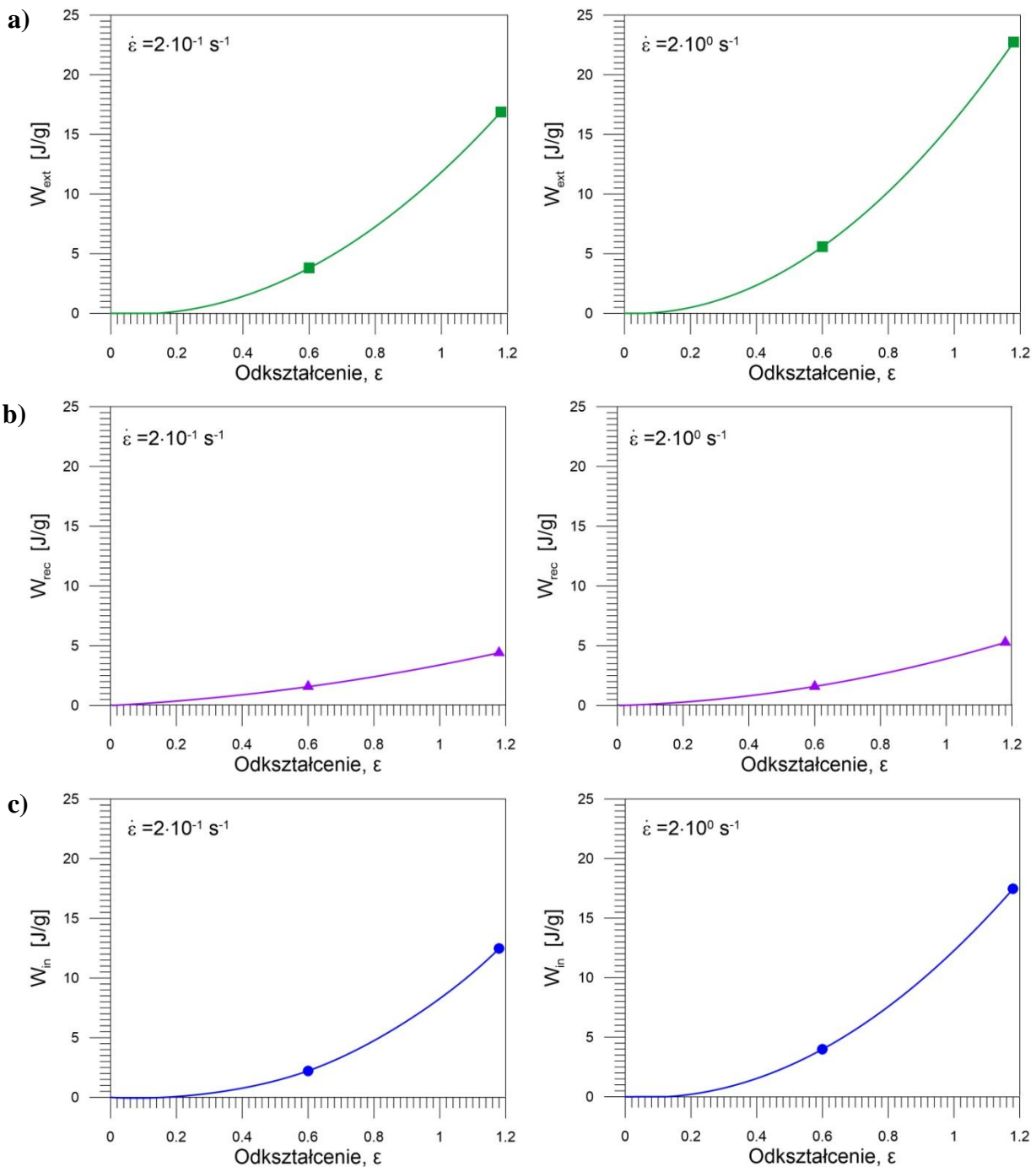
Tabela 6.4. Oszacowane wartości energii dla PU-SMP MM2520 $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w zakresie odkształcenia 0.6

	$2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$	$2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$
Odkształcenie $\varepsilon = 0.6$		
W_{ext} (z wykresu $F-\Delta l$)	5,1244 MJ/m ³ / 3,7959 J/g	7,5420 MJ/m ³ / 5,5867 J/g
W_{rec} (z wykresu $F-\Delta l$)	2,1242 MJ/m ³ / 1,573499 J/g	2,15016 MJ/m ³ / 1,5927 J/g
W_{in} (z wykresu $F-\Delta l$)	3,00018 MJ/m ³ / 2,2224 J/g	5,3919 MJ/m ³ / 3,9940 J/g
Q	1,8919 J/g	2,9832 J/g
E_{th}	-0,8109 J/g	-1,1860 J/g
E_s	-0,48051 J/g	-0,1752 J/g
W_{rec}/W_{in}	0,7102	0,3938
W_{in}/W_{ext}	0,5855	0,7149

Tabela 6.5. Oszacowane wartości energii dla PU-SMP MM2520 $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w zakresie odkształcenia 1.18

	$2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$	$2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$
Odkształcenie $\varepsilon=1.18$		
W_{ext} (z wykresu $F-\Delta l$)	22,7806 MJ/m ³ / 16,8746 J/g	30,6919 MJ/m ³ / 22,7347 J/g
W_{rec} (z wykresu $F-\Delta l$)	5,9524 MJ/m ³ / 4,4091 J/g	7,1230 MJ/m ³ / 5,2763 J/g
W_{in} (z wykresu $F-\Delta l$)	16,8283 MJ/m ³ / 12,4654 J/g	23,5689 MJ/m ³ / 17,4584 J/g
Q	9,7130 J/g	15,6701 J/g
E_{th}	-2,3746 J/g	-2,9058 J/g
E_s	0,3779 J/g	-1,1174 J/g
W_{rec}/W_{in}	0,3537	0,3018
W_{in}/W_{ext}	0,7387	0,7679

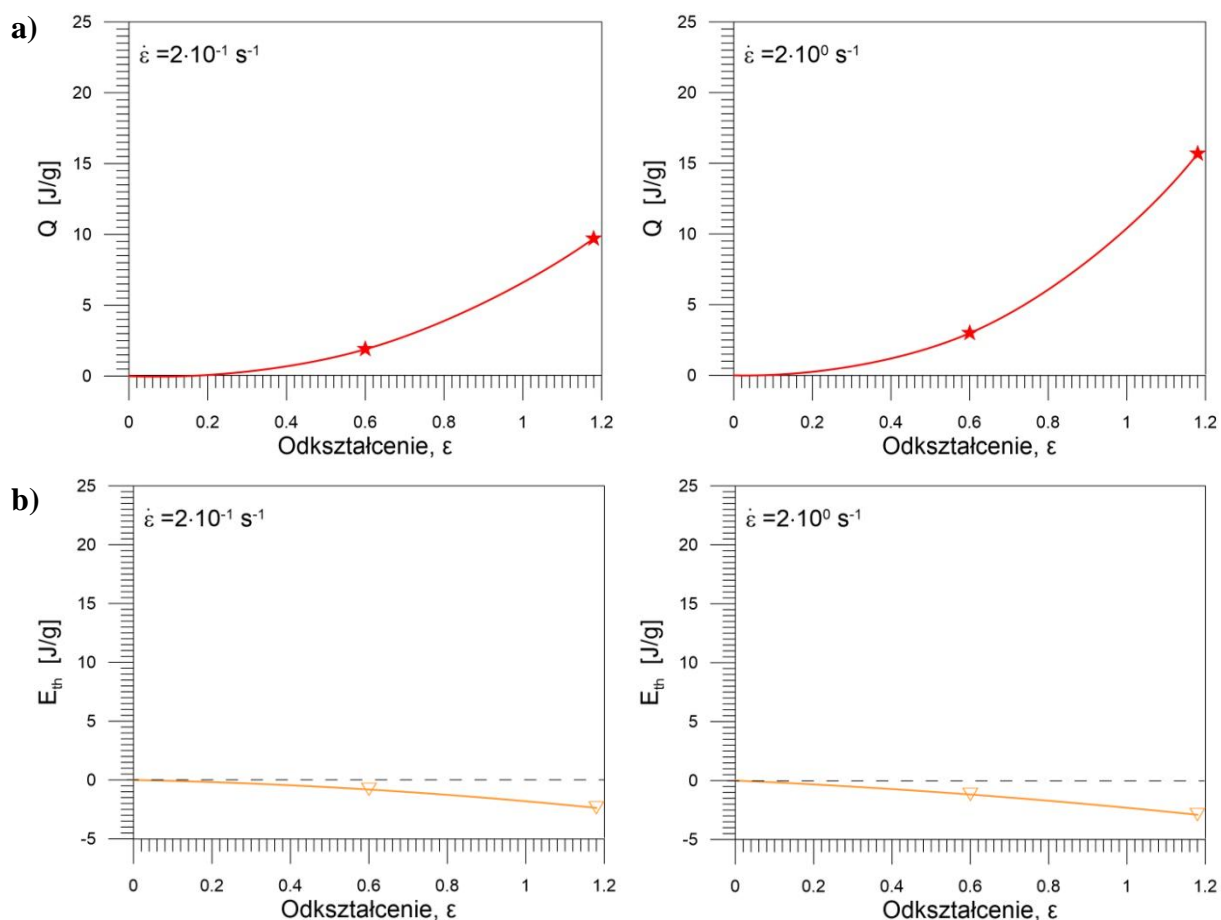
Zależności wyznaczonej pracy całkowitej W_{ext} i pracy zużytej na odkształcenia odwracalne W_{rec} oraz nieodwracalne W_{in} od odkształcenia dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ i $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ przedstawiono na rysunku 6.4.



Rys. 6.4. a) Zależności oszacowanej pracy całkowitej W_{ext} , b) pracy zużytej na odkształcenia odwracalne W_{rec} oraz c) pracy zużytej na odkształcenia nieodwracalne W_{in} od odkształcenia otrzymane dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ (z lewej) oraz $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$ (z prawej)

Jak wynika z rysunku 6.4, wartości pracy całkowitej, jak również pracy zużytej na odkształcenia nieodwracalne, zależą od prędkości odkształcania; dla wyższej prędkości są wyższe. Natomiast wartości pracy zużytej na odkształcenia odwracalne są zbliżone i można powiedzieć, że nie zależą od prędkości.

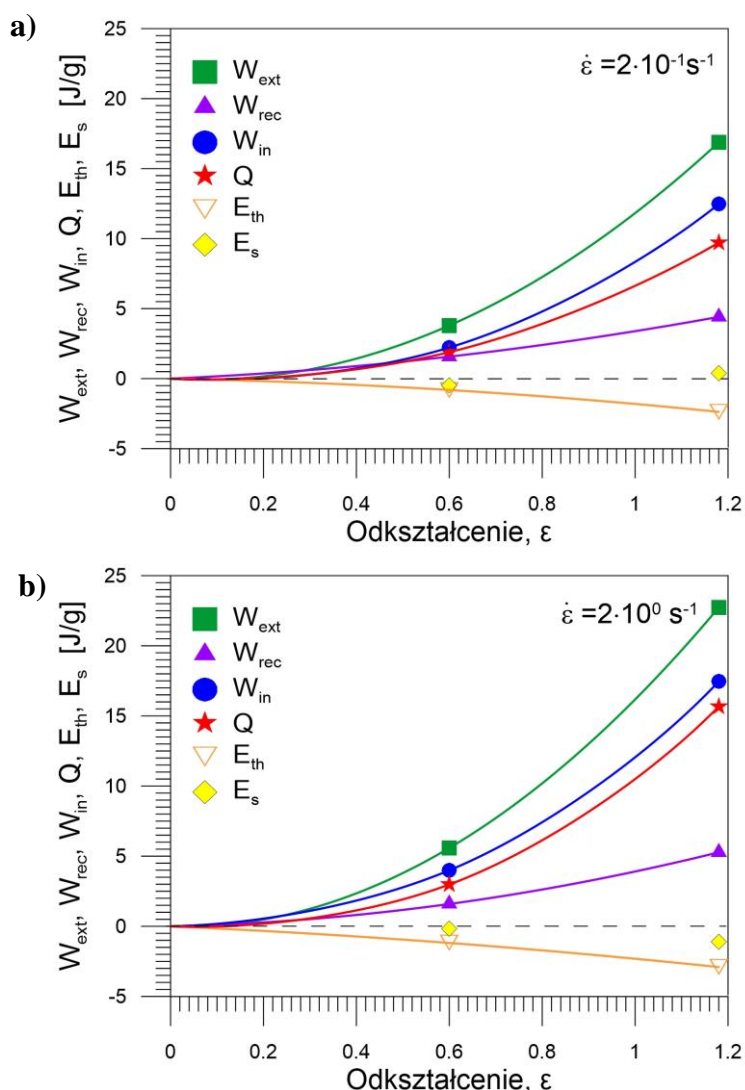
Zależności oszacowanego ciepła Q i energii efektu termosprężystego E_{th} od odkształcenia otrzymane dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ oraz $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ przedstawiono na rysunku 6.5.



Rys. 6.5. a) Zależności oszacowanej energii dyssypowanej w postaci ciepła Q oraz b) energii efektu termosprężystego E_{th} od odkształcenia otrzymane dla prędkości $2 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$ (z lewej) oraz $2 \cdot 10^0 \text{s}^{-1}$ (z prawej)

Wartości energii dyssypowanej (ciepła) są większe dla wyższej prędkości odkształcania, natomiast różnice w wartościach energii efektu termosprężystego są nieznaczne.

Porównanie zależności pracy i energii od odkształcenia dla dwóch prędkości, prezentowanych na rysunkach 6.4 i 6.5, pokazano na rysunku 6.6.

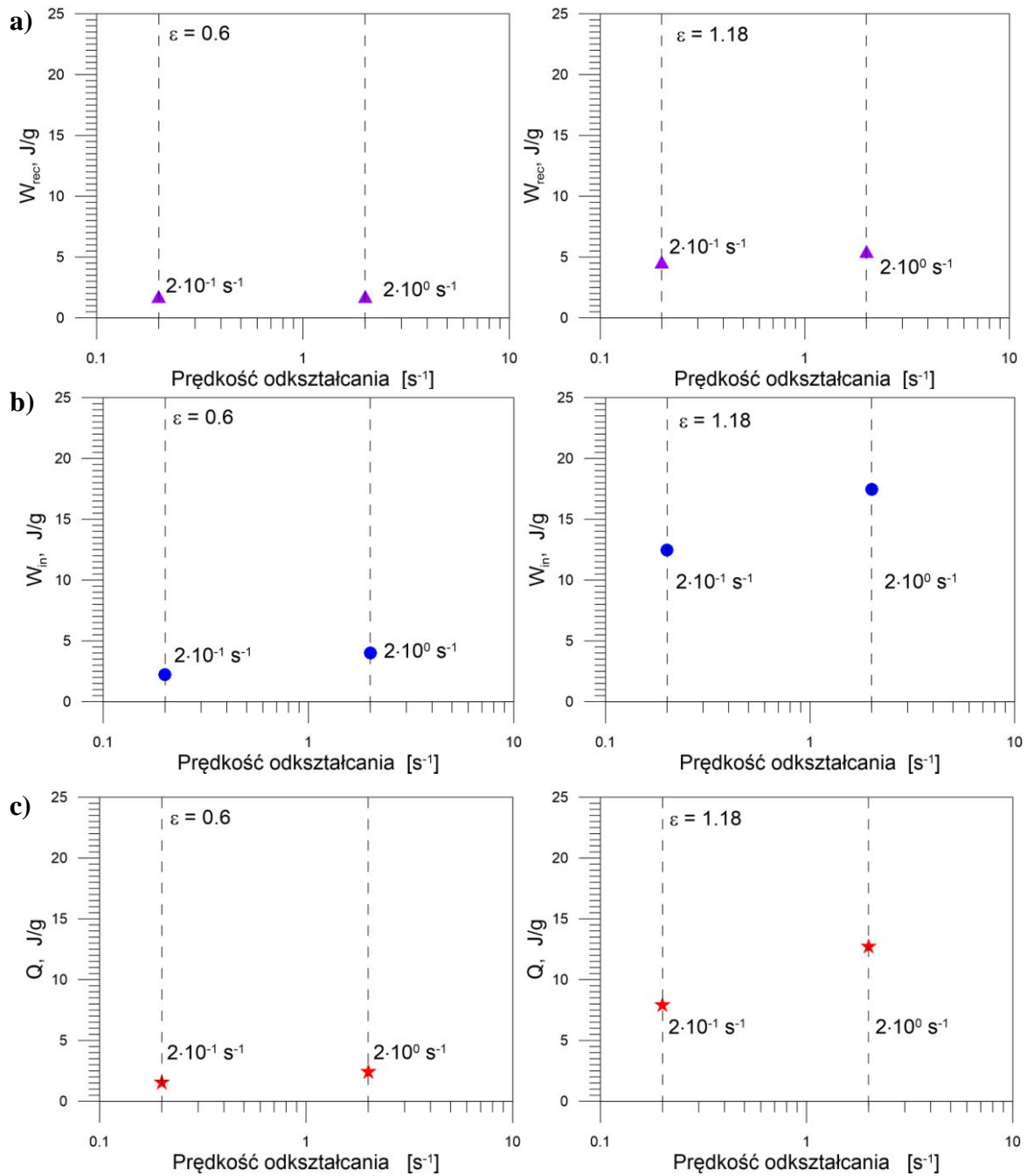


Rys. 6.6. Zależność całkowitej pracy odkształcenia W_{ext} , pracy zużytej na odkształcenia odwracalne W_{rec} , nieodwracalne W_{in} , ciepła wydzielonego Q , energii efektu termosprężystego E_{th} oraz oszacowanej energii zmagazynowanej w materiale E_s od odkształcenia, przedstawione dla prędkości odkształcania: a) $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ oraz b) $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$

Jak wynika z obliczeń, wartość oszacowanej energii zmagazynowanej E_s dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ wynosi $-0,48051 \text{ J/g}$ dla zakresu odkształcenia 0.6, a wartość oszacowanej energii zmagazynowanej dla zakresu $\epsilon = 1.18$ równa się $0,3779 \text{ J/g}$. Natomiast dla prędkości odkształcania $2 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$ i zakresu $\epsilon = 0.6$ E_s wynosi $-0,1752 \text{ J/g}$, z kolei dla zakresu $\epsilon = 1.18$: $E_s = -1,1174 \text{ J/g}$ (rys. 6.6). Można więc przyjąć, że uzyskane wartości energii zmagazynowanej są w granicach błędów i znajdują się w pobliżu zera. Na podstawie przeprowadzonej analizy energetycznej stwierdzono, że w badanym zakresie odkształcenia, uznanego za makroskopowo jednorodny, energia dostarczona do próbki nie magazynuje się w strukturze polimeru z pamięcią kształtu PU-SMP MM2520, tylko całkowicie dysypuje się na ciepło.

Im wyższa prędkość odkształcania, tym otrzymano większe wartości pracy całkowitej zużytej na odkształcenie materiału, pracy zużytej na odkształcenia nieodwracalne oraz energii dyssypowanej jako ciepło. Natomiast różnice oszacowanych wartości pracy zużytej na odkształcenia odwracalne, wartości energii efektu termosprężystego oraz energii zmagazynowanej nie są znaczące.

Oszacowane wartości energii przedstawione w zależności od prędkości odkształcania w skali logarytmicznej pokazano na rys. 6.7.

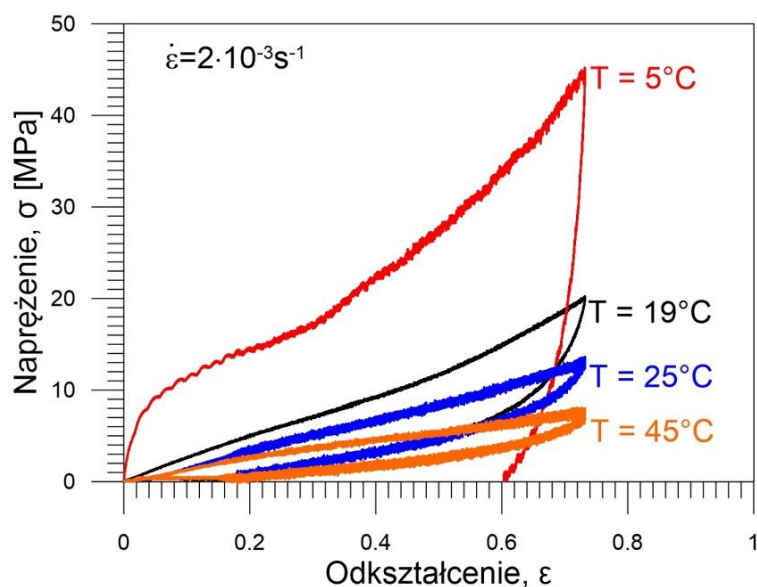


Rys. 6.7. a) Praca zużyta na odkształcenia odwracalne, b) nieodwracalne i c) ciepło dyssypowane w zależności od prędkości odkształcania dla zakresu 0.6 (z lewej) i 1.18 (z prawej)

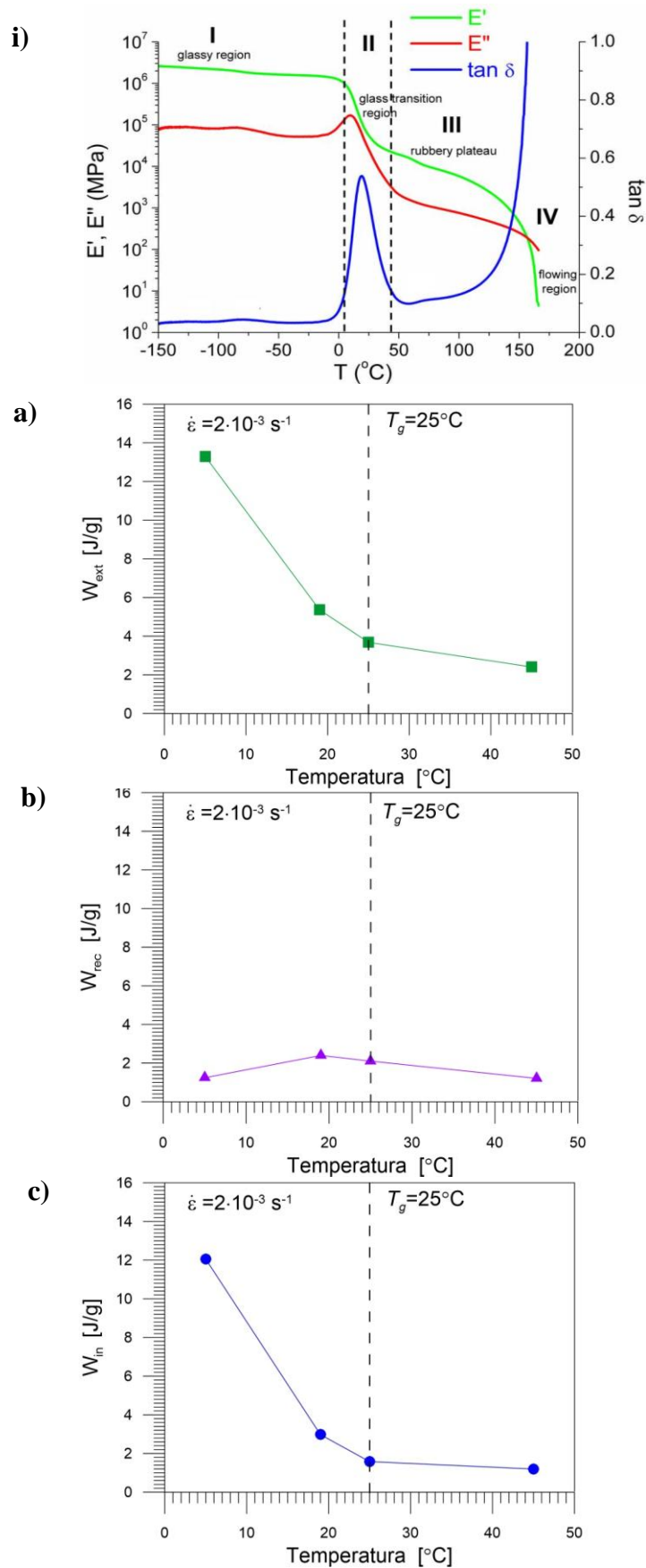
Jak wynika z wykresów, praca zużyta na odkształcenia nieodwracalne i ciepło dyssypowane wzrasta wraz ze wzrostem prędkości odkształcenia. Z kolei praca zużyta na odkształcenie odwracalne nie zależy od prędkości odkształcania. Obserwujemy tu pewną analogię do zachowania stopów TiNi z pamięcią kształtu [Pieczyska *et al.*, 2005].

6.4. Oszacowanie energetyczne w procesie rozciągania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w warunkach izotermicznych w różnych temperaturach

Przeprowadzono również oszacowanie pracy całkowitej oraz pracy zużytej na odkształcenia odwracalne i nieodwracalne dla badań zrealizowanych w komorze termicznej i przedstawiających wpływ temperatury na właściwości mechaniczne PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ (podrozdział 5.1.2). Próbki rozciągano w komorze ze stałą prędkością obciążania i odciążania $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ do wartości odkształcenia 0.73 w różnych temperaturach: powyżej temperatury zeszklenia w temperaturze 45°C ($T_g + 20^\circ\text{C}$), poniżej T_g w temperaturze 5°C ($T_g - 20^\circ\text{C}$) oraz w okolicy T_g dla 19°C i 25°C . Opracowane zależności przedstawiono na rys. 6.8, a wyniki oszacowanej energii na rys. 6.9. Ze względu na fakt, że szyba w komorze termicznej nie przepuszcza promieniowania podczerwonego, nie było możliwości pomiaru temperatury próbki kamerą termowizyjną podczas odkształcania.



Rys. 6.8. Naprężenie σ w funkcji odkształcenia ϵ dla PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ podczas rozciągania z prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ w komorze termicznej w różnych temperaturach: poniżej, w okolicy i powyżej temperatury zeszklenia [Pieczyska *et al.*, 2015a]



Rys. 6.9. i) Wynik dynamicznej analizy mechanicznej PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$; a) oszacowane wartości pracy całkowitej W_{ext} , b) pracy zużytej na odkształcenia odwracalne W_{rec} , c) pracy zużytej na odkształcenia nieodwracalne W_{in} w zależności od temperatury w procesie rozciągania w warunkach izotermicznych ze stałą prędkością odkształcania $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$

Otrzymane zależności oraz ich odniesienie do wyników badań DMA pozwalają stwierdzić, że wartości oszacowanej pracy całkowitej W_{ext} oraz zużytej na odkształcenia nieodwracalne W_{in} są wysokie w temperaturze poniżej temperatury zeszklenia PU-SMP oraz maleją wraz ze wzrostem temperatury (rys. 6.9 a, c). Natomiast praca zużyta na odkształcenia odwracalne W_{rec} prawie nie zależy od temperatury (rys. 6.9 b).

6.5. Podsumowanie

Przeprowadzono ilościowe oszacowanie energetyczne poliuretanu z pamięcią kształtu PU-SMP MM2520 o temperaturze zeszklenia $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w procesie rozciągania z dwoma prędkościami odkształcania w warunkach pokojowych oraz w komorze termicznej w warunkach izotermicznych dla tej samej prędkości rozciągania w różnych temperaturach.

Dla wyższej prędkości odkształcania otrzymano wyższe wartości pracy zużytej na odkształcenie nieodwracalne oraz wyższe wartości ciepła dyssypowanego Q .

Z kolei ilość pracy zużytej na odkształcenia odwracalne nie zależy od prędkości odkształcania, co jest pewną analogią do zachowania stopów z pamięcią kształtu.

Oszacowana praca odkształcenia nieodwracalnego PU-SMP w komorze termicznej jest zdecydowanie wyższa w temperaturze poniżej T_g , tj. w stanie szklistym, natomiast praca zużytkowana na odkształcenie odwracalne nie zależy od temperatury, w której prowadzony był proces odkształcania. Wyniki te odzwierciedlają wyniki badań DMA.

Z przeprowadzonej analizy energetycznej procesu odkształcania polimeru w temperaturze pokojowej wynika, że praca zużyta na odkształcenie nieodwracalne nie magazynuje się w PU-SMP MM2520, tylko dysypuje, tzn. zamienia się na ciepło. W trakcie przeprowadzonych badań strukturalnych nie stwierdzono w tym polimerze udziału fazy krystalicznej w badanym zakresie odkształcenia uznanego za jednorodny.

7. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu trzech rodzajów PU-SMP w procesie termomechanicznego obciążania

Jak wspomniano we wprowadzeniu (rozdział 1) polimery z pamięcią kształtu znajdują coraz szersze zastosowanie w technice, medycynie, przemyśle spożywczym itd. Aby sprostać zapotrzebowaniom i zaproponować niezawodne rozwiązania z elementami z polimeru z pamięcią kształtu, należy zbadać ich parametry aplikacyjne.

W temperaturze powyżej temperatury zeszklenia możliwe jest ustalenie żądanego kształtu SMP przy jego dużej podatności, utrwalenie zadanego kształtu w temperaturze poniżej T_g , a następnie odzyskanie poprzedniego kształtu w określonej temperaturze powyżej temperatury T_g , co umożliwi różnorodne praktyczne zastosowania tych materiałów.

Do scharakteryzowania zdolności pamięci kształtu polimerów są stosowane dwie miary:

1. **stopień zachowania kształtu (ang. *shape fixity* R_f)**, który określa, w jakim stopniu możliwe jest zachowanie tymczasowego kształtu polimeru, jeśli zostanie on schłodzony do temperatury poniżej T_g .

2. **stopień odzyskiwania kształtu (ang. *shape recovery* R_r)**, który charakteryzuje możliwość powrotu polimeru do kształtu początkowego. Parametr ten określa, w jakim stopniu początkowy kształt polimeru, zmieniony podczas odkształcenia w wysokiej temperaturze i utrwalony w niskiej, jest odzyskiwany w wyniku ponownego podgrzania powyżej temperatury T_g .

Miary te, jak również sposób ich obliczania zostały zaproponowane przez H. Tobushiego i S. Hayashiego; opublikowane w pracach [Tobushi *et al.*, 1996a, 1996b, 1998, 2013]. Ich wyznaczenie i analiza są ważne dla oszacowania możliwości praktycznych zastosowań polimerów jako materiałów z pamięcią kształtu. Charakteryzują one istotne właściwości PU-SMP oraz pozwalają na ilościowe określenie efektów pamięci kształtu na poziomie makroskopowym. Od początku XXI wieku, ten sposób charakteryzowania właściwości pamięci kształtu polimerów z pamięcią kształtu stosuje się na całym świecie [Lendlein, Kelch, 2002; Xie, Rousseau, 2009; Jung *et al.*, 2010; Abdullaha *et al.*, 2012; Yu *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2018].

W zakresie rozprawy przeprowadzono różne programy badawcze w tzw. cyklu termomechanicznego obciążania w celu określenia właściwości funkcjonalnych PU-SMP.

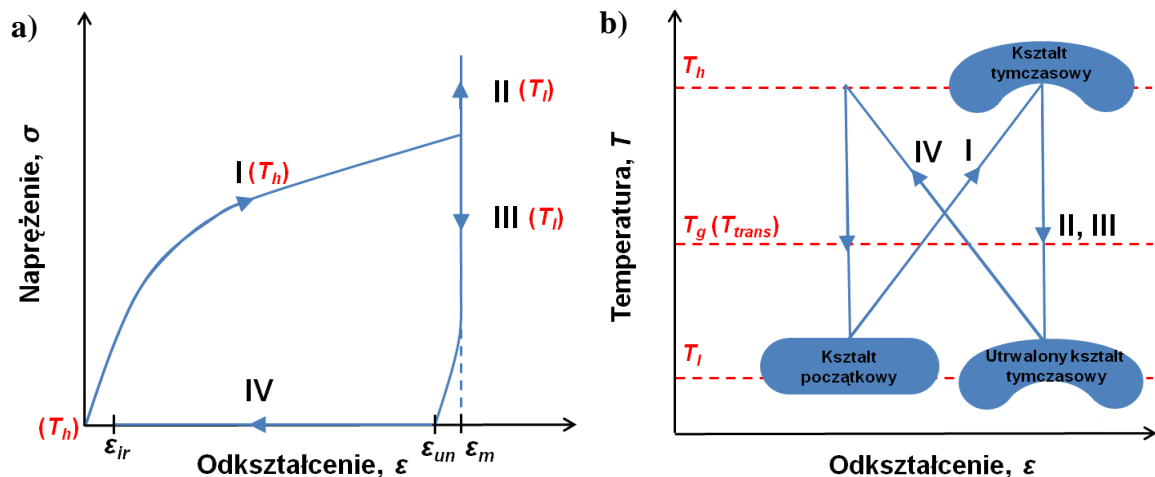
7.1. Metodyka wyznaczania parametrów odzyskiwania i zachowania kształtu PU-SMP

Wyznaczanie wartości parametrów funkcjonalnych, czyli stopnia zachowania kształtu R_f oraz stopnia odzyskiwania kształtu R_r , odbywa się podczas kombinacji mechanicznego i termicznego obciążania próbki polimeru w tzw. cyklu termomechanicznego obciążania. Schemat takiego cyklu przedstawiono na rysunku 7.1, a jego poszczególne etapy (I÷IV) w tabeli 7.1. Przyjęto zaproponowane przez H. Tobushiego i S. Hayashiego oraz stosowane w literaturze oznaczenia:

T_g (T_{trans}) - temperatura zeszklenia (przejścia)

T_h (high) - temperatura powyżej T_g

T_l (low) - temperatura poniżej temperatury T_g .



Rys. 7.1. Schemat programu termomechanicznego obciążania próbki PU-SMP - poszczególne etapy procesu zaznaczone na zależnościach zmian naprężenia (a) i temperatury (b) od odkształcenia: I - obciążenie do ϵ_m w temperaturze T_h , II – schłodzenie do T_l , III – odciążenie w T_l , IV – powtórne grzanie do T_h

Tabela 7.1. Opis poszczególnych etapów programu termomechanicznego obciążania

Etap wstępny	I	II	III	IV
Podgrzanie do temperatury $T_h = T_g + 15 \div 20^\circ\text{C}$	Obciążenie do ϵ_m w temperaturze T_h do odkształcenia ϵ_m	Schłodzenie do temperatury $T_l = T_g - 15 \div 20^\circ\text{C}$	Odciążenie w temperaturze T_l do ≈ 0 siły	Podgrzanie do temperatury $T_h = T_g + 15 \div 20^\circ\text{C}$
$T \uparrow$	$F \nearrow$	$T \downarrow$	$F \searrow$	$T \uparrow$

- Etap - Najpierw próbka PU-SMP jest podgrzewana do temperatury T_h o wartości
wstępny zdecydowanie powyżej temperatury zeszklenia ($T_g + 15^\circ\text{C} \div 20^\circ\text{C}$)
- Etap I - Próbka jest obciążana w temperaturze T_h aż do uzyskania znaczącej wartości odkształcenia, oznaczanej jako odkształcenie maksymalne ε_m , przy którym nie obserwuje się jeszcze makroskopowych oznak lokalizacji
- Etap II - Próbka jest schładzana do temperatury T_l o wartości zdecydowanie poniżej temperatury zeszklenia ($T_g - 15^\circ\text{C} \div 20^\circ\text{C}$) przy utrzymywaniu stałej wartości odkształcenia.
- Etap III - Próbka jest odciążana w niskiej temperaturze T_l
- Etap IV - W procesie ponownego podgrzania do temperatury T_h próbka PU-SMP powraca do kształtu początkowego, aczkolwiek zazwyczaj pozostaje pewna wartość nieodzyskanego odkształcenia - ε_{ir} (irrecoverable).

Do wyznaczenia parametrów zachowania (R_f) i odzyskiwania kształtu (R_r) wykorzystywane są zależności:

$$R_f = \frac{\varepsilon_{un}}{\varepsilon_m} \cdot 100\%, \quad (7.1)$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{ir}}{\varepsilon_m} \cdot 100\%, \quad (7.2)$$

gdzie:

ε_m - maksymalne odkształcenie, do którego obciążano próbkę w wysokiej temperaturze T_h ,

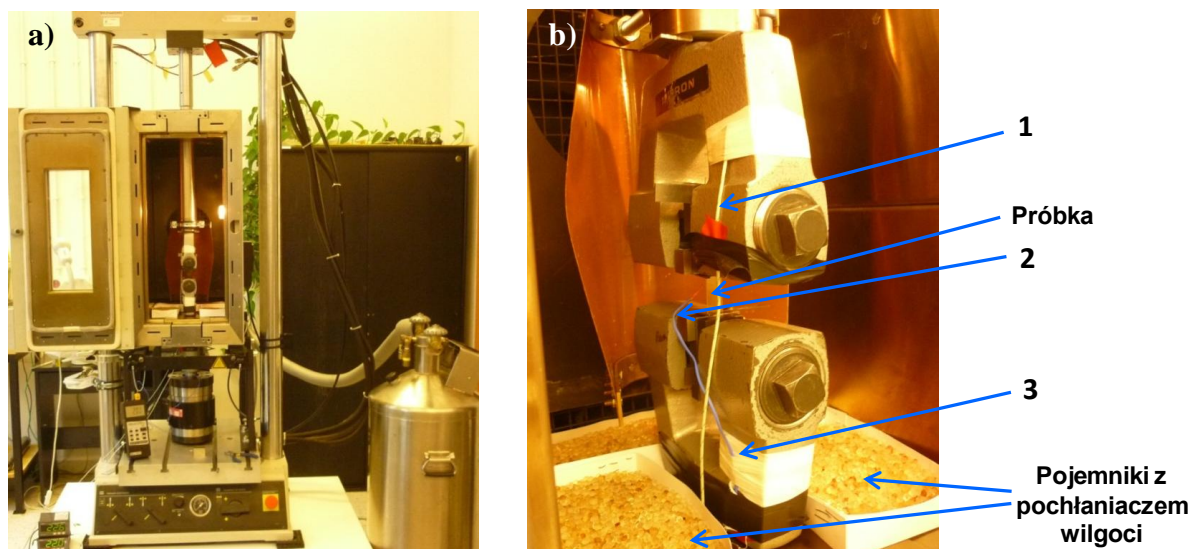
ε_{un} - odkształcenie po odciążeniu w niskiej temperaturze T_l ,

ε_{ir} - odkształcenie nieodzyskane (irrecoverable), otrzymane po ponownym podgrzaniu próbki do wysokiej temperatury T_h w warunkach bez obciążenia.

W materiale o doskonałych właściwościach pamięci kształtu wartości obydwóch parametrów są zbliżone do 100% [Tobushi *et al.*, 1996a; 1996b; 1998].

7.2. Adaptacja stanowiska pomiarowego w celu oszacowania parametrów odzyskiwania i zachowania kształtu PU-SMP

Badania w cyklu termomechanicznego obciążania (dość trudnym w realizacji) przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej MTS 858 wyposażonej w komorę termiczną Instron SFL 3119-406. Fotografie stanowiska pomiarowego oraz próbki PU-SMP w uchwytach maszyny przedstawiono na rys. 7.2.



Rys. 7.2. Fotografia stanowiska pomiarowego do badań w cyklu termomechanicznego obciążania: a) maszyna wytrzymałościowa i komora termiczna; b) próbka poliuretanu z pamięcią kształtu w uchwytach maszyny wraz z dodatkowymi termoparami 1, 2 i 3

Automatycznie sterowana komora może być używana w zakresie temperatury od -100°C do $+350^{\circ}\text{C}$. Zazwyczaj temperatura w komorze mierzona jest za pomocą tylko jednej termopary, znajdującej się w pobliżu wlotu powietrza. Dokładność ustawienia temperatury, zgodnie z danymi podanymi w instrukcji komory, wynosi 3.5°C , co nie jest wystarczające na potrzeby badań polimerów z pamięcią kształtu, bardzo wrażliwych na czynniki zewnętrzne, w szczególności zmiany temperatury. W celu podwyższenia dokładności kontroli temperatury próbek PU-SMP stanowisko zostało zmodyfikowane. Mianowicie, wprowadzono trzy dodatkowe termopary: na górnym (1) i dolnym (3) uchwycie maszyny wytrzymałościowej oraz w okolicy bazy pomiarowej próbki (2). Sposób rozmieszczenia i zamocowania dodatkowych termopar przedstawiono na rys. 7.2 b. Pomiary rozpoczynano, gdy różnica wartości temperatury pomiędzy wszystkimi termoparami wynosiła poniżej 1°C . Dodatkowa regulacja i kontrola temperatury, nie tylko przy wylocie komory termicznej ale również w bezpośrednim otoczeniu próbki, pozwoliła na realizację programu w zbliżonych warunkach termicznych dla całej objętości próbki.

Stworzenie optymalnych warunków jest istotne w przypadku badań PU-SMP, materiału bardzo wrażliwego na zmiany warunków zewnętrznych, jak zmiany temperatury oraz wilgotności powietrza. Celem utrzymania w miarę stałego poziomu wilgotności w komorze termicznej i zabezpieczenia przed skraplaniem przy tak radykalnych zmianach temperatury, wprowadzono ponadto pochłaniacz wilgoci - żel krzemionkowy o składzie chemicznym SiO_2 ok.97%, Al_2O_3 ok. 2,9% i organicznym wskaźniku wilgotności 0,1%. Umieszczono go w pudełkach na dolnej płycie maszyny (rys. 7.2 b).

7.3. Wyznaczenie parametrów pamięci kształtu PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$

7.3.1. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu w programie jednego cyklu termomechanicznego obciążania

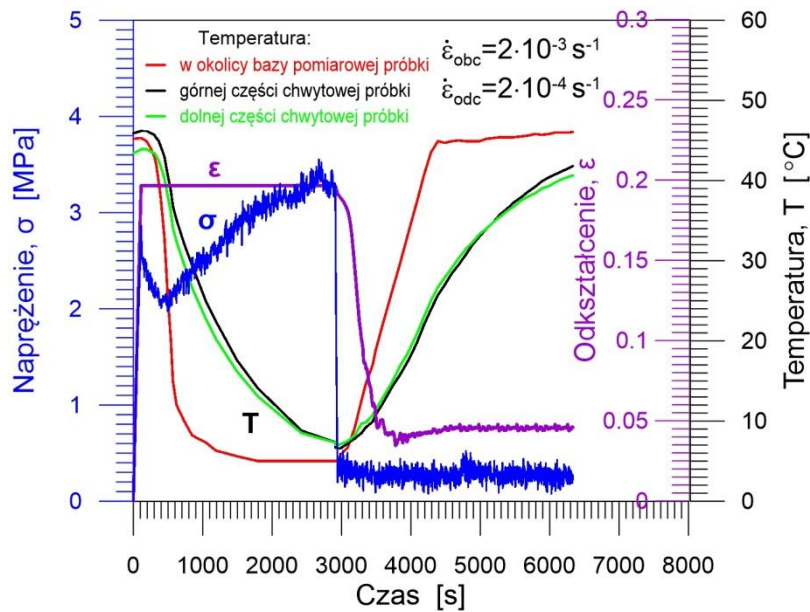
Właściwości pamięci kształtu poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$, oznaczonego przez producenta MM2520, oszacowano na podstawie wyników badań w cyklu termomechanicznego obciążania. W tym celu próbkę podgrzano do temperatury $T_h = 45^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$), w której obciążano ją do uzyskania 20% odkształcenia (ε_m). Następnie, próbkę schłodzono do temperatury $T_l = 5^\circ\text{C}$ ($T_g - 20^\circ\text{C}$) przy utrzymywaniu stałej wartości odkształcenia, po czym odciążono do uzyskania zerowej wartości siły. Podczas ponownego podgrzania do temperatury T_h próbka w znacznym zakresie wracała do kształtu początkowego. Schemat programu termomechanicznego obciążania przedstawiono w tabeli 7.2, natomiast otrzymane wyniki - na rysunkach 7.3÷7.7 [Staszczak *et al.*, 2014].

Po wielu próbach, związanych z pokonywaniem trudności sterowania badaniem mechanicznym polimeru o dużej wiotkości, nawet w temperaturze otoczenia, zdecydowano przeprowadzić proces z prędkością odkształcania $\dot{\varepsilon}_{obc.} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ podczas obciążania oraz $\dot{\varepsilon}_{odc.} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ podczas odciążania próbki. W tych badaniach prędkość grzania wynosiła $4^\circ\text{C}/\text{min}$, a prędkość studzenia $7^\circ\text{C}/\text{min}$. Wszystkie pomiary zrealizowano na nowych próbkach PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$.

Tabela 7.2. Schemat programu termomechanicznego obciążania dla PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$

Etap wstępny	I	II	III	IV
Grzanie do $T_h = 45^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$)	Obciążenie do ε_m w $T_h = 45^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$)	Schłodzenie do $T_l = 5^\circ\text{C}$ ($T_g - 20^\circ\text{C}$)	Odciążenie do siły 0 w $T_l = 5^\circ\text{C}$ ($T_g - 20^\circ\text{C}$)	Grzanie do $T_h = 45^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$)
T ↑	F ↗	T ↓	F ↘	T ↑

Przykładowy wynik, otrzymany dla PU-SMP MM2520 podczas programu termomechanicznego obciążania, mianowicie zależności naprężenia, odkształcenia oraz zmiany temperatury, mierzonej za pomocą termopar umieszczonych w okolicy bazy pomiarowej próbki oraz jej górnego i dolnego uchwytu, przedstawiono na rys. 7.3.



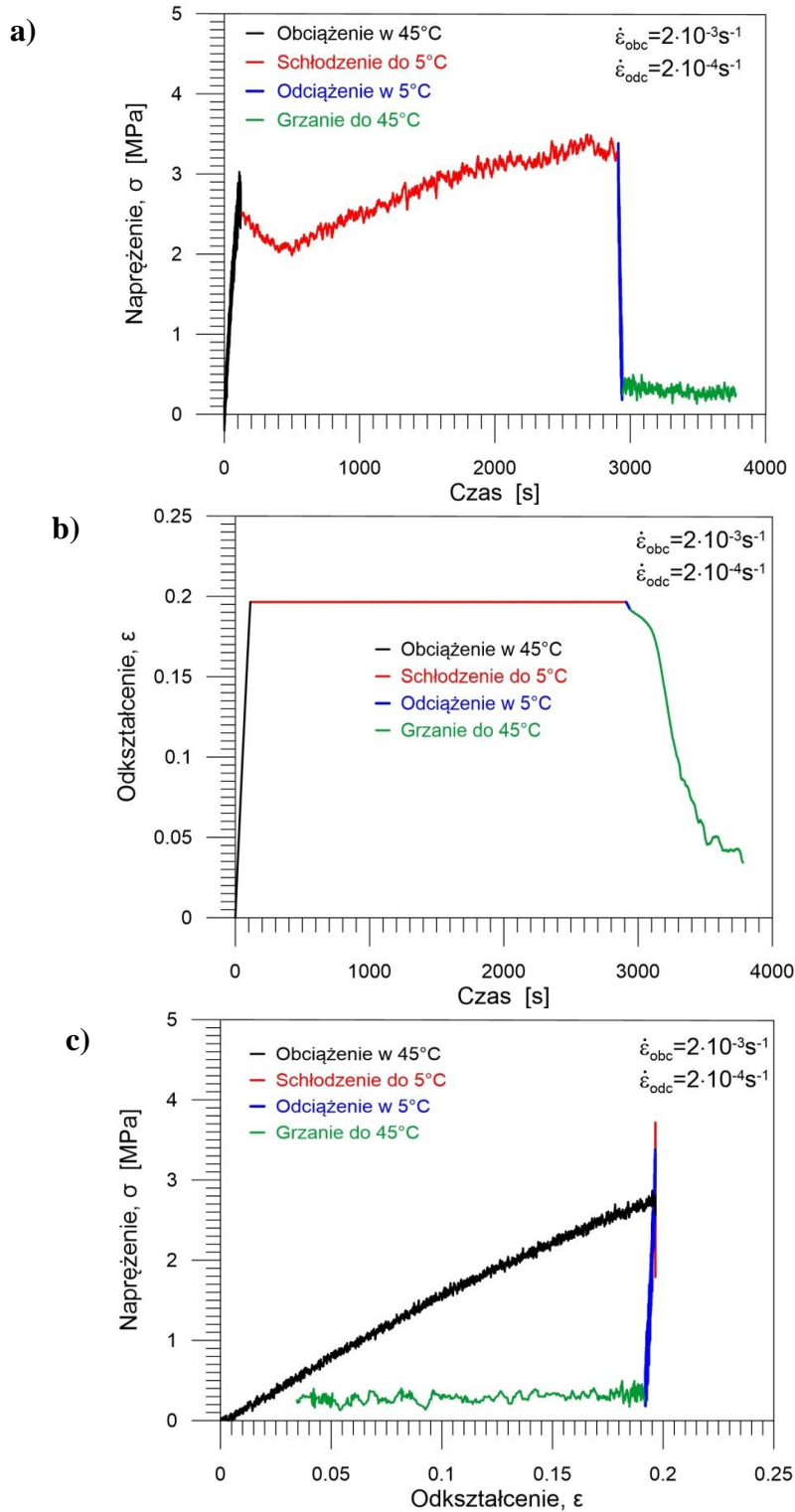
Rys. 7.3. Zależności naprężenia σ , odkształcenia ε i temperatury T mierzonej przy użyciu termopar umieszczonych w okolicy bazy pomiarowej próbki oraz jej górnej i dolnej części chwytowej w funkcji czasu otrzymane podczas programu termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w komorze termicznej

Jak wynika z przebiegów zależności przedstawionych na rys. 7.3, charakterystyki zmian temperatury mierzonych za pomocą termopar umieszczonych na górnym i dolnym uchwycie maszyny wytrzymałościowej prawie się pokrywają, natomiast temperatura mierzona w okolicy bazy pomiarowej próbki jest niższa w procesie studzenia oraz wyższa podczas nagrzewania komory i próbki. Wynika to z różnych gęstości ośrodków. Do schłodzenia/nagrzania uchwytów maszyny wytrzymałościowej potrzeba więcej czasu. Kiedy temperatury tych trzech termopar mają podobną wartość, wtedy mamy pewność, że próbka osiągnęła odpowiednią, tj. zadaną temperaturę.

Na rys. 7.3 można ponadto zauważyć, że podczas odciążenia w temperaturze T_l odkształcenie maleje do pewnej wartości, natomiast dalej zaczyna nieco wzrastać. Jest to związane z tym, że ten polimer jest bardzo wrażliwy na czynniki zewnętrzne. Podczas trzymania w zerowej wartości siły zawsze pozostaje pewna mała jej wartość, która dla tego polimeru jest znacząca. Ona powoduje, że rozpoczyna się proces pełzania. W związku z tym, do wyznaczenia parametru odzyskiwania kształtu zdecydowano wykorzystywać minimalną wartość odkształcenia otrzymanego podczas grzania do temperatury T_h . Dlatego na kolejnych wykresach te zależności przedstawiono tylko do tego zakresu.

W celu wyjaśnienia wyników, pokazanych na rys. 7.3, proces ten pokazano ponadto w zależności od innych wielkości. Zależności naprężenia oraz odkształcenia od czasu

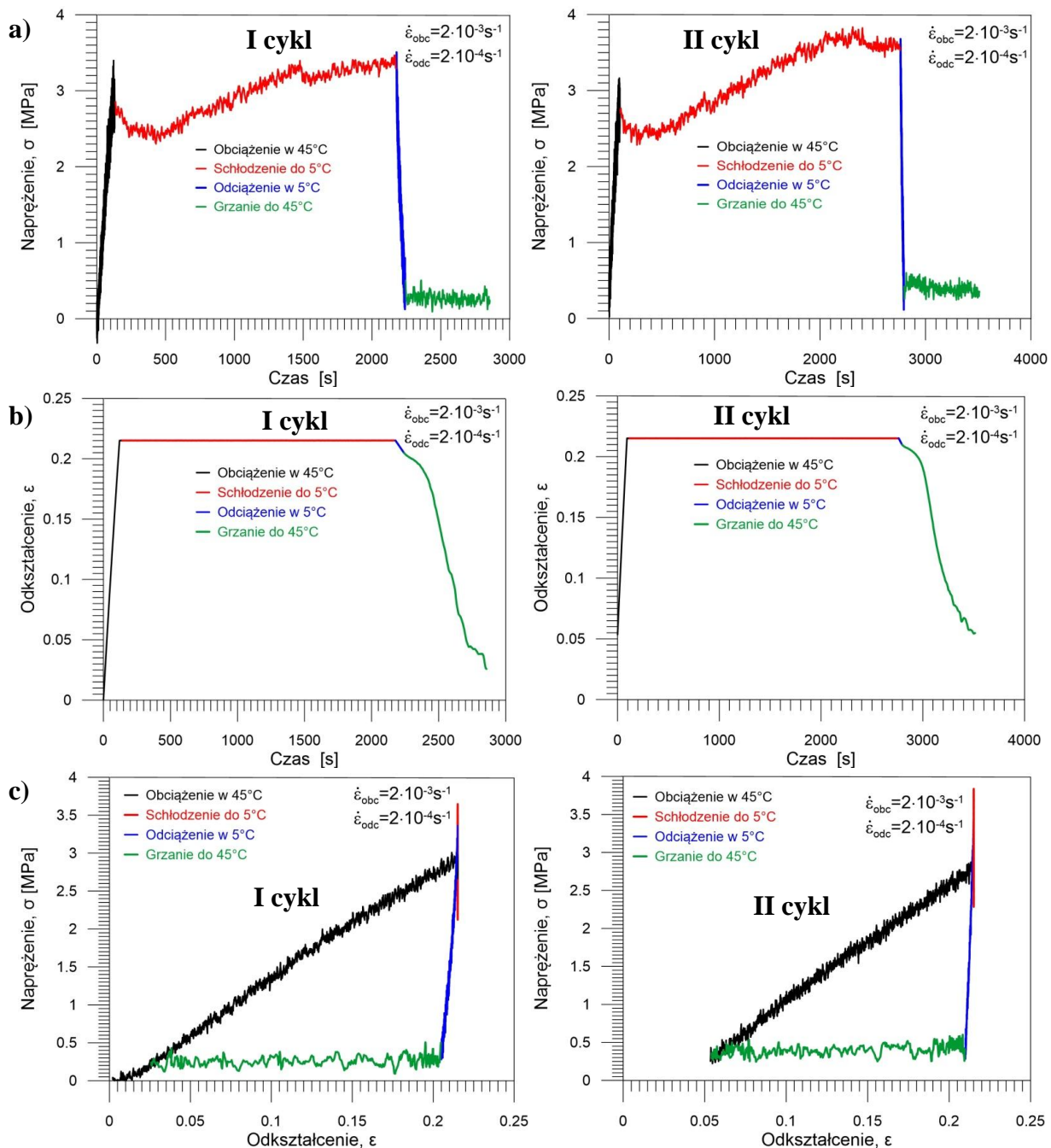
przedstawiono na rys. 7.4 a, 7.4 b, natomiast zależność naprężenia od odkształcenia na rys. 7.4 c. Kolorem oznaczono poszczególne etapy procesu: czarny - obciążenie w T_h , czerwony - schłodzenie do T_l przy utrzymywaniu stałej wartości odkształcenia, niebieski - odciążenie w T_l , zielony - ponowne grzanie do T_h .



Rys. 7.4. Zależności: a) naprężenia σ od czasu; b) odkształcenia ϵ od czasu; c) naprężenia σ od odkształcenia ϵ otrzymane podczas cyklu termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ C$

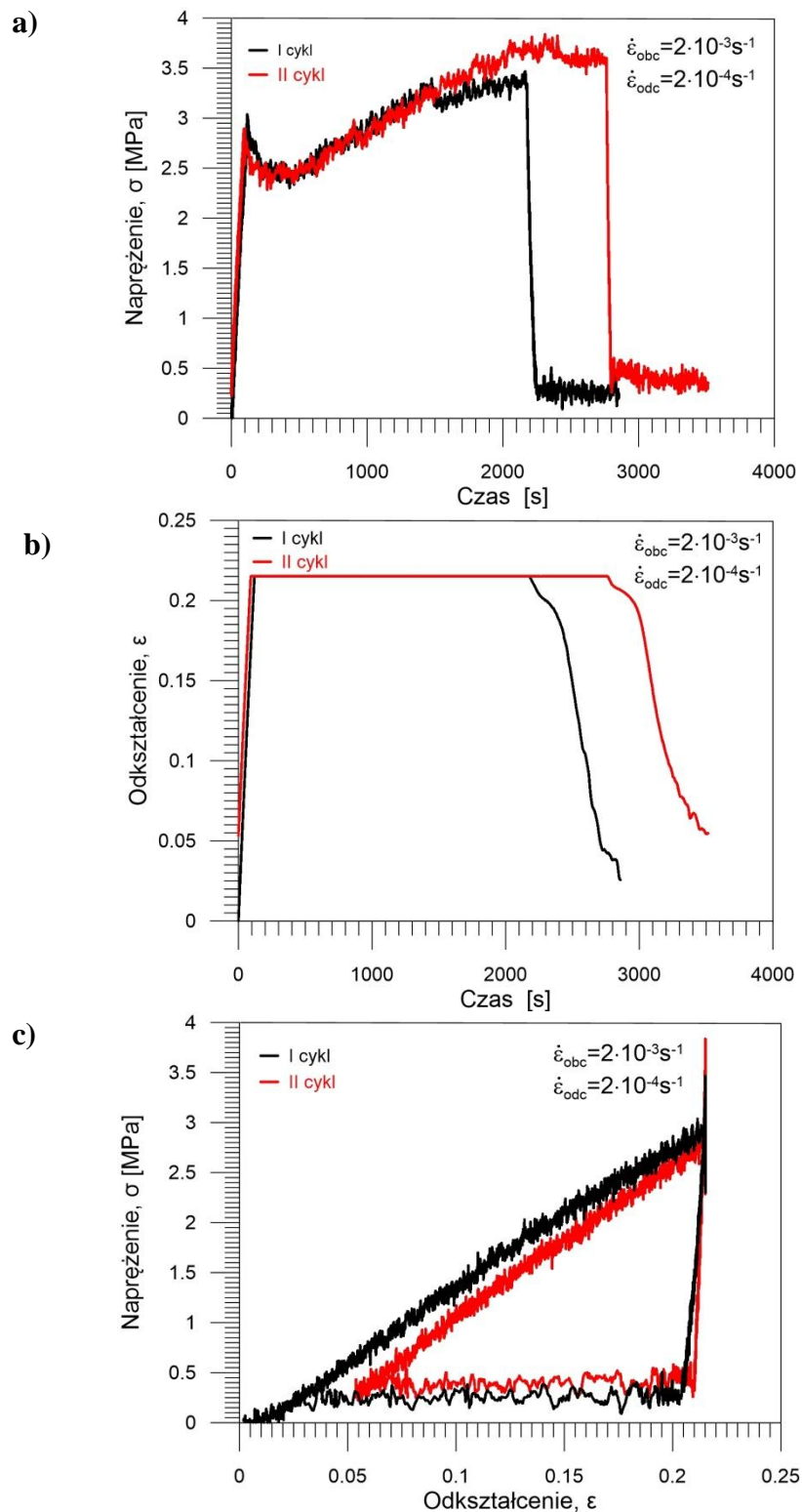
7.3.2. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ w programie dwóch cykli termomechanicznego obciążania

Dla próbki PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ zrealizowano również cykliczny program termomechanicznego obciążania, złożony z dwóch cykli. Wyniki otrzymane w pierwszym oraz kolejnym cyklu, realizowanym na tej samej próbce, przedstawiono na rysunku 7.5.



Rys. 7.5. Zależności: a) naprężenia σ od czasu; b) odkształcenia ϵ od czasu; c) naprężenia σ od odkształcenia ϵ otrzymane podczas cyklu termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ dla pierwszego i drugiego cyklu

Porównanie wyników dla dwóch kolejnych cykli termomechanicznego obciążania (rys. 7.5), tzn. przebiegów naprężenia i odkształcenia w funkcji czasu oraz naprężenia w funkcji odkształcenia przedstawiono na rysunku 7.6.



Rys. 7.6 Porównanie zależności: a) naprężenia σ od czasu; b) odkształcenia ϵ od czasu; c) naprężenia σ od odkształcenia ϵ otrzymanych podczas dwóch cykli termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ C$

Jak zaobserwowano, drugi cykl różni się od pierwszego. Różnice są związane z reorganizacją łańcuchów polimerowych podczas pierwszego cyklu odkształcania.

Na podstawie wartości odkształcenia otrzymanych w cyklu termomechanicznego obciążania w komorze termicznej wyznaczono parametry funkcjonalne poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ przy zastosowaniu wzorów (7.1) i (7.2). Ich wartości przedstawiono w tabeli 7.3.

Tabela 7.3. Wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu oszacowane dla PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ na podstawie danych otrzymanych w cyklu termomechanicznego obciążania

Nr pomiaru	Parametr zachowania kształtu R_f , %	Parametr odzyskiwania kształtu R_r , %
85	98,2	85,4
89	97,7	82,5
97	97,1	92,1
93 (1 cykl)	95,3	88,1
93b (2 cykl)	96,8	98,7
Wartość średnia dla jednego cyklu	97,1	87

Jak wynika z tabeli, średnia wartość parametru zachowania kształtu R_f dla jednego cyklu termomechanicznego obciążania wynosi $\approx 97\%$, co świadczy o dobrych właściwościach zachowania kształtu tego materiału. Z kolei wartość średnia parametru odzyskiwania kształtu R_r wynosi $\approx 87\%$, co oznacza, że pewna wartość odkształcenia pozostaje nieodzyskana.

W wyniku badań tego polimeru przeprowadzonych w dwóch kolejnych cyklach termomechanicznego obciążania, obliczono wartość parametru R_f - około 95% w pierwszym i prawie 97% w drugim cyklu. Z kolei wartość parametru R_r wynosiła $\approx 88\%$ dla pierwszego i $\approx 99\%$ dla drugiego cyklu. Otrzymane wartości sugerują, że w kolejnym cyklu termomechanicznego obciążania właściwości pamięci kształtu tego materiału się polepszają, ale niewielka liczba danych nie pozwala na formułowanie ogólnych wniosków.

7.4. Wyznaczenie parametrów pamięci kształtu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

7.4.1. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w programie jednego cyklu termomechanicznego obciążania

W pracy również przeprowadzono badania w cyklu termomechanicznego obciążania poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$, oznaczonego przez producenta MM4520, na podstawie których oszacowano wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu.

Poszczególne etapy programu badawczego przedstawiono w tabeli 7.4:

- Etap wstępny - Najpierw próbkę PU-SMP podgrzano do temperatury powyżej temperatury zeszklenia $T_h = 65^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$)
- Etap I - Przeprowadzono proces rozciągania w temperaturze T_h z prędkością odkształcania 10^{-3}s^{-1} do 20% odkształcenia;
- Etap II - Próbkę schłodzono do temperatury poniżej temperatury zeszklenia $T_l = 25^\circ\text{C}$ ($T_g - 20^\circ\text{C}$) przy utrzymywaniu stałej wartości odkształcenia
- Etap III - Próbkę odciążono w temperaturze T_l z taką samą prędkością 10^{-3}s^{-1} do uzyskania zerowej wartości siły (wysoka sztywność próbki umożliwiła zastosowanie takiej samej prędkości)
- Etap IV - Ponowne podgrzanie próbki do temperatury T_h .

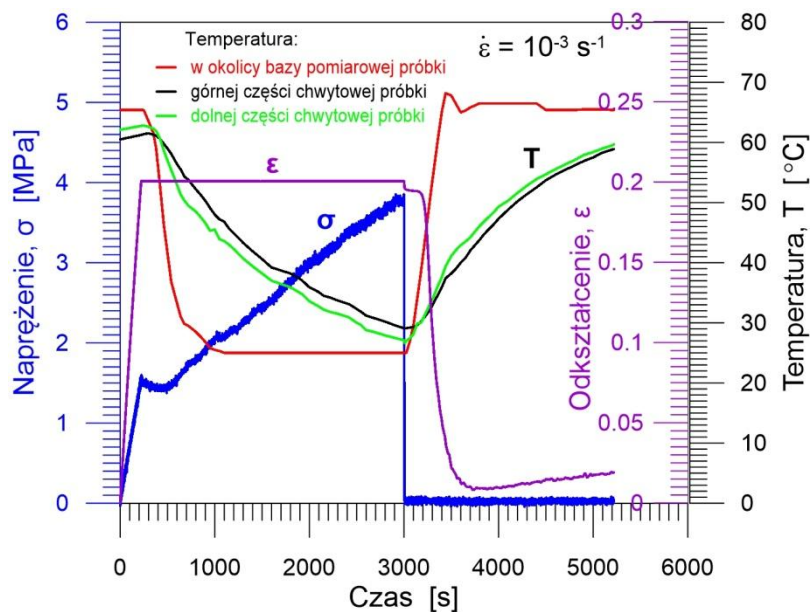
Prędkość nagrzewania komory wynosiła $4^\circ\text{C}/\text{min}$; studzenia $7^\circ\text{C}/\text{min}$.

Schłodzenie próbki do temperatury poniżej T_g ma na celu utrwalenie nadanego kształtu tymczasowego, a ponowne jej podgrzanie do temperatury powyżej T_g - powrót do kształtu początkowego próbki.

Tabela 7.4. Opis poszczególnych etapów programu termomechanicznego obciążania dla PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

Etap wstępny	I	II	III	IV
Grzanie do $T_h = 65^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$)	I - Obciążenie do ε_m w $T_h = 65^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$)	II - Schłodzenie do $T_l = 25^\circ\text{C}$ ($T_g - 20^\circ\text{C}$)	III - Odciążenie do zerowej siły w $T_l = 25^\circ\text{C}$ ($T_g - 20^\circ\text{C}$)	IV - Grzanie do $T_h = 65^\circ\text{C}$ ($T_g + 20^\circ\text{C}$)
T ↑	F ↗	T ↓	F ↘	T ↑

Podobnie, jak w przypadku badań próbek PU-SMP MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$, temperatura próbek PU-SMP MM4520 o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ była mierzona za pomocą trzech termopar umieszczonych na górnym i dolnym uchwycie maszyny wytrzymałościowej oraz w okolicy bazy pomiarowej próbki. Na rys. 7.7 przedstawiono przykładowy wynik otrzymanych z tych badań zależności naprężenia, odkształcenia oraz temperatury od czasu.

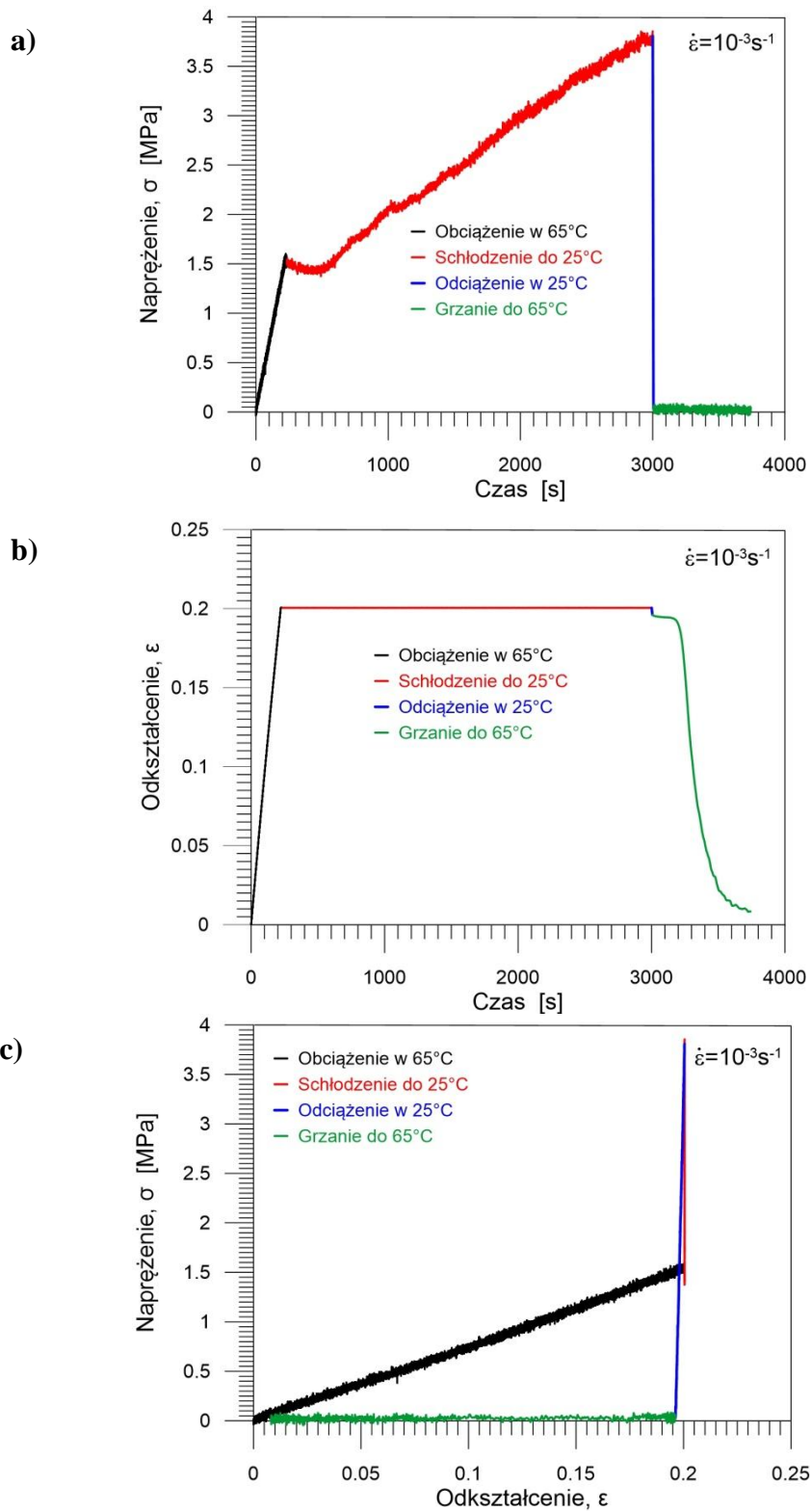


Rys. 7.7. Zależność naprężenia σ , odkształcenia ε i temperatury T mierzonej za pomocą termopar umieszczonych w okolicy bazy pomiarowej próbki oraz na górnym i dolnym uchwycie maszyny wytrzymałościowej od czasu otrzymane podczas programu termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

Można zauważyć, że temperatury mierzone w okolicy górnej i dolnej części chwytowej próbki są prawie identyczne, a temperatura w okolicy bazy pomiarowej próbki jest niższa w procesie studzenia oraz wyższa podczas nagrzewania. Podobną tendencję obserwowano przy badaniu PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$.

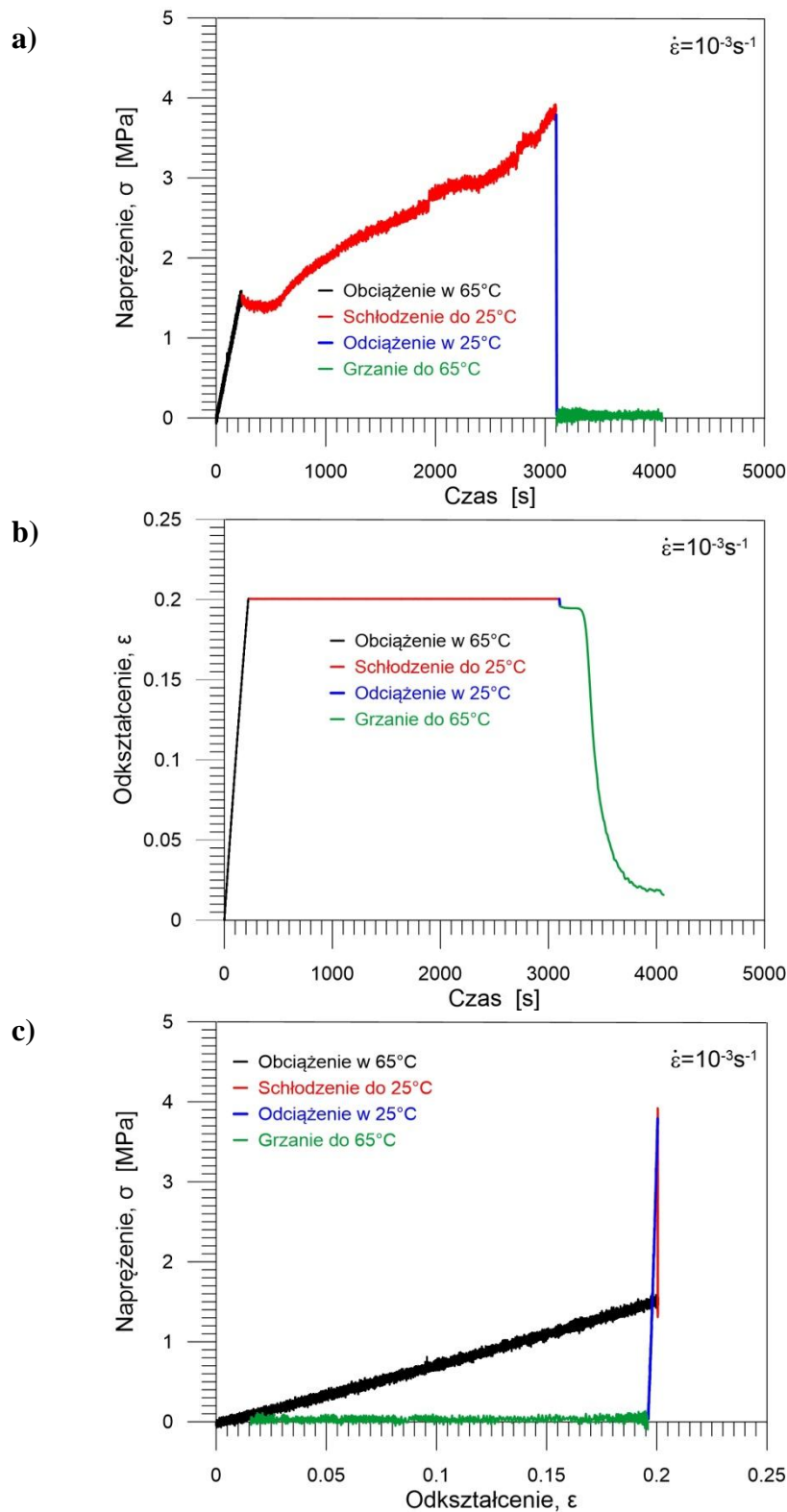
Ponieważ podczas odciążenia w temperaturze T_l odkształcenie maleje do pewnej wartości, a dalej zaczyna trochę wzrastać, dla PU-SMP MM4520 zdecydowano również przedstawiać zależności w zakresie do minimalnej wartości odkształcenia otrzymanego podczas grzania do temperatury T_h .

Poszczególne zależności otrzymane podczas przeprowadzonego doświadczenia przedstawiono na rys. 7.8, mianowicie zależności naprężenia oraz odkształcenia od czasu - na rys. 7.8 a i 7.8 b, natomiast zależność naprężenia od odkształcenia - na rys. 7.8 c. Podobnie, jak w przypadku PU-SMP MM2520, kolor również oznacza poszczególne etapy procesu: czarny - obciążenie w T_h , czerwony - schłodzenie do T_l przy utrzymywaniu stałej wartości odkształcenia, niebieski - odciążenie w T_l , zielony - ponowne grzanie do T_h .



Rys. 7.8. Zależności: a) naprężenia σ od czasu; b) odkształcenia ϵ od czasu; c) naprężenia σ od odkształcenia ϵ uzyskane podczas cyklu termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ z prędkością odkształcenia 10^{-3}s^{-1}

Drugi przykład wyników otrzymanych w podobnym cyklu badań dla innej próbki, m.in. charakterystyki naprężenia i odkształcenia w funkcji czasu oraz naprężenia w funkcji odkształcenia, przedstawiono na rysunku 7.9. Widać, że wyniki są bardzo podobne do poprzedniego pomiaru.



Rys. 7.9. Zależności: a) naprężenia σ od czasu; b) odkształcenia ϵ od czasu; c) naprężenia σ od odkształcenia ϵ uzyskane podczas cyklu termomechanicznego obciążania PU-SMP ($T_g \approx 45^\circ\text{C}$) z prędkością odkształcenia 10^{-3} s^{-1}

Przeprowadzenie cyklu termomechanicznego obciążania w komorze termicznej dla poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ pozwoliło na wyznaczenie parametrów wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu tego materiału przy zastosowaniu wzorów (7.1) i (7.2). Porównanie wartości tych parametrów funkcjonalnych dla 6-ciu niezależnych pomiarów umieszczono w tabeli 7.5.

Tabela 7.5. Wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu dla PU-SMP MM4520 ($T_g \approx 45^\circ\text{C}$) na podstawie danych otrzymanych w cyklu termomechanicznego obciążania

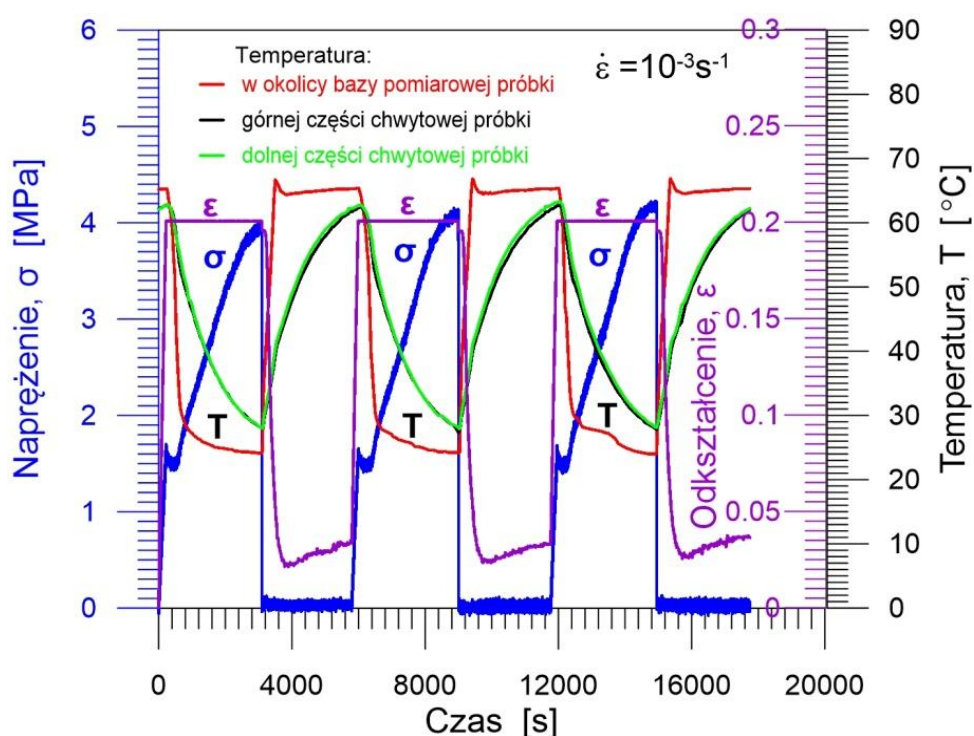
Nr pomiaru	Parametr zachowania kształtu $R_f, \%$	Parametr odzyskiwania kształtu $R_r, \%$
32	98,1	85,5
33	97,9	96,0
35	97,9	99,9
36	97,8	93,8
37	97,8	92,1
48	97,9	76,6
Wartość średnia	97,9	90,7

Jak wynika z danych tabeli, uzyskano wysokie wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu, co jest istotne w przypadku zastosowań praktycznych tego materiału. Średnia wartość parametru zachowania kształtu wynosi $\approx 98\%$, a średnia wartość parametru odzyskiwania kształtu $\approx 91\%$. Otrzymane wartości parametrów wskazują na bardzo dobre właściwości pamięci kształtu tego poliuretanu.

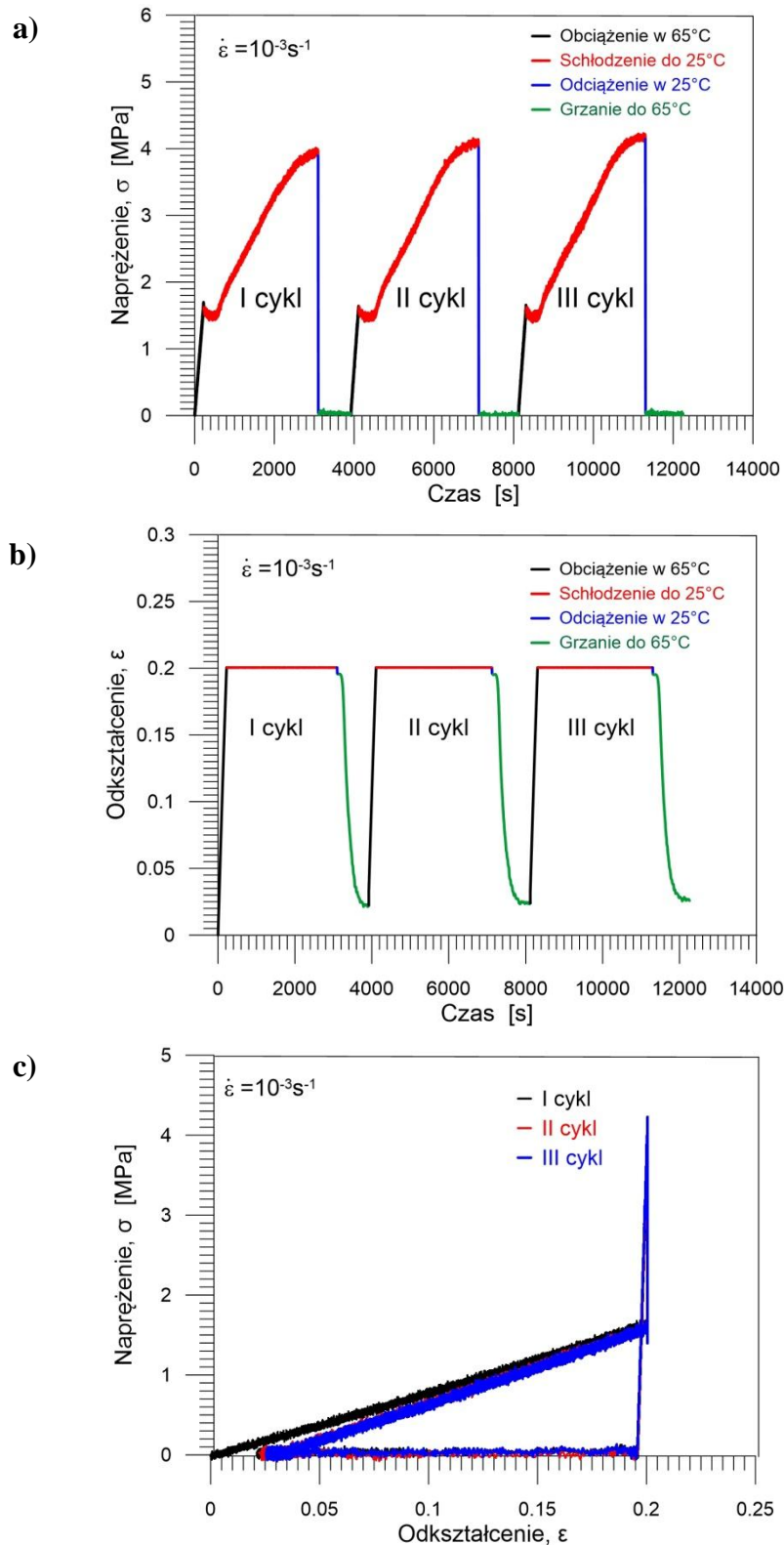
7.4.2. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ w programie trzech cykli termomechanicznego obciążania

Określenie parametrów zachowania (R_f) i odzyskiwania (R_r) kształtu w procesie termomechanicznego obciążenia jest szczególnie istotne w przypadku cyklicznej pracy tych materiałów. Aby poznać zachowanie się polimeru z pamięcią kształtu o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ przy powtarzających się obciążeniach, zrealizowano program badawczy, który składał się z trzech cykli termomechanicznego obciążania, przeprowadzonych na tej samej próbce i w tych samych warunkach, jak podczas realizacji pojedynczych pomiarów (podrozdział 7.4.1) [Staszczak *et al.*, 2015, 2016b].

Zależności naprężenia, odkształcenia oraz temperatury, mierzonej za pomocą trzech termopar od czasu otrzymane podczas 3 cykli termomechanicznego obciążania przedstawiono na rys.7.10. Z kolei na rysunku 7.11 przedstawiono: zależności naprężenia (a) i odkształcenia (b) od czasu oraz naprężenia w funkcji odkształcenia (c).

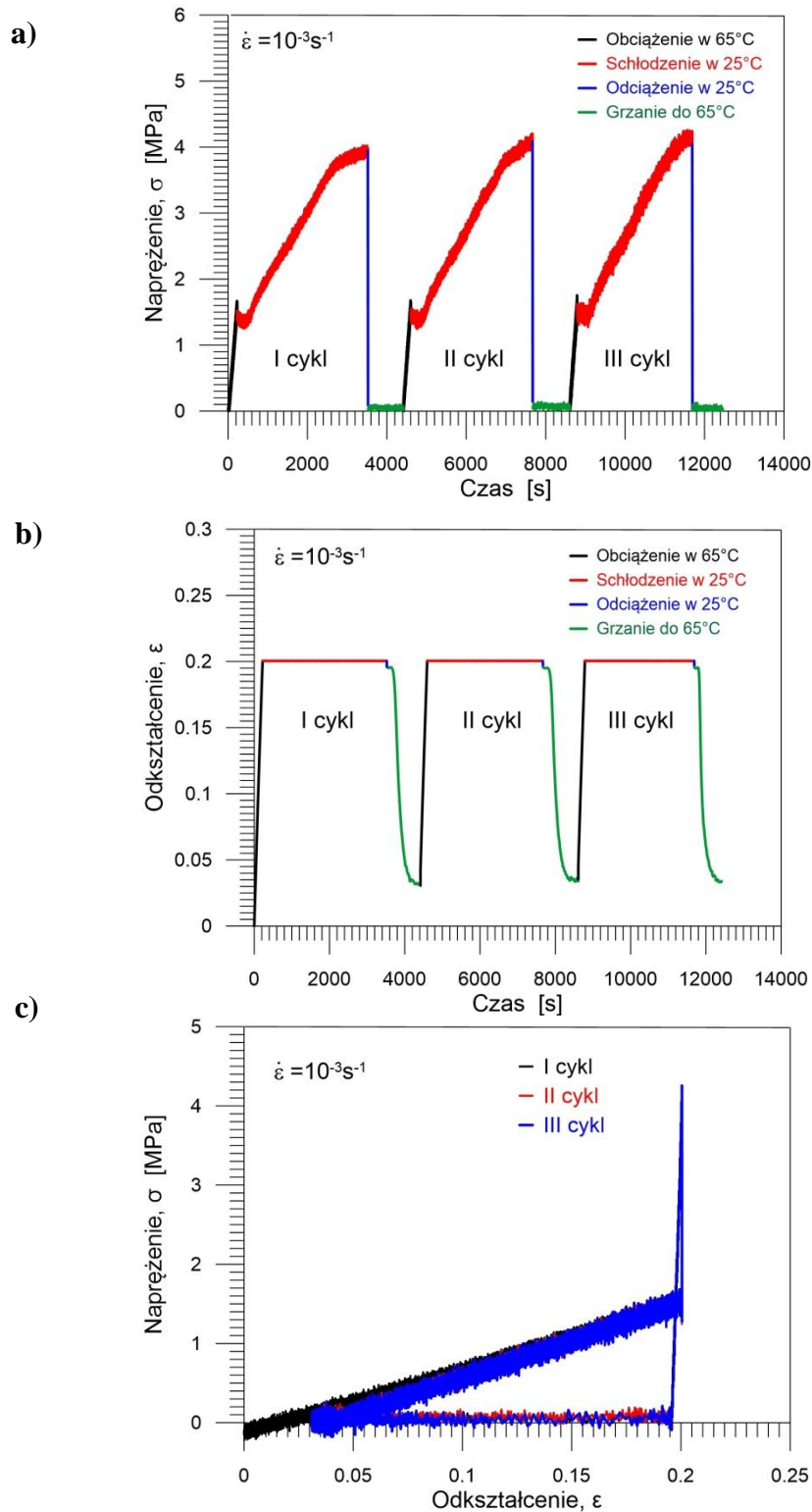


Rys. 7.10. Zależności naprężenia σ , odkształcenia ϵ i temperatury T mierzonej za pomocą termopar umieszczonych w okolicy próbki oraz na górnym i dolnym uchwycie maszyny wytrzymałościowej otrzymane podczas 3 cykli termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$



Rys. 7.11. Zależności: a) naprężenia σ od czasu; b) odkształcenia ϵ od czasu; c) naprężenia σ od odkształcenia ϵ otrzymane podczas 3 cykli termomechanicznego obciążania PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$

Eksperyment był powtarzany kilka razy. Inny przykład charakterystyk otrzymanych w podobnym doświadczeniu dla kolejnej próbki przedstawiono na rysunku 7.12. Otrzymane wyniki są podobne do przedstawionych na rys. 7.11.



Rys. 7.12. Zależności: a) naprężenia σ od czasu; b) odkształcenia ϵ od czasu; c) naprężenia σ od odkształcenia ϵ otrzymane podczas 3 cykli termomechanicznego obciążania PU-SMP ($T_g \approx 45^\circ\text{C}$)

Jak przedstawiono na rysunkach 7.10÷7.12, drugi cykl różni się od pierwszego. Natomiast w kolejnych cyklach otrzymane charakterystyki są podobne, czyli proces odkształcania i powrotu do kształtu początkowego stają się bardziej powtarzalne. Podczas pierwszych cykli obciążenia następuje pewien stopień reorganizacji polimeru na poziomie molekularnym, która wiąże się z odkształceniem w określonym kierunku. Pojedyncze łańcuchy polimerowe porządkują się w odniesieniu do kierunku obciążania. Ponadto, mogą zrywać się wiązania kowalencyjne.

Wartości parametrów zachowania kształtu R_f i odzyskiwania kształtu R_r , otrzymane dla N-tego cyklu termomechanicznego obciążania obliczono, stosując następujące zależności [Tobushi *et al.*, 1998]:

$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_{un}(N) - \varepsilon_{ir}(N-1)}{\varepsilon_m - \varepsilon_{ir}(N-1)} \cdot 100\% , \quad (7.3)$$

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_{un}(N) - \varepsilon_{ir}(N)}{\varepsilon_{un}(N) - \varepsilon_{ir}(N-1)} \cdot 100\% , \quad (7.4)$$

gdzie ε_m oznacza maksymalną wartość odkształcenia, do której obciążano próbkę,

ε_{un} – odkształcenie po odciążeniu w temperaturze T_l ,

ε_{ir} – odkształcenie otrzymane po ponownym podgrzaniu do temperatury T_h w warunkach bez obciążania,

N – kolejny numer cyklu obciążania.

Wartości oszacowanych parametrów funkcjonalnych w kolejnych cyklach termomechanicznego obciążania otrzymanych dla PU-SMP o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ przedstawiono w tabeli 7.6.

Tabela 7.6. Wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu oszacowane w kolejnych cyklach termomechanicznego obciążania dla PU-SMP ($T_g \approx 45^\circ\text{C}$)

Nr pomiaru	Nr cyklu	Parametr zachowania kształtu R_f , %	Parametr odzyskiwania kształtu R_r , %
1	1	97,4	88,9
	2	97,5	94,9
	3	97,6	99,0
2	1	97,9	93,2
	2	97,8	95,1
	3	97,7	98,9
3	1	97,9	93,3
	2	97,8	95,1
	3	97,6	99,5

4	1	97,9	89,1
	2	97,9	96,2
	3	97,7	99,8
5	1	97,8	84,8
	2	97,7	98,2
	3	97,7	99,1

Można zauważyć, że parametr zachowania kształtu R_f przyjmuje ustaloną wartość i nie zależy od liczby cykli. Przyczyną tego jest fakt, że moduł sprężystości jest wysoki i nie zmienia się w kolejnych cyklach. Wartość parametru R_f wynosi około 98%, a więc kształt tymczasowy może być w dużym stopniu zachowany.

Wartość parametru odzyskiwania kształtu R_r wynosi około 90% dla pierwszego cyklu ($N=1$), około 96% dla drugiego ($N=2$) i powyżej 99% dla trzeciego cyklu ($N=3$). Wynika z tego wniosek, że jeśli materiał będzie poddany wstępnej obróbce poprzez tzw. trenowanie, czyli wstępną realizację kilku cykli termomechanicznego obciążania, wtedy w zastosowaniach można otrzymać wysokie parametry odzyskiwania kształtu.

7.5. Wyznaczenie parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ w cyklu termomechanicznego obciążania

Zbadanie właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu polimeru z pamięcią pomaga przewidzieć zachowanie się tego materiału w różnych warunkach. W związku z tym został przeprowadzony program termomechanicznego obciążania również dla poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ wytworzonego w IK4-CIDETEC, w San Sebastian w Hiszpanii [Staszczak *et al.*, 2018]. Poszczególne etapy programu pokazano w tabeli 7.7:

- Etap wstępny - Najpierw próbka została podgrzana do temperatury T_h (120°C), tzn. $\approx 20^\circ\text{C}$ powyżej temperatury przejścia T_{trans} .
- Etap I - Próbka była obciążana w temperaturze T_h z prędkością odkształcenia $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ aż do uzyskania $\approx 100\%$ odkształcenia
- Etap I - Próbkę schłodzono do temperatury pokojowej T_l , która wynosiła 20°C w celu utrwalenia kształtu tymczasowego
- Etap III - Próbkę trzymano w temperaturze T_l przez 30 min, utrzymując stałą wartość odkształcenia
- Etap IV - Próbkę odciążono w temperaturze T_l z taką samą prędkością $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ do uzyskania zerowej wartości siły

Etap V - Ostatnim krokiem było ponowne podgrzanie do temperatury T_h , podczas którego próbki tego poliuretanu w mniejszym lub większym stopniu wracały do kształtu początkowego.

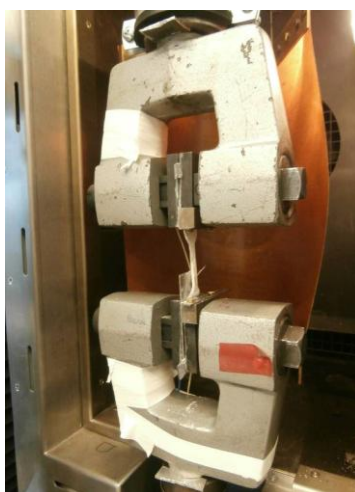
Tabela 7.7. Opis programu termomechanicznego obciążania dla poliuretanu o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$, wytworzonego w IK4-CIDETEC

Etap wstępny	I	II	III	IV	V
Grzanie do $T_h = T_{trans} + 20^\circ\text{C} = 120^\circ\text{C}$	Obciążenie do ε_m w $T_h = T_{trans} + 20^\circ\text{C} = 120^\circ\text{C}$	Schłodzenie do $T_f = 20^\circ\text{C}$	Trzymanie w ciągu 30 min w temperaturze $T_f = 20^\circ\text{C}$	Odciążenie do 0 N w temperaturze $T_f = 20^\circ\text{C}$	Grzanie do $T_h = T_{trans} + 20^\circ\text{C} = 120^\circ\text{C}$ (3 h)
T ↑	F ↗	T ↓	→	F ↘	T ↑

Przeprowadzenie tego eksperymentu wymagało rozwiązania wielu problemów technicznych, np., po podgrzaniu próbek do 120°C trudno było je wyjąć z uchwytów maszyny wytrzymałościowej. Dopiero pokrycie talkiem umożliwiło demontaż. Innym zagadnieniem do rozwiązania było określenie właściwej geometrii próbki do tych badań. W wyniku wielu prób zdecydowano zastosować 2 geometrie próbek: w postaci pasków oraz kształt tzw. "dog bone".

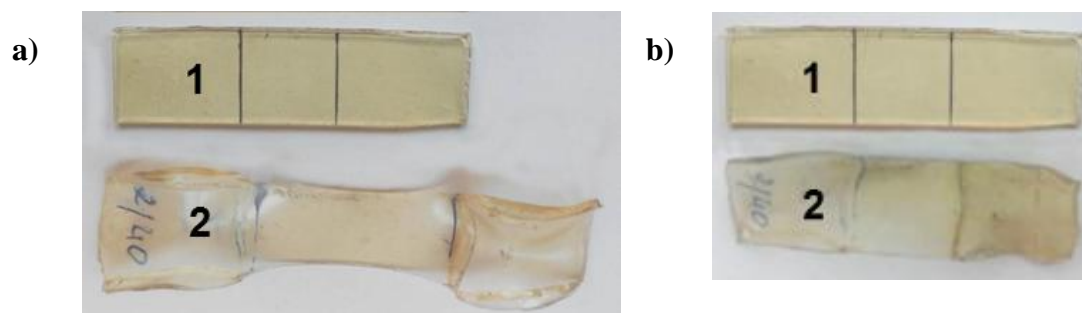
Przeprowadzono doświadczenia dla wszystkich 4 składów próbek, różniących się zawartością prepolimerów: trójfunkcyjnego poliuretanu PU6000 i dwufunkcyjnego PU4000. Próbki PU100:0 o zawartości 100% PU6000 oraz PU80:20 o zawartości 80% PU6000 i 20% PU4000 od razu pękały w bazie pomiarowej przy obciążaniu w temperaturze 120°C . Nie były uwzględniane w dalszej analizie. W pracy zawarto więc wyniki otrzymane dla próbek PU60:40 oraz PU40:60.

Fotografię próbki poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ w uchwytach maszyny wytrzymałościowej w komorze termicznej przedstawiono na rysunku 7.13.

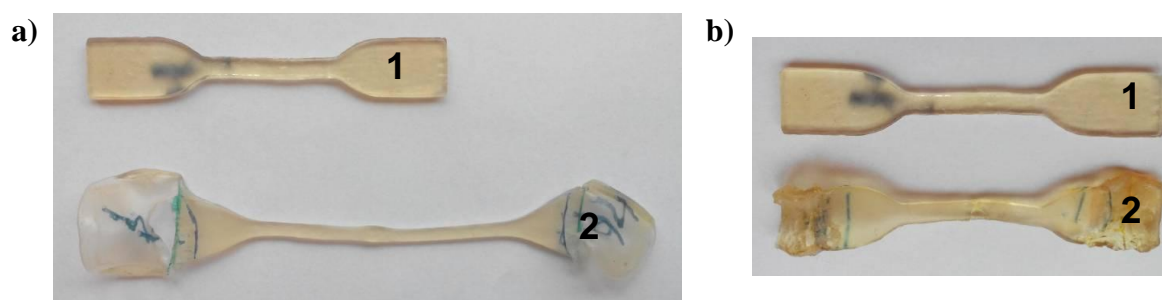


Rys. 7.13. Fotografia próbki poliuretanu z pamięcią kształtu o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ w uchwytach maszyny wytrzymałościowej w komorze termicznej

Przykład dokumentacji fotograficznej z tych badań przedstawiono na rys. 7.14 i 7.15. Próbkę, które zachowały nadany kształt tymczasowy (rys. 7.14 a, 7.15 a) oraz które odzyskały kształt początkowy (rys. 7.14 b, 7.15 b) podczas cyklu termomechanicznego obciążania, odniesiono do próbek przed badaniami (nowych).



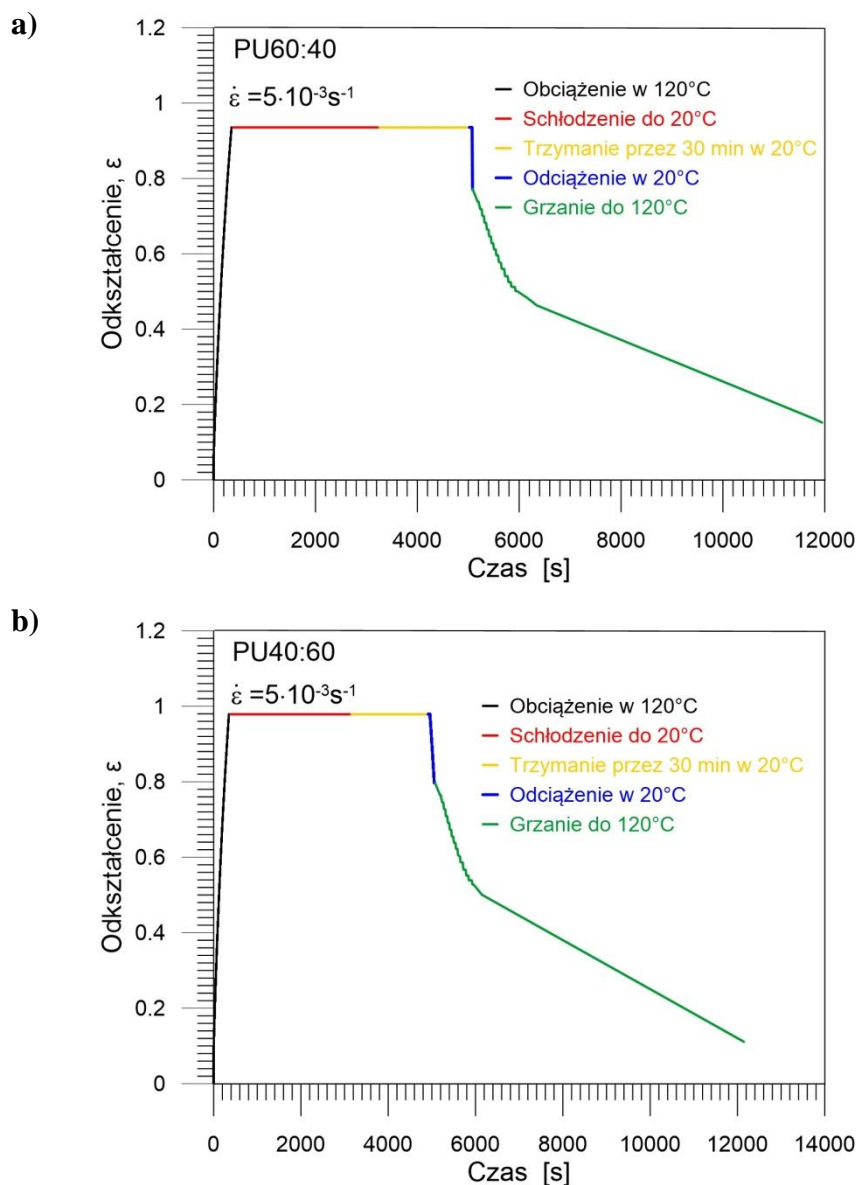
Rys. 7.14. Próbkę PU40:60 w postaci paska po programie termomechanicznego obciążania (2) w odniesieniu do próbki nowej o kształcie początkowym (1): a) po schłodzeniu do temperatury 20°C – zachowanie kształtu tymczasowego; b) po powtórnej grzaniu do 120°C – odzyskanie kształtu początkowego



Rys. 7.15. Próbkę PU40:60 w kształcie "dog bone" (2) po programie termomechanicznego obciążania w odniesieniu do próbki nowej o kształcie początkowym (1): a) po schłodzeniu do temperatury 20°C – zachowanie kształtu tymczasowego; b) po powtórnej grzaniu do 120°C – odzyskanie kształtu początkowego

Przykładowe charakterystyki otrzymane w cyklu termomechanicznego obciążania, mianowicie odkształcenie w funkcji czasu dla PU60:40, przedstawiono na rysunku 7.16 a, natomiast dla PU40:60 - na rysunku 7.16 b. Kolor krzywej oznacza określony etap procesu:

- czarny - obciążenie do maksymalnej wartości odkształcenia w temperaturze w 120°C;
- czerwony - schłodzenie do temperatury 20°C, przy utrzymaniu stałej wartości odkształcenia;
- żółty - trzymanie w tej temperaturze przez 30 min;
- niebieski - odciążenie do siły 0 w temperaturze 20°C;
- zielony - ponowne podgrzanie do temperatury 120°C w warunkach bez obciążenia.



Rys. 7.16. Zależności odkształcenia ϵ od czasu otrzymane podczas cyklu termomechanicznego obciążania dla próbki: a) PU60:40 o zawartości 60% PU6000 i 40% PU4000; b) PU40:60 o zawartości 40% PU6000 i 60% PU4000

Analizując otrzymane wyniki, można zauważyć, że próbki o zawartości 60% trójfunkcyjnego poliuretanu PU6000 i 40% dwufunkcyjnego PU4000 oraz 40% PU6000 i 60% PU4000 wykazują dość dobre właściwości pamięci kształtu. Próbki o zawartości 100% PU6000 oraz 80% PU6000-20% PU4000 i pękały w zakresie bazy pomiarowej podczas pierwszego podgrzewania do temperatury 120°C lub podczas obciążenia w tej temperaturze.

Stosując wzory (7.1) i (7.2), przeprowadzono ilościowe oszacowanie wartości parametrów pamięci kształtu dla tych 2 składów poliuretanu, tj. o zawartości 60% PU6000-40% PU4000 oraz 40% PU6000-60% PU4000. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.8.

Tabela 7.8. Wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$

Nr pomiaru	Próbka	Parametr zachowania kształtu R_f , %	Parametr odzyskiwania kształtu R_r , %
2	PU60:40	79,2	83,7
3	PU60:40	81,0	87,8
19	PU60:40	81,1	80,4
20	PU60:40	79,9	87,9
Wartość średnia	PU60:40	80,3	85
7	PU40:60	81,4	88,6
8	PU40:60	87,7	78,5
10	PU40:60	89,9	87,6
11	PU40:60	85,5	79,2
17	PU40:60	73,2	89,3
18	PU40:60	87,1	83,4
Wartość średnia	PU40:60	84,1	84,5

Średnia wartość parametru zachowania kształtu R_f dla PU60:40 o zawartości 60% trójfunkcyjnego PU6000 i 40% dwufunkcyjnego PU4000 wynosi około 80%, podczas gdy średnia wartość parametru odzyskiwania kształtu R_r jest na poziomie 85%.

Średnia wartość parametru zachowania kształtu R_f dla PU40:60 o zawartości 40% PU6000 i 60% PU4000 jest prawie taka sama, jak w przypadku materiału o 60% PU6000 i 40% PU4000, tzn. $\approx 85\%$, natomiast średnia wartość parametru R_r jest trochę wyższa - około 84%.

Otrzymane wyniki potwierdziły dość dobre właściwości pamięci kształtu materiałów polimerowych, wytworzonych w IK4-CIDETEC w Hiszpanii, aczkolwiek nie tak korzystne, jak otrzymane w przypadku poliuretanów z pamięcią kształtu, wyprodukowanych przez profesjonalną firmę *SMP Technologies Inc.* w Japonii.

7.6. Podsumowanie wyników badań właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu dla trzech rodzajów PU-SMP w procesie termomechanicznego obciążania

Porównując wyniki otrzymane dla trzech badanych materiałów, należy zauważyć, że poliuretan z pamięcią kształtu o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ (II rodzaj) ma najlepsze właściwości pamięci kształtu: parametr zachowania kształtu jest na poziomie 98% i nie zależy od liczby cykli, natomiast parametr odzyskiwania kształtu wynosi ok. 90-91% w pierwszym cyklu i powyżej 99% w trzecim cyklu. Otrzymane wartości R_r sugerują, że wstępna obróbka, np. poprzez trenowanie, polepsza właściwości pamięci kształtu tego polimeru.

PU-SMP o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ (I rodzaj) ma dość dobre parametry pamięci kształtu: $R_f \approx 97\%$, $R_r \approx 87\%$. Dla cyklicznego obciążania wartość R_f wynosiła około 95% dla pierwszego i $\approx 97\%$ dla drugiego cyklu; wartość parametru R_r była około 88% dla pierwszego i około 99% dla drugiego cyklu.

PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ (III rodzaj) z trzech badanych materiałów ma najniższe parametry: dla PU60:40 R_f wynosi około 80%, R_r jest $\approx 85\%$; dla PU40:60 R_f jest trochę wyższy – 84%, a R_r również ma wartość 85%. Porównując materiały zaprojektowane i wykonane w IK4-CIDETEC o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ (San Sebastian, Hiszpania) z poliuretanami z pamięcią kształtu o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ i $T_g \approx 45^\circ\text{C}$, otrzymanymi z Japonii (*SMP Technologies Inc.*, Tokio, Japonia), próbki o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ mają znacznie większy zakres odkształcenia, w którym materiał w pewnym stopniu zachowuje i odzyskuje swój kształt, natomiast wartości parametrów R_f i R_r są niższe.

8. Podsumowanie

Przeprowadzenie badań poliuretanu z pamięcią kształtu, zaproponowanych w zakresie niniejszej rozprawy, w szczególności uwzględnienie efektów sprzężeń termomechanicznych, pozwoliło dokładniej poznać zachowania tego typu polimerów w różnych warunkach, co w przyszłości może przyczynić się do dalszego rozwoju tych materiałów oraz nowych aplikacji.

Analizy strukturalne wykazały, że poliuretany z pamięcią kształtu PU-SMP MM2520 oraz PU-SMP MM4520 charakteryzują się dużą jednorodnością, niską gęstością, wysoką wrażliwością na zmiany temperatury. Potwierdzono ich amorficzną strukturę; MM2520 wykazuje budowę zdecydowanie amorficzną, natomiast stopień krystaliczności MM4520 wynosi około 5%.

Na podstawie wyników badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej stwierdzono, że poliuretany te mają strukturę segregowaną, składającą się z domen twardych i miękkich. Zaobserwowano również separację mikrofazową: w osnowie fazy dominującej (miękkiej) zdyspergowane zostały nieregularne w kształcie wtrącenia drugiej fazy (twardej). Stwierdzono, że dla próbki PU-SMP MM4520 wtrąceń drugiej fazy jest znacząco mniej.

Wyniki dynamicznej analizy mechanicznej DMA, a w szczególności wysokie wartości modułu zachowawczego w stanie szklistym oraz niskie w stanie wysokoelastycznym wskazują, że materiały te spełniają wstępne warunki, aby funkcjonować jako polimery z pamięcią kształtu.

Potwierdzono, że poliuretany z pamięcią kształtu MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ oraz MM4520 o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ są bardzo wrażliwe na prędkość odkształcania. Im wyższa prędkość odkształcania, tym zdecydowanie wyższe zmiany naprężenia i temperatury, również w kolejnych cyklach obciążania. Dla wyższych prędkości proces odkształcania zachodzi bardziej dynamicznie, a warunki pomiaru zbliżają się do adiabatycznych. Wyniki wskazują na znaczący wpływ sprzężeń termomechanicznych na zachowanie mechaniczne tych materiałów.

Otrzymane charakterystyki mechaniczne oraz zmiany temperatury próbek pozwoliły na wyszczególnienie trzech zakresów odkształcania: (1) odwracalnego, (2) nukleacji i rozwoju odkształceń trwałych oraz (3) zniszczenia. Wyznaczone doświadczalnie, a także obliczone teoretycznie w początkowym zakresie (1) wartości efektu termosprężystego wykazały dużą zgodność. Oszacowane na podstawie wartości maksymalnych spadków temperatury wartości granicy odwracalnego odkształcania tych poliuretanów są wyższe dla wyższych prędkości odkształcania.

W wyniku badań wpływu temperatury na właściwości mechaniczne poliuretanów z pamięcią kształtu stwierdzono, że poniżej temperatury zeszklenia materiały te wykazują właściwości sprężysto-plastyczne; otrzymano wysokie wartości naprężenia oraz niewielkie wartości odzyskania kształtu po odciążeniu. Jest to spowodowane znacznym udziałem w strukturze tego poliuretanu w temperaturze poniżej T_g segmentów twardych. Natomiast podczas rozciągania w temperaturze powyżej T_g poliuretany wykazują właściwości lepkie; naprężenie jest niewielkie, a podczas odciążania materiał w znacznym stopniu powraca do kształtu początkowego. Jest to związane ze zmianą struktury i dużym udziałem segmentów miękkich, aktywowanych w wysokiej temperaturze.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że nowo wytworzony poliuretan z pamięcią kształtu o temperaturze przejścia $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ charakteryzuje się również dobrymi właściwościami mechanicznymi, dużym zakresem odkształcenia do zerwania oraz temperaturą zeszklenia $\approx -60^\circ\text{C}$. Najkorzystniejsze parametry mechaniczne otrzymano dla PU60:40 o zawartości 60% trójfunkcyjnego PU6000 i 40% dwufunkcyjnego PU4000, natomiast najniższe dla PU100:0 o zawartości 100% trójfunkcyjnego PU6000.

Z przeprowadzonej analizy energetycznej PU-SMP MM2520 w procesie rozciągania w temperaturze pokojowej wynika, że praca zużyta na odkształcenie nieodwracalne nie magazynuje się, tylko w całości dysypuje. Może to mieć związek ze specyficzną budową polimeru z pamięcią kształtu, potwierdzoną przez badania strukturalne. Dla wyższej prędkości odkształcania otrzymano wyższe wartości pracy zużytej na odkształcenie nieodwracalne oraz wyższe wartości ciepła dyssypowanego. Zauważono ponadto, że ilość pracy zużytej na odkształcenia odwracalne nie zależy od prędkości odkształcania.

Oszacowana praca odkształcenia nieodwracalnego PU-SMP MM2520 w komorze termicznej jest zdecydowanie wyższa w temperaturze poniżej T_g , tj. w stanie szklistym, natomiast praca zużytkowana na odkształcenie odwracalne nie zależy od temperatury, w której przeprowadzono proces odkształcania. Wyniki te odzwierciedlają dane uzyskane z badań metodą DMA.

Zbadane w ramach rozprawy parametry aplikacyjne poliuretanów w różnych konfiguracjach termomechanicznego obciążania potwierdziły ich dobre właściwości pamięci kształtu, co jest istotne w przypadku zastosowań praktycznych. Po schłodzeniu poniżej T_g lub T_{trans} , a następnie odciążeniu, zmodyfikowany kształt próbek był zachowywany. Natomiast po ponownym podgrzaniu do temperatury powyżej T_g lub T_{trans} próbki powracały w dużym stopniu do stanu początkowego.

Porównując wartości parametrów zachowania i odzyskiwania kształtu, otrzymane dla trzech badanych materiałów w procesie termomechanicznego obciążania, stwierdzono, że poliuretan z pamięcią kształtu MM4520 o $T_g \approx 45^\circ\text{C}$ (II rodzaj) ma najkorzystniejsze właściwości pamięci kształtu. Jego parametr zachowania kształtu R_f wynosi około 98% i nie zależy od liczby cykli obciążania; moduł sprężystości jest wysoki i nie zmienia się w kolejnych cyklach. Natomiast wartość parametru odzyskiwania kształtu R_r wynosi 91% w pierwszym cyklu i wzrasta do 99% w trzecim cyklu. Otrzymane wyniki sugerują, że wstępna realizacja kilku cykli termomechanicznego obciążania, czyli tzw. trenowanie, podwyższa właściwości pamięci kształtu tych polimerów.

Poliuretan z pamięcią kształtu MM2520 o $T_g \approx 25^\circ\text{C}$ (I rodzaj) ma również dobre, aczkolwiek nieco niższe parametry pamięci kształtu: $R_f \approx 97\%$, $R_r \approx 87\%$. Dla cyklicznego obciążania wartość R_f wynosi około 95% dla pierwszego oraz 97% dla drugiego cyklu, a wartość parametru R_r wynosi 88% dla pierwszego i 99% dla drugiego cyklu.

PU-SMP o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$ (III rodzaj) wykazuje najniższe parametry pamięci kształtu z trzech badanych poliuretanów: dla PU60:40 R_f wynosi około 80%, $R_r \approx 85\%$; dla PU40:60 R_f jest trochę wyższy i wynosi 84%, a R_r również ma wartość 85%.

Podsumowując wyniki badań w programie termomechanicznego obciążania otrzymane dla wszystkich badanych poliuretanów stwierdzono, że najkorzystniejsze właściwości pamięci kształtu wykazują poliuretany produkcji *SMP Technologies Inc.* w Japonii. Właściwości zachowania i odzyskiwania kształtu materiałów o $T_{trans} \approx 100^\circ\text{C}$, wytworzonych w IK4-CIDETEC w Hiszpanii są mniej korzystne. Z kolei dla tych poliuretanów stwierdzono znacznie większy zakres odkształcenia, w którym w dużym stopniu zachowują i odzyskują swój kształt, co w przypadku niektórych aplikacji może być bardzo korzystne.

Oryginalne elementy pracy

1. Doświadczalne zbadanie sprzężeń termomechanicznych dla wybranych rodzajów polimeru z pamięcią kształtu w procesie różnych obciążeń mechanicznych i termicznych.
2. Zbadanie efektu termosprężystego w procesie rozciągania przy różnych prędkościach odkształcenia oraz wyznaczenie na tej podstawie granicy odwracalnego odkształcenia dla polimerów z pamięcią kształtu.
3. Określenie wpływu prędkości odkształcania i temperatury na przebieg charakterystyk mechanicznych, rozwój lokalizacji odkształcenia i procesów niszczenia poliuretanu z pamięcią kształtu.
4. Przeprowadzenie bilansu energetycznego w procesie rozciągania poliuretanu z pamięcią kształtu dla dwóch prędkości odkształcania: oszacowanie ilości pracy mechanicznej niezbędnej do odkształcenia, ilość energii dyssypowanej w materiale oraz energii zmagazynowanej.
5. Wytworzenie nowego poliuretanu z pamięcią kształtu o korzystnych właściwościach mechanicznych i dużym zakresie odkształcenia, scharakteryzowanie jego właściwości strukturalnych i termomechanicznych.
6. Wyznaczenie i analiza parametrów odzyskiwania i zachowania kształtu trzech rodzajów poliuretanu z pamięcią kształtu w różnych konfiguracjach programu termomechanicznego obciążania.

Bibliografia

1. Abdullaha S.A., Jumahata A., Abdullaha N.K., Frommann L., Determination of Shape Fixity and Shape Recovery Rate of Carbon Nanotube-filled Shape Memory Polymer Nanocomposites, *Procedia Engineering*, vol. 41, pp. 1641-1646, 2012
2. Adams G.W., Farris R.J., Latent energy of deformation of bisphenol a polycarbonate, *Journal of Polymer Science B*, vol. 26, no. 2, pp. 433-445, 1988
3. Adams G.W., Farris R.J., Latent energy of deformation of amorphous polymers: 1. Deformation calorimetry, *Polymer*, vol. 30, no. 10, pp. 1824-1828, 1989
4. Alexander L.R., *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, New York: Wiley-Interscience, 1969
5. Alexandru M., Cazacu M., Cristea M., Nistor A., Grigoras C., Simionescu B.C., Poly(siloxane-urethane) Crosslinked Structures Obtained by Sol-Gel Technique, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, no. 7, pp. 1708-1718, 2011
6. Alhazov D., Gradys A., Sajkiewicz P., Arinstein A., Zussman E. Thermo-mechanical behaviour of electrospun thermoplastic polyurethane nanofibers, *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 12, pp. 3851-3856, 2013
7. Arruda E.M., Boyce M.C., A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 41, pp. 389-412, 1993
8. Arruda E.M., Boyce M.C., Jayachandran R., Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers, *Mech. Mater.*, vol. 19, pp. 193-212, 1995
9. Asaka K., Oguro K., Bending of polyelectrolyte membrane platinum composites by electric stimuli, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 480, pp. 186-198, 2000
10. Ayres E., Orefice R.L., M.I. Yoshida M.I., Phase morphology of hydrolysable polyurethanes derived from aqueous dispersions, *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 8, pp. 3510-3521, 2007
11. Baer G.M., Wilson T.S., Benett W.J., Matthews D.L., Hartman J., Maitland D.J., Fabrication and *in vitro* deployment of a laser-activated shape memory polymer vascular stent. *Biomedical Engineering Online*, 6, 43, 2007
12. Behl M., Razzaq M.Y., Lendlein A., Multifunctional shape-memory polymers, *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3388-3410, 2010
13. Bellamkonda RV, Biomimetic materials: marine inspiration, *Nature Materials*, vol. 7, pp. 347-348, 2008
14. Benaarbia A., Chrysochoos A., Robert G., Influence of relative humidity and loading frequency on the PA6.6 cyclic thermomechanical behavior: Part I. Mechanical and thermal aspects, *Polymer Testing*, vol. 40, pp. 290-298, 2014
15. Bever M.B., Holt D.L., Titchener A.L., The Stored Energy of Cold Work, *Progress in Materials Science*, vol. 17, 5-177, 1973
16. Chang L.C., Read T.A., Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals - the Gold-Cadmium Beta Phase, *Transactions of AIME, Journal of Metals*, vol. 189, pp. 47-52, 1951

17. Cho J.W., Kim J.W., Jung Y.C., Goo N.S., Electroactive Shape-Memory Polyurethane Composites Incorporating Carbon Nanotubes, *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 26, pp. 412-416, 2005
18. Choi N., Lendlein A., Degradable shape-memory polymer networks from oligo[(L-lactide)-ran-glycolide]dimethacrylates, *Soft Matter*, vol. 3, pp. 901-909, 2007
19. Chrysochoos A., Martin O.G., Tensile test microcalorimetry for thermomechanical behaviour law analysis, *Materials Science and Engineering A*, vol. 108, pp. 25-32, 1989a
20. Chrysochoos A., Maissonneuve O., Martin G., Caumon H., Chezeaux J.C., Plastic and dissipated work and stored energy, *Nuclear Engineering and Design*, vol. 114, no. 3, pp. 323-333, 1989b
21. Chrysochoos A., Infrared thermography applied to the analysis of material behaviour: a brief overview, *Quantitative Infrared Thermography Journal*, vol. 9, no.2, pp.193-208, 2012
22. Cristea M., Ibanescu S., Cascaval C.N., Rosu D., Dynamic mechanical analysis of polyurethane-epoxy interpenetrating polymer networks, *High Performance Polymers*, vol. 21, no.5, pp. 608-623, 2009
23. Cristea M., Ionita D., Doroftei F., Simionescu B.C., Effect of long-term and short-term dynamic mechanical evaluation of networks based on urethane and soybean oil, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 17, pp. 317-326, 2013
24. Czech P., Okrasa L., Mechin F., Boiteux G., Ulanski J., Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks crosslinked by hyperbranched polyester, *Polymer*, vol.47, no. 20, pp. 7207-7215, 2006
25. de Las Heras Alacarán C., Pennadam S., Alexander C., Stimuli responsive polymers for biomedical applications, *Chemical Society Reviews*, vol. 34, pp. 276-285, 2005
26. De Nardo L., Alberti R., Cigada A., Yahia L., Tanzi M.C., Farè S., Shape memory polymer foams for cerebral aneurysm repair: effects of plasma sterilization on physical properties and cytocompatibility, *Acta Biomaterials*, vol. 5, pp. 1508-1518, 2009
27. Du H., Zhang J., Solvent induced shape recovery of shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol), *Soft Matter*, vol. 6, pp. 3370-3376, 2010
28. Dumoulin S., Louche H., Hopperstad O.S., Břrvik T., Heat sources, energy storage and dissipation in high-strength steels: Experiments and modelling, *European Journal of Mechanics A/Solids*, vol. 29, pp. 461-474, 2010
29. Dunic V., Pieczyska E.A., Tobushi H., Staszczak M., Slavkovic R. Experimental and numerical thermomechanical analysis of shape memory alloy subjected to tension with various stress and strain rates, *Smart Materials and Structures*, vol. 23, 055026 (11pp), 2014
30. Domańska A., Boczkowska A., Izydorczak M., Jaegermann Z., J. Kurzydłowski K.J., Polyurethanes used in the endoprosthesis of joints, *Polish Journal of Chemical Technology*, vol. 12, pp. 10-145, 2010
31. Farren W.S., Taylor G.I., The heat developed during plastic extension of metals, *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 107, no. 743, pp. 422-451, 1925
32. Feil H., Bae Y.H., Feijen T., Kim S.W., Mutual influence of pH and temperature on the swelling of ionizable and thermosensitive hydrogels, *Macromolecules*, vol. 25, pp. 5228-5230, 1992

33. Gadaj S.P., Galkowska E.A. (Pieczyska E.A.), Kaczmarek J., Oliferuk W., Determination of energy stored in metals in tensile tests (in Polish), IFTR Reports, no. 36, 1981
34. Gadaj S.P., Gałkowska E.A. (Pieczyska E.A.), Kaczmarek J., Oliferuk W., Modified method for determination of energy stored in metal during its deformation, *Bull. Acad. Polon. Sci., Seria Sci. Techn.*, vol. 30, no. 1-2, pp. 37-46, 1982
35. Gadaj P., Badanie zmian energii zmagazynowanej w metalach w wyniku poddawania ich powierzchniowym zabiegom technologicznym, Rozprawa doktorska, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, 1991
36. Gadaj S.P., Nowacki W.K., Pieczyska E.A., Changes of temperature during the simple shear test of stainless steel, *Archives of Mechanics*, vol. 48, no. 4, 779-788, 1996
37. Gadaj S.P., Nowacki W.K. and Tobushi H., Temperature evolution during tensile test of TiNi shape memory alloy, *Archives of Mechanics*, vol. 51, no. 6, pp. 649-663, 1999
38. Gadaj S.P., Pieczyska E.A., Nowacki W.K., Temperature changes of the polymer fibrous belts subjected to mechanical loading, *Engineering Transactions*, vol. 53, no. 2, pp. 147-163, 2005
39. Gunes I.S., Jana S.C., Shape memory polymers and their nanocomposites: a review of science and technology of new multifunctional materials, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, pp. 1616-1637, 2008
40. Hager M.D., Bode S., Weber C., Schubert U.S., Shape memory polymers: Past, present and future developments, *Progress in Polymer Science*, vol. 49-50, pp. 3-33, 2015
41. Halliday D., Resnick R., Walker J., *Podstawy fizyki*, tom 2., rozdz. 15.7, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2006
42. Han S., Gu B.H., Nam K.H., Im S.J., Kim S.C., Im S.S., Novel copolyester-based ionomer for a shape-memorybiodegradable material, *Polymer*, vol. 48, no.7, pp. 1830-1834, 2007
43. Han X.-J., Dong Z.-Q., Fan M.-M., Liu Y., Li J.-H., Wang Y.-F., Yuan Q.-J., Li B.-J., Zhang S., pH-Induced Shape-Memory Polymers, *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 33, pp. 1055-1060, 2012
44. Hayashi S., Properties and Applications of Polyurethane-Series Shape Memory Polymer, *Int. Prog. Urethanes*, vol. 6, pp. 90-115, 1993
45. Hayashi S., Kondo S., Kapadia P., Ushioda E., Room-Temperature-Functional Shape-Memory Polymers, *Plastics Engineering*, vol. 51, pp. 29-31, 1995
46. Hayashi S., Tasaka Y., Hayashi N., Akita Y., Development of smart polymer materials and its various applications, *Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Technical Review*, vol.41, no.1, pp. 1-4, 2004
47. Hu J.L., Ji F.L., Wong Y.W., Dependency of the shape memory properties of a polyurethane upon thermomechanical cyclic conditions, *Polymer International*, vol. 54, pp. 600-605, 2005
48. Hu J., Meng H., Li G., Ibekwe S.I., A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications, *Smart Materials and Structures*, vol. 21, pp. 053001 (23 pp), 2012
49. Huang W., On the selection of shape memory alloys for actuators. *Materials and Design*, vol. 23, pp. 11-19, 2002

50. Huang W.M., Yang B., An L., Li C., Chan Y.S., Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: demonstration and mechanism, *Applied Physics Letter*, vol. 86, pp. 114105-1-114105-3, 2005
51. Huang W.M., Yang B., Zhao Y., Ding Z., Thermo-moisture responsive polyurethane shape-memory polymer and composites: a review, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 3367-3381, 2010
52. Huang W.M., Yang B., Fu Y.Q., *Polyurethane Shape Memory Polymers*, CRC Press, Taylor & Francis, 2012
53. Inoue K., Yamashiro M., Iji M., Recyclable shape-memory polymer: poly(lactic acid) crosslinked by a thermoreversible Diels-Alder reaction, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 12, pp. 876-885, 2009
54. Ito K., Abe K., Li H.L., Ujihira Y., Ishikawa N., Hayashi S., Variation of free volume size and content of shape memory polymer polyurethane upon temperature studied by positron annihilation lifetime techniques and infrared spectroscopy, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles*, vol. 211, pp. 53-60, 1996
55. Jiang H.Y., Kelch S., Lendlein A., Polymers move in response to light, *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 1471-1475, 2006
56. Joo Y.-S., Cha J.-R., Gong M.-S., Biodegradable shape-memory polymers using polycaprolactone and isosorbide based polyurethane blends, *Materials Science & Engineering C*, vol. 91, pp. 426-435, 2018
57. Jung D.H., Jeong H.M., Kim B.K., Organic-inorganic chemical hybrids having shape memory effect, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp.3458-3466, 2010
58. Jung Y.C., Kim H.H., Kim Y.A., Kim J.H., Cho J.W., Endo M., Dresselhaus M.S., Optically active multi-walled carbon nanotubes for transparent, conductive memory-shape polyurethane film, *Macromolecules*, 43, pp. 6106-6112, 2010
59. Kempaiah R., Nie Z., From nature to synthetic systems: shape trans-formation in soft materials, *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 2, pp. 2357-2368, 2014
60. Kim B.K., Lee S.J., Xu M., Polyurethanes having shape memory effects, *Polymer*, vol. 37, no. 26, pp. 5781-5793, 1996
61. Klepaczko J., *Sprzężenia termomechaniczne w metalach*, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, 1978
62. Kolarik J., Secondary relaxations in glassy polymers: Hydrophilic polymethacrylates and polyacrylates, *Behavior of Macromolecules, Advances in Polymer Science*, vol. 46, pp. 119-161, 1982
63. Kwiatkowski D., Koszkuł J., Badanie właściwości dynamicznych kompozytów poliamidu 6 z włóknem szklanym, *Composites*, vol. 2, no. 3, pp. 117-120, 2002
64. Lendlein A., Kelch S., Shape-memory polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, pp. 2034-2057, 2002
65. Lendlein A., Langer R., Biodegradable, elastic shape memory polymers for potential biomedical applications, *Science*, vol. 296, pp. 1673-1676, 2002
66. Lendlein A., Jiang H., Jünger O., Langer R., Light-induced shape-memory polymers, *Nature*, vol.434, pp. 879-882, 2005
67. Lendlein A., Ed., *Shape-Memory Polymers*, Springer, Heidelberg, 2010

68. Li J., Viveros J.A., Wrue M.H., Anthamatten M., Shape-memory effects in polymer networks containing reversibly associating side-groups, *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 2851-2855, 2007
69. Li Z., Lambros J., Strain rate effects on the thermomechanical behaviour of polymers, *International Journal of Solids and Structures*, vol. 38, pp. 3549-3562, 2001
70. Liang C., C. A. Rogers C.A., Malafeew E., Investigation of Shape Memory Polymers and Their Hybrid Composites, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 8, pp. 380-386, 1997
71. Liu C., Qin H., Mather P.T., Review of progress in shape-memory polymers, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, pp. 1543-1558, 2007
72. Liu F., Urban M.W., Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp.3-23, 2010
73. Liu G., Guan C., Xia H., Novel Shape-Memory Polymer Based on Hydrogen Bonding, *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 1100-1104, 2006
74. Liu Y., Du H., Liu L., Leng J., Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review, *Smart Materials and Structures*, vol. 23, 023001 (22pp), 2014
75. Louche H., Tabourot L., Experimental Energetic Balance Associated to the Deformation of an Aluminum Multicrystal and Monocrystal Sheet, *Materials Science Forum*, vols. 467-470, pp. 1395-1400, 2004
76. Mackiewicz S., Ultradźwiękowe pomiary modułów sprężystości w kompozytach metalowo-ceramicznych, *Przegląd Spawalnictwa*, vol.86, no.10, pp. 7-11, 2014
77. Maj M., Wpływ kierunku wstępnego odkształcenia na proces magazynowania energii w polikryształach, Rozprawa doktorska, IFTR Reports, 2007
78. Makhosaxana X.P., Filipcsei G., Zrnyi M., Preparation and responsive properties of magnetically soft poly(N-isopropylacrylamide) gels, *Macromolecules*, vol. 33, pp. 1716-1719, 2000
79. Mather P.T., Luo X., Rousseau I.A., Shape memory polymer research, *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, pp. 445-471, 2009
80. Menard K.P., *Dynamic mechanical analysis: A Practical Introduction*, Boca Raton, CRC Press, 1999
81. Meng H., Hu J., A brief review of stimulus-active polymers responsive to thermal, light magnetic, electric, and water/solvent stimuli, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 21, pp. 859-885, 2010
82. Moreau S., Chrysochoos A., Muracciole J.-M., Wattrisse B., Analysis of thermoelastic effects accompanying the deformation of PMMA and PC polymers, *Comptes Rendus Mécanique*, vol. 333, no. 8, pp. 648-653, 2005
83. Muracciole J.M., Wattrisse B., Chrysochoos A., Energy balance of a semicrystalline polymer during local plastic deformation, *Strain*, vol. 44, no.6, pp. 468-474, 2008
84. Nike 2007, Featured Technology, Nike Sphere React Cool http://store.nike.com/?country=US&lang_locale=en_US&l=shop,pdp,ctr-inline/cid-100701/pid-240998#l=shop,pdp,ctr-inline/cid-100701/pid-240998
85. Oliferuk, W., Gadaj, S.P., Grabski, M.W., Energy storage during the tensile deformation of Armco iron and austenitic steel, *Materials Science and Engineering A*, vol. 70, pp. 131-141, 1985

86. Oliferuk W., Proces magazynowania energii i jego strukturalny aspekt podczas jednoosiowego rozciągania stali austenitycznej, Rozprawa habilitacyjna, IFTR Reports, 1997
87. Oliferuk W., Experimental investigations of thermomechanical couplings in TiNi shape-memory alloy during a torsion - tension (compression) test, *Archives of Mechanics*, vol. 51, no. 6, pp. 717-726, 1999
88. Oliferuk, W., Maj, M., Stress-strain curve and stored energy during uniaxial deformation of polycrystals, *European Journal of Mechanics A/Solids*, vol. 28, no. 2, pp. 266-272, 2009
89. Oliferuk W., Maj M., Litwinko R., Urbański L., Thermomechanical coupling in the elastic regime and elasto-plastic transition during tension of austenitic steel, titanium and aluminium alloy at strain rates from 10^{-4} to 10^{-1} s^{-1} , *European Journal of Mechanics A/Solids*, vol. 35, pp. 111-118, 2012
90. Ortega J.M., Wilson T.S., Bennett W.J. et al., Ortega J.M., Small W. IV, Wilson T.S., Bennett W.J., Loge J.M., Maitland D.J., A shape memory polymer dialysis needle adapter for the reduction of hemodynamic stress within arteriovenous grafts, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 54, pp. 1722-1724, 2007
91. Otsuka K., Wayman C.M., *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, 1998
92. Pawlak A., Rozanski A., Galeski A., Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene, *Mechanics of Materials*, vol. 67, pp. 104-118, 2013
93. Pawlak A., Galeski A., Rozanski A., Cavitation during deformation of semicrystalline polymers, *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no.5, pp. 921-958, 2014
94. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W., Investigation of thermomechanical coupling in an austenitic steel subjected to subsequent tensile deformation, *Proceedings of 11th International Conference of Experimental Mechanics*, Oxford, pp. 681-685, 1998a
95. Pieczyska E., Wpływ umocnienia cyklicznego materiału na efekt termosprężysty stali austenitycznej, Rozprawa doktorska (rozdział), Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, 1998b
96. Pieczyska E.A. Thermoelastic effect in austenitic steel referred to its hardening, *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, vol. 2, no. 37, pp. 349-368, 1999
97. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Temperature changes in polyamide subjected to low cyclic deformation, *Infrared Physics & Technology*, vol. 43, pp. 183-186, 2002a
98. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Thermoelastic and thermoplastic effects investigated in steel, polyamide and shape memory alloys, *Proceedings of SPIE, Thermosense XXIV*, USA, 4710, pp. 479-497, 2002b
99. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Tobushi H., Investigation of nucleation and propagation of phase transitions in TiNi SMA, *QIRT Journal*, vol. 1, no. 1, pp. 117-127, 2004
100. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Hoshio K., Makino Y., Tobushi H., Characteristics of energy storage and dissipation in TiNi shape memory alloy, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 6, no.8, pp. 889-894, 2005
101. Pieczyska E.A., Gadaj S.P., Nowacki W.K., Tobushi H., Phase transformation fronts evolution for stress- and strain-controlled tests in TiNi shape memory alloy, *Experimental Mechanics*, vol. 46, no. 4, pp. 531-542, 2006

102. Pieczyska E.A. Analiza doświadczalna właściwości termomechanicznych stopów TiNi oraz poliuretanu z pamięcią kształtu, Rozprawa habilitacyjna, IFTR Reports, 2008
103. Pieczyska E.A., Tobushi H., Kulasiński K., Development of transformation bands in TiNi SMA for various stress and strain rates studied by a fast and sensitive infrared camera, *Smart Materials and Structures*, vol. 22, 035007 (8 pp), 2013
104. Pieczyska E.A., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K., Staszczak M., Urbański L., Tobushi H., Hayashi S., Cristea M., Mechanical and Infrared Thermography Analysis of Shape Memory Polyurethane, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, no.7, pp. 2553-2560, 2014
105. Pieczyska E.A., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K., Staszczak M., Gradys A., Majewski M., Cristea M., Tobushi H., Hayashi S., Thermomechanical properties of polyurethane shape memory polymer - experiment and modeling, *Smart Materials and Structures*, vol. 24, no. 4, pp. 045043-16, 2015a
106. Pieczyska E.A., Staszczak M., Maj M., Tobushi H., Hayashi S., Investigation of thermal effects accompanying tensile deformation of Shape Memory Polymer PU-SMP, *Measurement Automation Monitoring*, vol. 61, no. 6, pp. 203-205, 2015b
107. Pieczyska E.A., Staszczak M., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K., Golasiński K., Cristea M., Tobushi H., Hayashi S., Investigation of thermomechanical couplings, strain localization and shape memory properties in a shape memory polymer subjected to loading at various strain rates, *Smart Materials and Structures*, vol. 25, no. 8, pp. 085002-1-15, 2016a
108. Pieczyska E.A., Staszczak M., Tobushi H., Takeda K., Matsui R., Hayashi S., Shape memory polymer - influence of temperature, strain rate and the loading history on the stress-strain curves, *Proceedings of SolMech2016, 40th Solid Mechanics Conference*, Warszawa, no.P194, pp.1-2, 2016b
109. Pieczyska E.A., Staszczak M., Kowalczyk-Gajewska K., Maj M., Golasiński K., Golba S., Tobushi H., Hayashi S., Experimental and numerical investigation of yielding phenomena in a shape memory polymer subjected to cyclic tension at various strain rates, *Polymer Testing*, vol. 60, pp. 333-342, 2017
110. Pissis P., Apekis L., Christodoulides C., Niaounakis M., Kyritsis A., Nedbal J., Water effects in polyurethane block copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, no. 9, pp. 1529-1539, 1996
111. Poilane C., Delobelle P., Lexcellent C., Hayashi S., Tobushi H., Analysis of the mechanical behavior of shape memory polymer membranes by nanoindentation, bulging and point membrane deflection tests, *Thin Solid Films*, vol. 379, pp. 156-165, 2000
112. Qi H.J., Boyce M.C., Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes, *Mechanics of Materials*, vol. 37, pp. 817-839, 2005
113. Qi H.J., Nguyen T.D., Castro F., Yakacki C.M., Shandas R., Finite deformation thermomechanical behaviour of thermally induced shape memory polymers, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 56, no. 5, pp. 1730-1751, 2008
114. Rabek J., *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN Warszawa, 2009
115. Rainer W.C., Redding E.M., Hitov J.J., Sloan A.W., Stewart W.D., *Polyethylene product and process*, US Pat., 3144398, 1964
116. Rebenfeld L., Makarewicz P.J., Weigmann H.-D., Wilkes G.L., Interactions between solvents and polymers in the solid state, *Journal of Macromolecular Science, Part C, Polymer Reviews*, vol. 15, no. 2, pp. 279-393, 1976

117. Ronnpagel D., Schwink Ch., Measurement of the stored energy of copper single crystals by means of a new deformation calorimetry method, *Acta Metallurgica*, vol. 26, no.2, pp. 319-331, 1978
118. Roy D., Cambre J.N., Sumerlin B.S., Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials, *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp.278-301, 2010
119. Salamatina O.B., Rudnev S.N., Voenniy V.V., Oleynik E.F., Heat and stored energy of plastic deformation of solid polymers and heterogeneous blends, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 38, pp. 1271-1281, 1992
120. Samaca Martinez J.R., Le Cam J.B., Balandraud X., Toussaint E., Cailard J., Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 1: thermal characterization, *Polymer*, vol. 54, no. 11, pp. 2717–2726, 2013
121. Santiago D., Ferrando F., De la Flor S., Influence of holding time and shape recovery in a Polyurethane Shape-Memory Polymer, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, no 7, pp. 2567-2573, 2014
122. Small W., Metzger M.F., Wilson T.S., Maitland D.J., Laser-activated shape memory polymer microactuator for thrombus removal following ischemic stroke: preliminary in vitro analysis, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 11, no. 4, pp. 892–900, 2005
123. Sobczak R., Nitkiewicz Z., Koszkul J., Badania dynamicznych właściwości mechanicznych kompozytów na osnowie polipropylenu wzmocnionych włóknem szklanym, *Composites*, vol. 2, no. 3, pp. 78-80, 2002
124. Sokolowski W., Tan S.C., Advanced self-deployable structures for space applications, *Journal of Spacecraft and Rockets*, vol. 44, pp. 750-754, 2007
125. Staszczak M., Pieczyska E.A., Maj M., Urbański L., Tobushi H., Hayashi S., Właściwości mechaniczne oraz zmiany temperatury polimeru z pamięcią kształtu w procesie rozciągania, *Pomiary Automatyka Kontrola*, vol. 59, no. 9, pp. 1002-1005, 2013
126. Staszczak M., Pieczyska E.A., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K., Cristea M., Tobushi H., Hayashi S., Estimation of shape fixity and shape recovery – crucial parameters for shape memory polymer applications, *Proceedings of SolMech 2014, 39th Solid Mechanics Conference*, Zakopane, pp.267-268, 2014
127. Staszczak M., Pieczyska E., Maj M., Kowalczyk-Gajewska K., Cristea M., Tobushi H., Hayashi S., Shape memory polymer – shape fixity and recovery in cyclic loading, *Proceedings of PCM-CMM 2015, 3rd Polish Congress of Mechanics and 21st Computer Methods in Mechanics*, Gdańsk, pp.147-148, 2015
128. Staszczak M., Pieczyska E., Maj M., Kukla D., Tobushi H., Infrared thermographic analysis of shape memory polymer during cyclic loading, *Measurement Science and Technology*, vol.27, no.12, pp. 124007-1-6, 2016a
129. Staszczak M., Pieczyska E.A., Tobushi H., Thermomechanical analysis of polyurethane shape memory polymer in cyclic loading – shape recovery and shape fixity, *Proceedings of SolMech 2016, 40th Solid Mechanics Conference*, Warszawa, pp.1-2, 2016b
130. Staszczak M., Pieczyska E.A., Odriozola I., Martin R., Investigation of functional properties of new shape memory polymer, *Proceedings of ICEM 2018, 18th International Conference on Experimental Mechanics*, Bruksela, pp.1-2, 2018

131. Sun L., Huang W.M., Thermo/moisture responsive shape-memory polymer for possible surgery/operation inside living cells in future, *Materials and Design*, vol. 31, no. 5, pp. 2684-2689, 2010
132. Takahashi T., Hayashi N., Hayashi S., Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 60, pp. 1061-1069, 1996
133. Taylor G.I., Quinney M.A., The latent energy remaining in a metal after cold working, *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 143, no. 849, pp. 307-326, 1934
134. Thomson W. (Lord Kelvin), On the thermoelastic and thermomagnetic properties of matter, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 20, no. 161, pp. 57-77, 1853
135. Tobushi H., Hayashi S., Kojima S., Mechanical properties of shape memory polymer of polyurethane series and their applications (Basic characteristics of stress-strain temperature relationship), *JSME international journal*, ser. I., vol. 35, no. 3, pp. 296 - 302, 1992
136. Tobushi H., Hara H., Yamada E., S. Hayashi S., Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series, *Smart Materials and Structures*, vol. 5, no 7, pp. 483-491, 1996a
137. Tobushi H., Hayashi S., Ikai A., Hara H., Thermomechanical Properties of Shape Memory Polymers of Polyurethane Series and their Applications, *Journal de Physique IV Colloque*, vol. 6, pp.C1-377-C1-384, 1996b
138. Tobushi H., Hashimoto T., Hayashi S ,Yamada E., Thermomechanical constitutive modeling in shape memory polymer of polyurethane series, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 8, pp. 711-718, 1997
139. Tobushi H., Hashimoto T., Ito N., Hayashi S., Yamada E., Shape Fixity and Shape Recovery in a Film of Shape Memory Polymer Polyurethane Series, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 9, pp. 127-136, 1998
140. Tobushi H., Okumura K., Endo M., Hayashi S., Thermomechanical properties of polyurethane shape-memory polymer foam, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 12, pp. 283-287, 2001a
141. Tobushi H., Okumura K., Hayashi S., Ito N., Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer, *Mechanics of Materials*, vol. 33, pp. 545-554, 2001b
142. Tobushi, H., Matsui, R., Hayashi, S., Shimada, D., The influence of shape-holding conditions on shape recovery of polyurethane-shape memory polymer foams, *Smart Materials and Structures*, vol. 13, pp. 881-887, 2004
143. Tobushi H., Hayashi S., Hoshio K., Miwa N., Influence of strain-holding conditions on shape recovery and secondary-shape forming in polyurethane-shape memory polymer, *Smart Materials and Structures*, vol. 15, pp. 1033-1038, 2006
144. Tobushi H., Hayashi S., Hoshio K., Eijri Y., Shape recovery and irrecoverable strain control in polyurethane shape-memory polymer, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, pp. 015009 (7pp), 2008
145. Tobushi H., Hayashi S., Pieczynska E., Date K., Nishimura Y., Three-way actuation of shape memory composite, *Arch. Mech.*, vol. 63, pp. 443-457, 2011
146. Tobushi H., Matsui R., Takeda K., Pieczynska E.A., *Mechanical Properties of Shape Memory Materials*, Nova Science Publishers, New York, 2013
147. Vernon L.B., Vernon H.M., *Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins*, US Pat., 2234993, 1941

148. Wagermaier W., Kratz K., Heuchel M., Lendlein A., Characterization methods for shape memory polymers, *Advances in Polymer Science*, vol. 226, pp. 97-145, 2010
149. Wang M., Liao Y., Chen D., Determination of linear thermal expansion coefficient of polymeric materials by infrared thermography, *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 175-178, 2013
150. Wattrisse B., Muracciole J.M., A. Chrysochoos A., Thermomechanical effects accompanying the localized necking of semi-crystalline polymers, *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 41, pp. 422-427, 2002
151. Węglewski W., Bochenek K., Basista M., Schubert Th., Jehring U., Litniewski J., Mackiewicz S., Comparative assessment of Young's modulus measurements of metal-ceramic composites using mechanical and non-destructive tests and micro-CT based computational modeling, *Computational Materials Science*, vol.77, pp. 19-30, 2013
152. Wei Z.G., Sandstroröm R., Miyazaki S., Shape-memory materials and hybrid composites for smart systems: Part I Shape-memory materials, *Journal of Materials Science*, vol. 33, no. 15, pp. 3743-3762, 1998
153. Willbourn A.H., The glass transition in polymers with the $(CH_2)_n$ group, *Transactions of the Faraday Society*, vol. 54, pp. 717-729, 1958
154. Williams R.O., Liquid-Gas Film Calorimeter for Deformation of Metals, *Review of Scientific Instruments*, vol. 34, pp. 639-643, 1963
155. Wolfenden A., The energy stored in copper single crystals, *Acta Metallurgica*, vol. 15, no. 6, pp. 971-978, 1967
156. Wolfenden A., The energy stored in a gold-silver alloy, *Scripta Metallurgica*, vol. 3, no. 7, pp. 429-434, 1969
157. Wu R., Lai J., Pan Y., Zheng Z., Ding X., High-strain slide-ring shape-memory polycaprolactone-based polyurethane, *Soft Matter*, vol. 14, pp. 4558-4568, 2018
158. Xie T., Rousseau I.A., Facile tailoring of thermal transition temperatures of epoxy shape memory polymers, *Polymer*, vol. 50, pp.1852-1856, 2009
159. Xie T., Recent advances in polymer shape memory, *Polymer*, vol. 52, 4985-5000, 2011
160. Yakacki C.M., Shandas R., Safranski D., Strong, tailored, biocompatible shape-memory polymer, *Advanced Functional Materials*, vol. 18, pp. 2428-2435, 2008
161. Yan X., Wang F., Zheng C., Huan F., Stimuli-responsive supramolecular polymeric materials, *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp.6042-6065, 2012
162. Yang B., Huang W.M., Li C., Li L., Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer, *Polymer*, vol. 47, pp. 1348-1356, 2006
163. Yang B., Influence of moisture in polyurethane shape memory polymers and their electrically conductive composites, PhD dissertation, Nanyang Technological University, Singapore, 2007
164. Yu K., Ge Q., H. Qi H.J., Reduced time as a unified parameter determining fixity and free recovery of shape memory polymers, *Nature Communications*, vol. 5, article number 3066, 2014
165. Zhai L., Stimuli-responsive polymer films, *Chem. Society Reviews*, vol. 42, pp. 7148-7160, 2013
166. Zhang S., Feng Y., Zhang L., Guo J., Xu Y., Biodegradable polyester urethane networks for controlled release of aspirin, *J. of Applied Polymer Science*, vol. 116, pp. 861-867, 2010
167. Żuchowska D., *Polimery konstrukcyjne*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000