

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
“FEDERICO II”**



*Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e  
della Produzione Industriale*

**DOTTORATO DI RICERCA  
IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE  
XXVI CICLO**

**Materiali leggeri magneto-sensibili basati su  
strutture polimeriche espanse e particelle  
con distribuzione spaziale controllata mediante campo magnetico**

Coordinatore

Prof. Giuseppe Mensitieri

Tutor

Prof. Giuseppe Mensitieri

Dottorando

Ing. Marco D'Auria

Co-relatori

Prof. Salvatore Iannace

Ing. Luigi Sorrentino

2011-2015



## Sommario

I materiali magneto-reologici e magneto-elastici rappresentano una specifica classe di *materiali intelligenti* che rispondono ad un campo magnetico esterno manifestando un rapido e reversibile cambiamento delle loro proprietà visco-elastiche. Le proprietà più significative di questi materiali sono l'effetto magnetostrittivo e la variazione della rigidità in seguito all'applicazione di un campo magnetico.

In passato sono stati proposti diversi materiali magneto-reologici solidi, ma la loro elevata densità richiedeva campi magnetici molto alti per distribuire le particelle in maniera ottimale e sfruttare la loro risposta magneto-elastica, riducendo in questo modo i loro potenziali campi di applicazione. A differenza dei fluidi magneto-reologici, i solidi magneto-elastici possono essere facilmente modellati e caratterizzati da una fissata distribuzione spaziale delle particelle definita durante la formatura, ottimizzando la risposta in una direzione preferenziale. La necessità di ridurre sia il peso delle strutture sia l'intensità dei campi utilizzati hanno creato una spinta verso lo sviluppo di materiali a bassa densità: i materiali porosi rappresentano una possibile soluzione a tali esigenze. I materiali espansi sono caratterizzati da una riduzione delle prestazioni meccaniche rispetto ai corrispettivi materiali compatti in proporzione all'aumento della porosità. Un modo per migliorarne le proprietà meccaniche è di rinforzarli con fibre corte o additivi particellari.

Partendo da queste considerazioni, sono stati sviluppati materiali magneto-elastici a bassa densità, costituiti da una matrice polimerica espansa al cui interno sono state disperse particelle magnetiche. Al fine di conferire e gestire le proprietà meccaniche e magneto-elastiche dei materiali, è stato applicato un campo magnetico durante il processo di espansione in modo da controllare la distribuzione delle par-

ticelle in strutture a catena, allineate lungo le linee del campo magnetico. Tale configurazione è stata consolidata dopo la reticolazione del polimero. I campioni con particelle in strutture a catena hanno mostrato migliorate prestazioni meccaniche in termini sia di modulo di Young a compressione (lungo la direzione di allineamento) sia di modulo di taglio (nella direzione ortogonale a quella di allineamento) rispetto agli espansi puri e agli espansi con una distribuzione casuale delle particelle. Per tutti i sistemi è stato studiato il comportamento magneto-meccanico, manifestando una risposta magneto-elastica in termini di variazioni di forza anche utilizzando campi magnetici di intensità moderata.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materiali e Metodi</b>	<b>9</b>
2.1	Materiali . . . . .	9
2.2	Attrezzature per la sintesi . . . . .	10
2.3	Preparazione dei campioni . . . . .	13
2.4	Tecniche di caratterizzazione . . . . .	14
2.4.1	Analisi morfologica . . . . .	14
2.4.2	Prove di compressione quasi-statiche . . . . .	15
2.4.3	Prove di taglio quasi-statiche . . . . .	16
2.4.4	Prove magneto-meccaniche . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Risultati e discussione</b>	<b>21</b>
3.1	Preparazione e morfologia . . . . .	21
3.2	Caratterizzazione meccanica . . . . .	31
3.2.1	Comportamento a compressione . . . . .	31
3.2.2	Considerazioni sul comportamento a compressione . . . . .	40
3.2.3	Comportamento a taglio . . . . .	48
3.2.4	Considerazioni sul comportamento a taglio . . . . .	55
3.3	Caratterizzazione magneto-elastica . . . . .	64

iv

*INDICE*

**4 Conclusioni**

**75**

**Bibliografia**

**79**

# Elenco delle figure

2.1	Stampo utilizzato per la produzione dei campioni: (A) base inferiore e cornice; (B) base superiore. . . . .	11
2.2	Griglia di teflon all'interno di una base dello stampo per l'alloggiamento dei magneti. . . . .	12
2.3	Rappresentazione (A) e foto (B) dei magneti al neodimio	13
2.4	Rappresentazione schematica di espansi (A) con particelle disperse in modo casuale e (B) con particelle allineate. . . . .	14
2.5	Rappresentazione schematica di una prova di compressione quasi-statica per un campione di tipo AP. . . . .	16
2.6	Rappresentazione schematica di una prova di taglio quasi-statica in configurazione <i>double lap</i> . . . . .	17
2.7	Rappresentazione della configurazione sperimentale per le prove magneto-meccaniche. . . . .	18
2.8	Fasi di una prova magneto-meccanica: (A) posizionamento del campione, (B) applicazione della deformazione e (C) applicazione del campo magnetico. . . . .	19
3.1	Micrografie ottiche dei campioni: (A) UF, (B) RP-BaFe-05, (C) AP-BaFe-05 e (D) AP-BaFe-10. . . . .	22

3.2	Micrografie ottiche dei campioni con particelle di ferro: (A) RP-Fe-15, (B) AP-Fe-05, (C) AP-Fe-10, (D) AP-Fe-15, (E) AP-Fe-20 e (F) AP-Fe-25. . . . .	23
3.3	Micrografie SEM dei campioni con particelle di ferro: (A) RP-Fe-05, (B) AP-Fe-05, (C) RP-Fe-15, (D) AP-Fe-15, (E) RP-Fe-25 e (F) AP-Fe-25. . . . .	25
3.4	Micrografie SEM dei campioni con particelle di ferro: (A) RP-Fe-05, (B) AP-Fe-05, (C) RP-Fe-15 e (D) AP-Fe-15. . . . .	26
3.5	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	32
3.6	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	32
3.7	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	34
3.8	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	34
3.9	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	36

3.10	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	37
3.11	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	38
3.12	Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	39
3.13	Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a compressione dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	41
3.14	Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a compressione dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	41
3.15	Moduli elastici a compressione degli espansi compositi in funzione della densità. Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard.	42
3.16	Moduli elastici a compressione degli espansi compositi in funzione della densità. Velocità di deformazione è pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard.	43
3.17	Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	45

3.18	Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	45
3.19	Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ : effetto dell'allineamento . . . . .	47
3.20	Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ : effetto dell'allineamento . . . . .	47
3.21	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	49
3.22	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	49
3.23	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	51
3.24	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	51
3.25	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	53

3.26	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	54
3.27	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	55
3.28	Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	56
3.29	Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a taglio dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	57
3.30	Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a taglio dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	58
3.31	Moduli elastici a taglio degli espansi compositi in funzione della densità. Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard. . . . .	59
3.32	Moduli elastici a taglio degli espansi compositi in funzione della densità. Velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ pari a $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard. . . . .	59
3.33	Grado di rinforzo a taglio e a velocità di deformazione $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ espresso in funzione del contenuto in peso delle particelle. . . . .	61

3.34	Grado di rinforzo a taglio e a velocità di deformazione $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-2}$ espresso in funzione del contenuto in peso delle particelle. . . . .	61
3.35	Grado di rinforzo a taglio in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3}$ : effetto dell'allineamento. . . . .	63
3.36	Grado di rinforzo a taglio in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2}$ espresso: effetto dell'allineamento. . . . .	63
3.37	Prova magneto-meccanica a deformazione 0,0 mm/mm: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe, (C) campione RP-BaFe e (D) campione AP-BaFe. . . . .	65
3.38	Attrazione e repulsione di particelle magnetiche in un materiale magneto-elastico a seconda delle loro mutue posizioni [94]. . . . .	66
3.39	Modello di un materiale magneto-sensibile con particelle magnetiche disposte in un reticolo rettangolare, quando (A) il campo magnetico non è applicato o (B) quando il campo magnetico è applicato [94]. . . . .	67
3.40	Energia di interazione ridotta $U_{ij}/U_0$ tra due dipoli magnetici in funzione della distanza ridotta $R_{ij}/r$ tra le particelle magnetiche e a differenti angoli di orientazione $\theta$ [94]. . . . .	67
3.41	Sforzo indotto dal campo magnetico in funzione della corrente di alimentazione dell'elettromagnete. . . . .	68
3.42	Instabilità per carichi di compressione di una cella di un espanso a celle aperte [69]. . . . .	69
3.43	Prova magneto-meccanica a deformazione 0,20 mm/mm: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe, (C) campione RP-BaFe e (D) campione AP-BaFe. . . . .	70



3.44	Prova magneto-meccanica a deformazione 0,0 mm/mm: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe, (C) campione RP-BaFe e (D) campione AP-BaFe. . . . .	72
3.45	Prova magneto-meccanica con campo magnetico applicato con onda quadra: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe e (C) campione AP-BaFe. . . . .	73



# Elenco delle tabelle

2.1	Principali proprietà fisiche dei reagenti utilizzati. . . . .	10
2.2	Proprietà fisiche delle cariche utilizzate. . . . .	10
2.3	Proprietà fisiche dei magneti. . . . .	12
3.1	Diametro medio delle celle e caratteristiche geometriche degli aggregati di particelle. . . . .	27
3.2	Composizione, densità misurata e porosità stimata dei campioni prodotti. (1) Percentuale volumetrica di particelle rispetto al volume apparente; (2) Percentuale volumetrica rispetto al volume di polimero. . . . .	28
3.3	Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico, $E$ ; sforzo, $\sigma_Y$ , e deformazione, $\epsilon_Y$ , allo snervamento) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	33
3.4	Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico, $E$ ; sforzo, $\sigma_Y$ , e deformazione, $\epsilon_Y$ , in corrispondenza dello snervamento) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	35
3.5	Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico, $E$ ; sforzo, $\sigma_Y$ , e deformazione, $\epsilon_Y$ , allo snervamento) per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	37

3.6	Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico, $E$ ; sforzo, $\sigma_Y$ , e deformazione, $\epsilon_Y$ , in corrispondenza dello snervamento) per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	39
3.7	Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio, $G$ e sforzo, $\tau_{10}$ , allo 0,10 mm/mm di deformazione) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	50
3.8	Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio, $G$ ; sforzo, $\tau_{10}$ , allo 0,10 di deformazione) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	52
3.9	Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio, $G$ ; sforzo, $\tau_{10}$ , allo 0,10 di deformazione) per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	54
3.10	Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio, $G$ ; sforzo, $\tau_{10}$ , allo 0,10 di deformazione per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	56
3.11	Prove magneto-meccaniche: variazioni dello sforzo $\Delta\sigma$ al variare della deformazione imposta. . . . .	71

# Capitolo 1

## Introduzione

I materiali magneto-reologici (MR) rappresentano una specifica classe di materiali intelligenti (in letteratura noti come *smart materials*) che rispondono ad un campo magnetico esterno manifestando un rapido e reversibile cambiamento delle loro proprietà visco-elastiche. Questi materiali sono multifunzionali e tipicamente si distinguono in fluidi MR [1,2] e solidi MR [3–17]. I materiali MR più comuni per applicazioni commerciali (come il controllo delle vibrazioni delle sedute di un veicolo [18] e le sospensioni principali per autoveicoli [19]) sono i fluidi MR: le particelle all'interno del fluido possono essere allineate lungo le linee di un campo magnetico esterno applicato e le loro proprietà reologiche possono cambiare radicalmente. I solidi MR (come elastomeri, gel ed espansi) sono facilmente modellati e caratterizzati da una fissata distribuzione spaziale delle particelle definita durante la formatura, a differenza dei fluidi MR. I solidi MR solitamente sono preparati miscelando le particelle magnetiche in precursori viscosi del solido. La possibilità di regolare le proprietà meccaniche dei solidi MR permette di utilizzarli in dispositivi a rigidità variabile, attuatori flessibili e muscoli artificiali [10,20] in grado di adattarsi a differenti condizioni.

A differenza dei fluidi MR, nei materiali solidi magneto-sensibili (MS) le particelle occupano delle posizioni medie fisse poiché non possono diffondere attraverso il reticolo polimerico. Quindi, a seconda che le particelle siano allineate o meno da un campo magnetico applicato durante la reticolazione del polimero, la distribuzione spaziale risultante delle particelle in questi materiali può essere sia isotropa sia anisotropa. I materiali MS con distribuzione isotropa delle particelle magnetiche sono sintetizzati mediante reticolazione di un fuso polimerico all'interno del quale le particelle magnetiche sono ben disperse e non viene applicato un campo magnetico esterno. Se viene applicato un campo magnetico omogeneo ad un fuso polimerico con particelle magnetiche, dopo la reticolazione le particelle all'interno del solido formano delle strutture a catena [8]. Recentemente, sono stati sintetizzati materiali MS con una distribuzione planare delle particelle utilizzando o campi magnetici con vettori rotanti della forza magnetica oppure applicando una forte sollecitazione di taglio prima del processo di reticolazione [21].

Le proprietà più significative dei materiali MS sono l'effetto magnetostrittivo e la variazione dei moduli meccanici [22]. L'effetto magnetostrittivo è legato alla variazione di forma di questi materiali quando viene applicato un campo magnetico. Poiché la deformazione dei materiali MS può essere sia positiva (elongazione) sia negativa (contrazione) rispetto alla direzione di applicazione del campo magnetico esterno, si possono distinguere, rispettivamente, in magnetostrizione positiva e negativa.

La magnetostrizione di questi materiali è stato oggetto di numerosi trattati sperimentali [22–27], analitici [28–31] e numerici [32–34]. Negli studi teorici del comportamento meccanico dei materiali MS, sono stati proposti diversi approcci analitici, che possono essere divisi in due gruppi: approccio con la Meccanica dei Continui [28, 29, 31, 35, 36] e approccio microscopico [37]. Nell'approccio con la Meccanica dei Continui, le equazioni elettromagnetiche sono accoppiate

con le equazioni delle deformazioni meccaniche e si assume che il materiale magnetico sia macroscopicamente omogeneo. Questo approccio prevede per i materiali MS una magnetostrizione positiva, cioè un'elongazione lungo il campo magnetico esterno [28, 29, 31]. I risultati dell'approccio della Meccanica dei Continui è in accordo con gli esperimenti [31, 38]: infatti si mostra che i materiali con una distribuzione omogenea delle particelle magnetiche manifestano un'espansione uniassiale lungo il campo magnetico.

Nel caso, invece, dell'approccio microscopico, si considera che le particelle magnetiche siano separate le une dalle altre da una matrice amagnetica. Le interazioni dipolo-dipolo tra le particelle magnetiche inducono delle attrazioni e delle repulsioni tra le particelle stesse a seconda delle loro mutue posizioni. Poiché c'è una forte dipendenza delle interazioni dipolo-dipolo dalle posizioni delle particelle, la distribuzione spaziale delle particelle all'interno della matrice influisce molto sul segno della magnetostrizione, come è stato mostrato nella simulazione [34] e nella sperimentazione [39]. Ad esempio, i materiali MS con distribuzione spaziale isotropa delle particelle mostrano un'espansione lungo il campo magnetico, mentre i materiali MS con una distribuzione spaziale delle particelle in strutture a catena manifestano una contrazione uniassiale [8].

Un altro aspetto importante è l'influenza del campo magnetico sui moduli elastici dei materiali MS. In molti lavori sperimentali è stata studiata la dipendenza dei moduli elastici statici dei materiali MS dall'ampiezza del campo magnetico esterno [7, 26, 40–48]. I lavori sperimentali dimostrano che i moduli statici di taglio aumentano all'aumentare dell'ampiezza del campo magnetico e dipendono anche dalla microstruttura, dalla frazione volumetrica e dalla distribuzione spaziale delle particelle magnetiche [41].

In passato sono stati proposti [49] diversi materiali MR solidi, ma la loro elevata densità corrispondeva alla necessità di avere dei campi magnetici molto alti (fino ad 1 T) per distribuire le particelle in ma-

niera ottimale e sfruttare la loro risposta magneto-elastica [50, 51], riducendo in questo modo i loro potenziali campi di applicazione. La distribuzione delle particelle può essere poi utilizzata per misure in tempo reale delle proprietà strutturali e funzionali in condizioni operative. L'applicazione di campi magnetici molto elevati solitamente induce delle micro-deformazioni. In particolare, questo comportamento è stato analizzato teoricamente e sperimentato per i solidi elastomerici MR [52–55].

L'elevata densità dei materiali MR solidi attualmente disponibili, la necessità di ridurre sia il peso delle strutture sia l'intensità dei campi utilizzati hanno creato una spinta verso lo sviluppo di materiali a bassa densità: i materiali porosi rappresentano una possibile soluzione a tali esigenze. Fino a poco tempo fa, gli espansi magneto-elastici sono stati considerati come materiali porosi contenenti fluidi MR [15–17, 56, 57]. I materiali espansi sono materiali leggeri con elevate proprietà specifiche strutturali e/o funzionali che possono essere controllate scegliendo correttamente la matrice polimerica e modificando la morfologia cellulare. Gli espansi magneto-elastici posso trovare applicazioni in campi dove sono necessarie leggerezza e proprietà specifiche, come supporti anti-vibranti e pannelli fonoassorbenti leggeri, che potrebbero essere controllati attivamente a differenza degli espansi convezionali passivi [11–13]. Gli espansi magneto-elastici sono riportati dal 2008 da Sorrentino et al., che hanno pubblicato alcuni lavori preliminari [52, 58, 59] su strutture porose leggere con micro-particelle allineate incorporate. Gli espansi MR recentemente stanno acquisendo un interesse crescente, confermando il potenziale degli espansi polimerici MS.

Gli espansi polimerici solitamente sono ottenuti incorporando o generando una reazione nella matrice un agente espandente, responsabile della formazione di una struttura bifasica solido/gas, con celle disperse nel polimero. I materiali espansi o cellulari vengono utilizzati diffusamente in applicazioni non strutturali (come nel campo



degli imballaggi, antiurti, imbottiture, isolamento termico e acustico [60, 61]) in cui le prestazioni meccaniche e l'integrità di questi materiali possono essere critiche. Sono anche impiegati nelle industrie energetiche e dei trasporti come materiali strutturali leggeri (in particolare come materiale del *core* di pannelli *sandwich* ad alta efficienza strutturale [62]). Per progettare una schiuma su misura per un'applicazione specifica bisogna considerare alcuni parametri: il modulo elastico, lo sforzo di snervamento [62] e la lunghezza del tratto in cui tale sforzo è praticamente costante (*plateau*) [63, 64].

Le proprietà meccaniche dei materiali cellulari sono fortemente dipendenti dalla struttura cellulare dell'espanso, come anche dalle proprietà del materiale solido che costituisce l'espanso, ed entrambi possono essere influenzati da additivi rinforzanti. Le proprietà meccaniche degli espansi sono fortemente correlate sia alla frazione di vuoto, tipicamente caratterizzata dalla densità relativa (definita come rapporto tra la densità dell'espanso e la densità del materiale di partenza di cui l'espanso è costituito) sia alla morfologia delle celle [65]. In schiume con una bassa densità relativa, molte delle proprietà meccaniche possono essere espresse in funzione della densità relativa secondo una legge di potenza [66–68]. Un'altra caratteristica importante per le proprietà meccaniche dei materiali cellulari è la forma delle celle: per i materiali cellulari sia sintetici sia naturali la forma delle celle tipicamente si presenta allungata in una direzione, implicando un materiale con proprietà anisotrope [69]. Le celle delle schiume polimeriche tendono ad essere allungate nella direzione di espansione (indicata anche come direzione di crescita dell'espanso). La regolarità della forma delle celle è influenzata principalmente dal processo di espansione, in particolare quando i materiali espandono in uno stampo e i vincoli geometrici ostacolano le celle a crescere con una forma sferica. Il comportamento meccanico degli espansi con celle anisotrope varia a seconda della direzione del carico, essendo superiore nella direzione in cui le celle sono allungate [69]. In questo

caso, infatti, la risposta assiale degli spigoli e delle pareti delle celle è massimizzata. Il limite di snervamento e la regione del plateau si spostano verso valori maggiori dello sforzo, poiché l'instabilità degli spigoli avviene sotto carichi più elevati. Come regola generale, per migliorare la risposta meccanica in una direzione preferenziale, le instabilità della struttura dovrebbero essere ridotte, come ampiamente evidenziato e modellato in letteratura [65, 70, 71]. Vale la pena sottolineare che, anche se gli espansi presentano un certo grado di anisotropia indotto dai vari processi di espansione, solitamente gli espansi mostrano prestazioni meccaniche isotrope.

Rinforzare gli espansi polimerici con fibre corte o additivi particellari rappresenta una potenziale via per migliorare le loro proprietà meccaniche e per ridurre il peso e i costi di questi materiali. Gli espansi di poliuretano sono ottimi candidati per avere un miglioramento dal punto di vista meccanico attraverso il rinforzo poiché le proprietà meccaniche del poliuretano sono relativamente scarse, ma il costo e la disponibilità li rendono convenienti se confrontati con altri materiali espansi o prodotti naturali. Numerosi studi hanno riportato miglioramenti nelle proprietà meccaniche di espansi polimerici rinforzati con fibre corte [72–76], particelle [53, 59, 77–80] e nano-particelle [68, 81–83]. Con questo tipo di approccio si riescono ad ottenere, a bassi contenuti di *filler*, materiali isotropi con moderati incrementi delle proprietà strutturali [75, 84, 85]. Quando viene utilizzato un alto contenuto di filler per incrementare fortemente la risposta meccanica [77, 79, 86] sono state sperimentate alcune difficoltà dovute allo scarso controllo della morfologia cellulare e a causa dell'interferenza del filler durante lo sviluppo della morfologia si ottengono bassi rapporti di espansione. Negli approcci basati sull'inserimento di rinforzi rigidi, gli spilli metallici [87, 88] o gli *stitch bonds* [89, 90] sono i metodi più utilizzati, come in alcune applicazioni delle strutture sandwich. Questi metodi sono meccanicamente efficaci ma hanno bisogno di una complessa e lunga fase di post-processo,

aumentando di contro sia i costi [91] sia la possibilità di danneggiare l'integrità dello strato espanso durante l'inserimento degli spilli. Inoltre, quando si richiede una risposta meccanica in una direzione preferenziale la dispersione isotropa delle particelle rinforzanti non è il metodo più efficiente di utilizzare il rinforzo del filler. A tal proposito, i materiali con il rinforzo allineato hanno mostrato un forte incremento della risposta meccanica (nella direzione di allineamento) rispetto ai sistemi in cui il rinforzo è disperso in maniera casuale [91]. Adottando questo approccio per aumentare la risposta meccanica e combinandola con l'applicazione di un campo magnetico, come sperimentato nei fluidi [92] e negli elastomeri [37, 93] magneto-reologici, Sorrentino et al. hanno prodotto espansi rinforzati basati su una matrice di poliuretano allineando le particelle magnetiche durante il processo di espansione con un basso campo magnetico (circa 0,1 T) [59]. Questi espansi hanno mostrato rilevanti incrementi sia del modulo di Young sia della resistenza a compressione (fino al 300% rispetto alle configurazioni con particelle non allineate). Inoltre, gli stessi materiali mostrano un potenziale comportamento "attivo" dovuto ai rilassamenti meccanici indotti da un campo magnetico [52]. Questo nuovo approccio può portare allo sviluppo di espansi intelligenti con caratteristiche strutturali regolate con un campo magnetico durante il processo di espansione e caratterizzati da proprietà funzionali non dipendenti da alcun fluido magneto-reologico disperso all'interno della struttura porosa.

In questo lavoro viene presentata una nuova classe di materiali intelligenti leggeri basati su una matrice di poliuretano espanso e micro-particelle magnetiche. In fase di produzione, la distribuzione delle particelle all'interno della matrice è manipolata mediante l'applicazione di un campo magnetico esterno di bassa intensità (minore di 0,1 T), si prevede di conferire a questi materiali migliorate proprietà strutturali sia a compressione nella direzione di applicazione del campo magnetico sia a taglio nella direzione ortogonale. Inoltre,

ci si attende che i campioni manifestino un comportamento magneto-elastico in seguito all'applicazione di un campo magnetico uniforme e che tale risposta dipenda dalla frazione volumetrica di particelle, nonché dalla distribuzione spaziale delle particelle.

# Capitolo 2

## Materiali e Metodi

### 2.1 Materiali

Per la realizzazione dei materiali leggeri con proprietà magneto-elastiche è stata scelta come matrice un espanso flessibile di poliuretano termoindurente. Tale scelta è stata stabilita dal fatto che essendo i precursori della matrice forniti allo stato di liquido, risultava più efficiente disperdere le micro-particelle in uno dei due precursori rispetto al caso di un fuso polimerico.

Per la sintesi degli espansi di poliuretano sono stati utilizzati reagenti di tipo commerciale (il Bayfit 12308/CO come poliolo e il Desmodur M-54 come diisocianato), entrambi forniti da BaySystems Italia. Il poliolo è stato già fornito di tutti gli additivi necessari per le reazioni di espansione, reticolazione e stabilizzazione. In Tabella 2.1 sono riportate alcune proprietà fisiche dei reagenti utilizzati.

Per conferire proprietà magneto-elastiche al sistema tal quale sono state utilizzate due tipologie di micro-particelle (dimensione delle particelle minore di  $44\ \mu\text{m}$ ) magnetiche: ferro (FE) e ferrite di bario ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), entrambe fornite da Sigma-Aldrich (Italia). Queste due

**Tabella 2.1:** Principali proprietà fisiche dei reagenti utilizzati.

Nome	Bayfit 12308/CO	Desmodur M-54
Materiale	Poliolo	Isocianato
Stato fisico	Liquido	Liquido
pH	Basico	n.d.
Densità [g/cm <sup>3</sup> ] a 25 °C	1,03±0,02	1,21±0,02
Viscosità [mPa·s] a 25 °C	1360	55
Temperatura di stoccaggio [°C]	18-25	18-25

micro-particelle presentano differenti proprietà meccaniche: il ferro è caratterizzato da un ciclo di isteresi molto stretto, basso campo coercitivo e alta induzione di saturazione, mentre la ferrite di bario presenta un campo coercitivo elevato, induzione residua abbastanza elevata e, quindi, un ciclo di isteresi piuttosto ampio. In Tabella 2.2 si riportano le principali caratteristiche fisiche delle particelle.

**Tabella 2.2:** Proprietà fisiche delle cariche utilizzate.

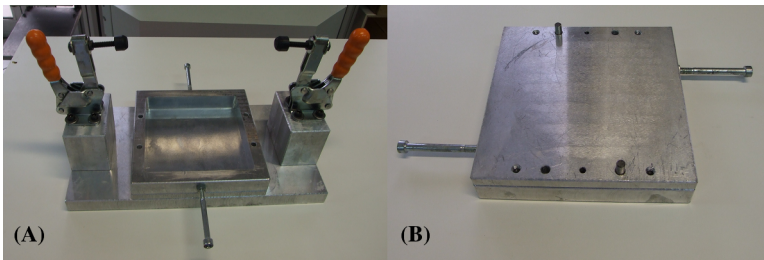
Materiale	Ferro	Ferrite di bario
Codice Prodotto	209309	383295
Formulazione	Fe	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
Purezza [%]	97	98
Forma	Polvere	Polvere
Densità [g/cm <sup>3</sup> ] a 25 °C	7,86	4,80
Dimensioni [μm]-[mesh]	44 - 325	44 - 325
Temperatura di fusione [°C]	1535	n.d.
Temperatura di ebollizione [°C]	2750	n.d.

## 2.2 Attrezzature per la sintesi

Nella fase di produzione dei materiali con distribuzione spaziale delle particelle controllata un problema fondamentale è stato quello

di avere un campo magnetico uniforme su una superficie relativamente grande. Per superare questa difficoltà è stato scelto di utilizzare dei magneti permanenti al neodimio, progettando uno stampo *ad hoc* con sedi per ospitare i magneti. In particolare, lo stampo (Figura 2.1) è stato realizzato in alluminio, materiale paramagnetico ( $\mu_r \approx 1$ ). Ha un volume interno pari a  $120 \times 120 \times 10 \text{ mm}^3$  ed è costituito da tre parti:

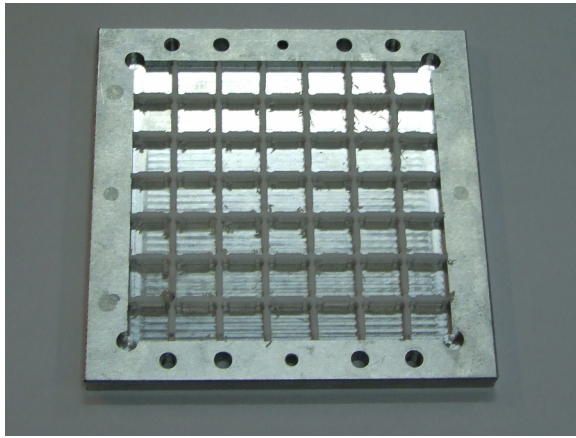
1. base inferiore con dispositivo di chiusura a ginocchiera;
2. cornice intercambiabile;
3. base superiore.



**Figura 2.1:** Stampo utilizzato per la produzione dei campioni: (A) base inferiore e cornice; (B) base superiore.

All'interno delle due basi (Figura 2.2) sono state ricavate delle sedi e in ognuna delle quali è stata inserita una griglia di teflon (PTFE), materiale completamente amagnetico, per l'alloggiamento dei magneti (Figura 2.3): in questo modo si instaura un regime di semi-stabilità tra i vari magneti. A conferma della validità della soluzione adottata, è stato misurato il campo magnetico all'interno dello stampo utilizzando una sonda trasversale ad effetto Hall (modello HMMT-6J04-VR della Lake Shore Cryotronics, Inc. – USA) e un

gaussmetro (modello DSP 475 della Lake Shore Cryotronics, Inc. – USA). Le misure sono state effettuate sia in testa alle due basi sia al centro dello stampo: nella parte centrale dello stampo il campo magnetico è praticamente costante ed è pari a circa 50 kA/m. In Tabella 2.3 si riportano le principali proprietà fisiche dei magneti permanenti.



**Figura 2.2:** Griglia di teflon all'interno di una base dello stampo per l'alloggiamento dei magneti.

**Tabella 2.3:** Proprietà fisiche dei magneti.

Materiale	Neodimio
Forma	Parallelepipedo
Dimensioni [mm <sup>3</sup> ]	15 × 15 × 5
Temperatura massima di esercizio [°C]	≤80
Densità di energia magnetica [J/m <sup>3</sup> ]	33 ÷ 35
Induzione residua [T]	1,17 ÷ 1,21



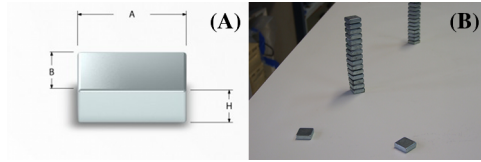


Figura 2.3: Rappresentazione (A) e foto (B) dei magneti al neodimio

## 2.3 Preparazione dei campioni

Per tutti i sistemi realizzati è stato adottato il criterio di mantenere la massa totale della matrice costante, cioè i campioni espansi sono stati prodotti mantenendo costante la massa del polimero nello stampo. Sono state preparate tre serie di campioni:

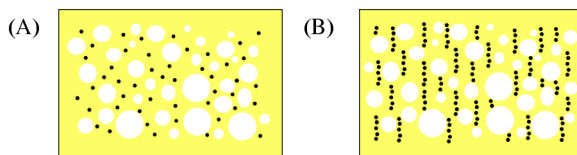
1. espansi tal quali, quindi senza micro-particelle;
2. campioni con particelle disperse in modo casuale, ottenuti facendo espandere i reagenti caricati senza l'applicazione del campo magnetico;
3. campioni con particelle allineate, ottenuti applicando un campo magnetico durante la fase di espansione.

Il rapporto poliolo/diisocianato è stato mantenuto costante e pari a 100/59 per tutti i campioni.

Le particelle magnetiche sono state aggiunte al poliolo all'interno di un contenitore e miscelati per 5 minuti a 2000 giri al minuto per mezzo di un omogenizzatore in modo da assicurare una buona dispersione. Nella fase successiva è stato aggiunto il diisocianato al poliolo caricato e i due reagenti sono stati miscelati intimamente per 10 secondi prima di essere versati nello stampo di alluminio. Per preparare i campioni con particelle allineate sono state utilizzate due serie di magneti permanenti, posizionate sui due lati opposti

dello stampo di alluminio nella direzione dello spessore. I campioni sono stati lasciati all'interno dello stampo per un tempo pari a 20 minuti in modo da assicurarsi che la struttura fosse stabilizzata. Successivamente, i campioni sono stati curati in stufa a 40 °C per 24 ore.

Per indagare sugli effetti del contenuto di particelle sia sul comportamento meccanico sia su quello magneto-elastico, sono stati preparati campioni con cinque percentuali in peso (da 5% al 25%) per le micro-particelle di ferro e quattro percentuali in peso (da 5% al 20%) per le micro-particelle di ferrite di bario. Nel seguito i campioni saranno codificati specificando il processo utilizzato (RP o AP, rispettivamente, per i campioni con particelle disperse in modo casuale e quelli con particelle allineate), la tipologia di particella (Fe o BaFe, rispettivamente, per ferro e ferrite di bario) e la percentuale in peso delle particelle. Gli espansi tal quali saranno indicati con UF, dal termine inglese *unfilled*. In Figura 2.4 viene riportata una rappresentazione dei sistemi RP e AP.



**Figura 2.4:** Rappresentazione schematica di espansi (A) con particelle disperse in modo casuale e (B) con particelle allineate.

## 2.4 Tecniche di caratterizzazione

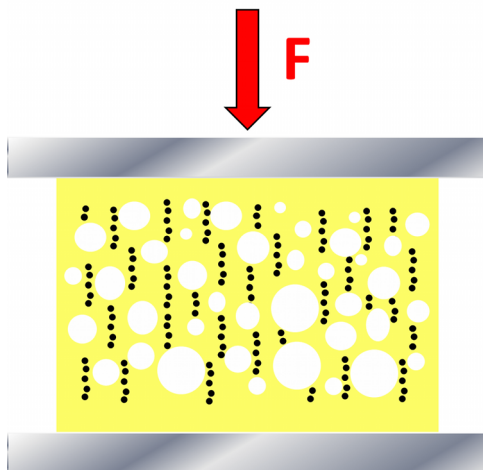
### 2.4.1 Analisi morfologica

Per valutare la morfologia dei campioni in termini di dimensione media delle celle sono state condotte delle analisi con microscopio

ottico (PlanApo MZ16, della Leica MicroSystems - Germania). I campioni osservati non hanno subito trattamenti prima di essere osservati. Per determinare la lunghezza e il rapporto di forma degli aggregati di particelle presenti nei campioni di tipo AP sono state condotte prove di microscopia elettronica a scansione (SEM) ad emissione di campo (Quanta 200 FEG, della FEI, Eindhoven - Olanda). In queste prove i campioni sono stati metallizzati con oro-palladio e le osservazioni sono state effettuate ad alto vuoto, con tensioni di 20kV. Inoltre, è stata valutata la densità di tutti i campioni, calcolata come il rapporto tra la massa e il volume di campioni a forma di parallelepipedo aventi dimensioni pari a 50 mm x 20 mm x 10 mm (lunghezza x larghezza x spessore), ricavati dalla zona centrale dei panetti espansi in modo da ridurre gli effetti di bordo legati alla disomogeneità morfologica della struttura cellulare.

### 2.4.2 Prove di compressione quasi-statiche

Il comportamento a compressione dei campioni è stato valutato utilizzando una macchina universale trazione-compressione (modello 4304 della SANS – China, ora MTS – USA) equipaggiata con una cella di carico da 5 kN. Le prove sono state condotte su provini di forma parallelepipeda con dimensioni pari a 50 mm x 20 mm x 10 mm (lunghezza x larghezza x spessore). La direzione di spostamento della traversa è stata fatta coincidere con la direzione di espansione e, nel caso dei sistemi di tipo AP, anche con la direzione di allineamento delle particelle (Figura 2.5). Per valutare il comportamento viscoelastico dei materiali sono state considerate due velocità di deformazione, pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Per ciascuna configurazione sono stati testati tre campioni e sono stati valutati i valori medi e le deviazioni standard del modulo di Young a compressione, dello sforzo e della deformazione allo snervamento.

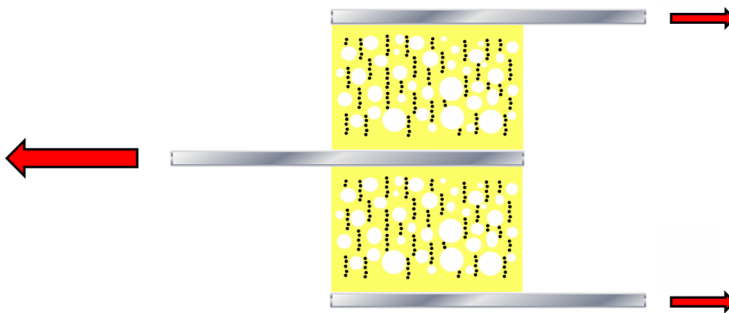


**Figura 2.5:** Rappresentazione schematica di una prova di compressione quasi-statica per un campione di tipo AP.

### 2.4.3 Prove di taglio quasi-statiche

Per valutare il comportamento a taglio dei campioni è stata utilizzata una configurazione di tipo *double lap*, in cui due campioni di forma parallelepipedica con dimensioni pari a 50 mm x 20 mm x 10 mm (lunghezza x larghezza x spessore) sono stati posizionati tra un piatto interno di alluminio e due piatti esterni, come riportato in Figura 2.6. Per questo tipo di prova è stata utilizzata una macchina universale trazione-compressione (modello 4304 della SANS – Cina, ora MTS – USA) equipaggiata con un cella di carico da 5 kN. La direzione di spostamento della traversa è stata fatta coincidere con la direzione ortogonale a quella di espansione e, nel caso dei sistemi di tipo AP, anche con la direzione ortogonale a quella di allineamento delle particelle. Per valutare il comportamento viscoelastico dei materiali sono state considerate due velocità di deformazione, pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Per ciascuna configurazione sono stati te-

stati tre campioni e sono stati valutati i valori medi e le deviazioni standard del modulo di taglio e dello sforzo a deformazione pari a 0,10 mm/mm.

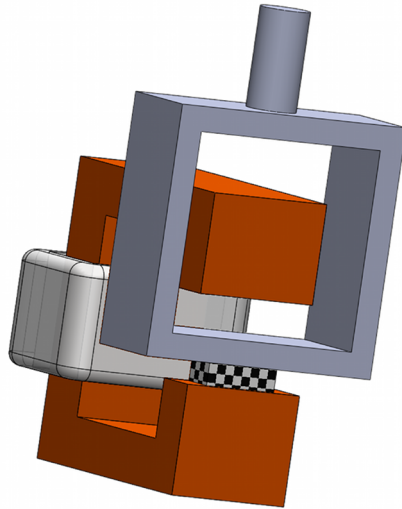


**Figura 2.6:** Rappresentazione schematica di una prova di taglio quasi-statica in configurazione *double lap*.

#### 2.4.4 Prove magneto-meccaniche

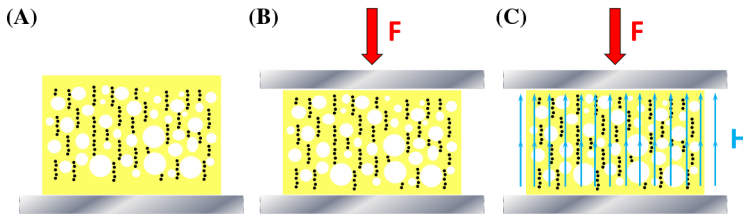
Per poter applicare il campo magnetico sui campioni durante la caratterizzazione meccanica è stata progettata una configurazione sperimentale fatta su misura per evitare che ci fossero interferenze con il flusso del campo magnetico. La strumentazione di prova è costituita da un dipolo elettromagnetico a forma di C con un'apertura di 30 mm e da un telaio di PMMA per applicare una deformazione e misurare la risposta meccanica del campione in prova (Figura 2.7). Per alimentare e gestire il dipolo elettromagnetico sono stati utilizzati un amplificatore operazionale ad alta velocità BOP 100-4M (KEPCO, Inc. – USA) e un generatore di forme d'onda TGA12104

(Aim-Tti della Thurlby Thandar Instruments Limited – UK). Per misurare il campo magnetico effettivo sono stati utilizzati una sonda trasversale ad effetto Hall (modello HMMT-6J04-VR della Lake Shore Cryotronics, Inc. – USA) e un gaussmetro (modello DSP 475 della Lake Shore Cryotronics, Inc. – USA). Il telaio di PMMA è stato fissato ad una macchina universale trazione-compressione (LRX Plus della Lloyd Instruments AMETEK Inc. – USA) equipaggiata con una cella di carico di 100 N allo scopo di misurare la risposta statica e dinamica dei campioni durante l'applicazione del campo magnetico. Tutti i segnali (carico, corrente di alimentazione del dipolo elettromagnetico e campo magnetico) sono stati registrati simultaneamente su uno oscilloscopio WaveRunner 6030A della LeCroy, Teledyne Technologies Incorporated – USA.



**Figura 2.7:** Rappresentazione della configurazione sperimentale per le prove magneto-meccaniche.

Le prove magneto-elastiche sono state eseguite applicando prima una deformazione costante e poi un campo magnetico variabile nel tempo lungo la direzione in cui è avvenuta la fase di espansione (Figura 2.8). Sono stati utilizzati tre valori di pre-deformazione (0 mm/mm, 0,05 mm/mm e 0,20 mm/mm) per investigare il comportamento magneto-elastico. Prima di applicare il campo magnetico si è atteso che la risposta meccanica si stabilizzasse, con tempi pari a 20 minuti. Quindi è stato applicato un campo magnetico variabile nel tempo (onda quadra e triangolare) e sono state registrate le variazioni di forza. L'ampiezza e la frequenza del campo magnetico sono stati impostati rispettivamente a 120 kA/m e 0,05 Hz. Le prove sono state condotte su campioni con dimensioni pari a 50 mm x 20 mm x 10 mm (lunghezza x larghezza x spessore).



**Figura 2.8:** Fasi di una prova magneto-meccanica: (A) posizionamento del campione, (B) applicazione della deformazione e (C) applicazione del campo magnetico.





# Capitolo 3

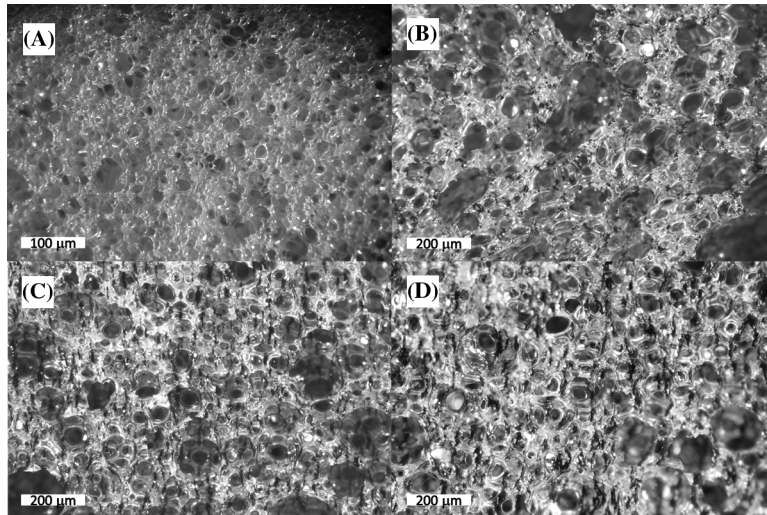
## Risultati e discussione

### 3.1 Preparazione e morfologia

Sui campioni prodotti sono state condotte analisi al microscopio per caratterizzare i materiali prodotti in termini morfologici (dimensione media delle celle, lunghezza e rapporto di forma delle catene di particelle), per valutare l'efficienza dell'attrezzatura sviluppata e l'effetto del campo magnetico applicato per la realizzazione dei campioni con distribuzione controllata delle particelle.

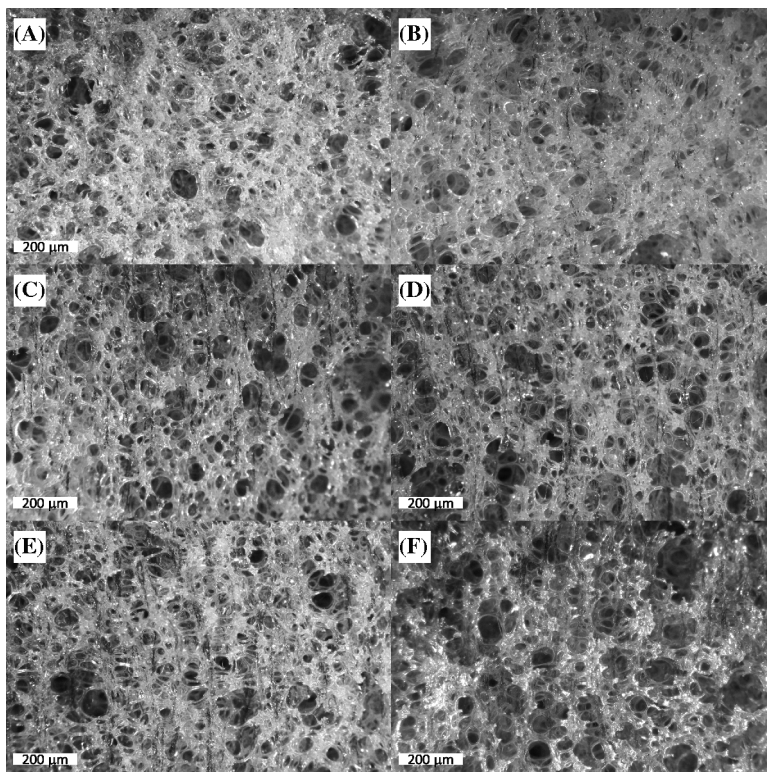
Dalle immagini realizzate mediante microscopia ottica, eseguita con ingrandimenti 5x, si può osservare come tutti i materiali presentino una struttura prevalentemente a celle aperte (Figure 3.1 e 3.2). Inoltre, risulta che i sistemi RP presentano una buona dispersione delle particelle all'interno della fase solida dell'espanso. Invece nei campioni AP si può osservare come la distribuzione delle particelle sia stata modificata mediante l'applicazione del campo magnetico: infatti si può notare all'interno della matrice poliuretana la presenza di strutture filiformi, tutte allineate nella stessa direzione. La lunghezza di queste strutture, come si evince dal confronto delle immagini,

dipende dal contenuto di particelle.



**Figura 3.1:** Micrografie ottiche dei campioni: (A) UF, (B) RP-BaFe-05, (C) AP-BaFe-05 e (D) AP-BaFe-10.

Per un'analisi più approfondita, soprattutto in termini di misure, è stata condotta un'analisi con il microscopio elettronico a scansione (SEM) con ingrandimenti di 80x e 200x. Le osservazioni al microscopio elettronico confermano che tutti i materiali presentano una struttura a celle aperte. Grazie al maggior potere risolutivo del microscopio elettronico, si può osservare che gli espansi tal quali e quelli con micro-particelle di ferro esibiscono una morfologia a celle completamente aperte, con alto grado di interconnessione e la quasi totalità della fase polimerica si ritrova negli spigoli delle celle; invece, gli espansi con micro-particelle di ferrite di bario mostrano una morfologia a celle parzialmente aperte, con un più basso grado di interconnessione e parte del polimero presente nelle pareti sottili delle celle. Dalle immagini acquisite al SEM, inoltre, si può osservare come



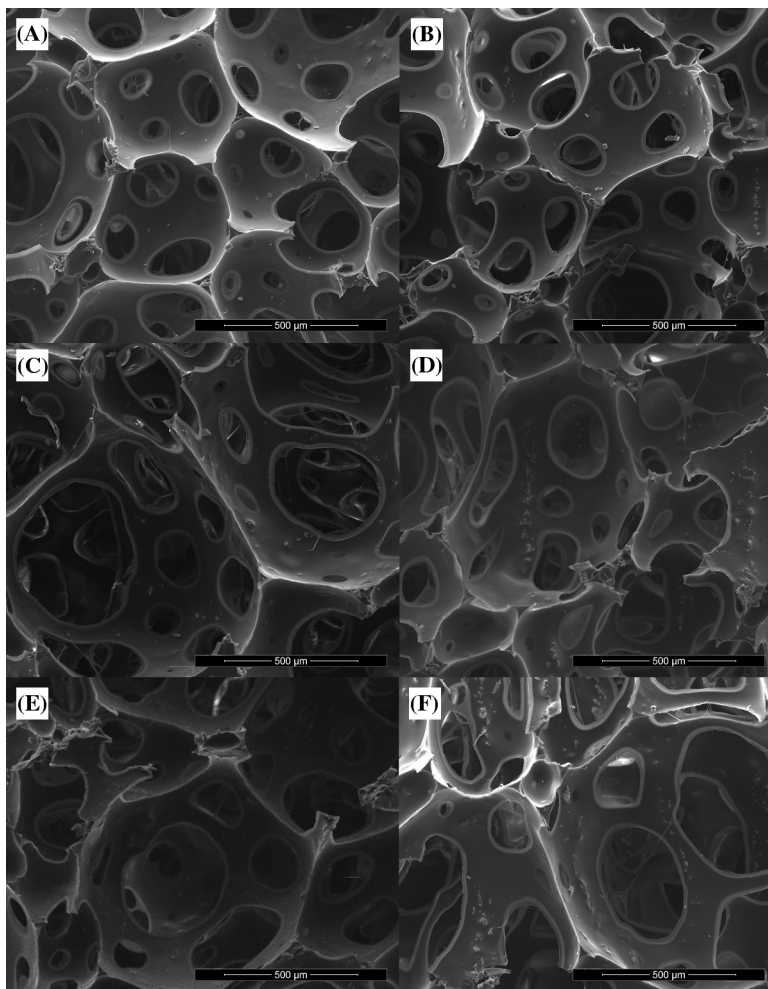
**Figura 3.2:** Micrografie ottiche dei campioni con particelle di ferro: (A) RP-Fe-15, (B) AP-Fe-05, (C) AP-Fe-10, (D) AP-Fe-15, (E) AP-Fe-20 e (F) AP-Fe-25.

le celle del sistema tal quale e di quelli con particelle di ferro presentano una forma leggermente allungata nella direzione in cui è avvenuta l'espansione, mentre i sistemi con particelle di ferrite di bario sono costituite da celle con una forma quasi sferica. A più alte percentuali in peso di particelle la morfologia delle celle risulta irregolare, ripercuotendosi sulle prestazioni meccaniche a compressione. Infine, dall'analisi al microscopio elettronico è emerso che nei campioni di tipo AP le particelle formano delle strutture allineate lungo le linee del campo magnetico sotto forma di catene di particelle separate le une dalle altre da zone di polimero.

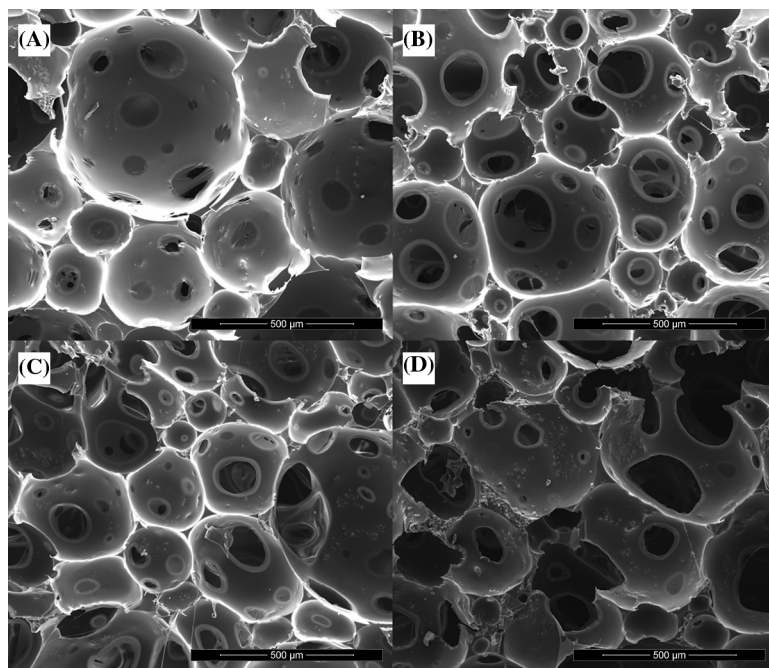
Data l'importanza che la morfologia cellulare riveste sul comportamento meccanico di un espanso, dalle immagini SEM acquisite sono stati misurati i diametri delle celle per tutti i campioni, di cui si riportano i valori medi e le deviazioni standard nella Tabella 3.1. Tutti i sistemi presentano un valore medio dei diametri delle celle molto simili (compresi tra i 600 e i 700  $\mu\text{m}$ ) indicando che la presenza delle particelle non influisce su tale parametro.

Per valutare l'effetto che i parametri caratteristici delle strutture allineate nei campioni AP hanno sul comportamento degli espansi, tali strutture sono state caratterizzate in termini di lunghezza e del rapporto di forma (Tabella 3.1). Si può notare come nei campioni con micro-particelle di ferro sia la lunghezza sia il rapporto di forma degli aggregati sono crescenti con la concentrazione di particelle utilizzata, mentre i campioni con micro-particelle di ferrite di bario gli aggregati sono caratterizzati da lunghezze crescenti e da rapporti di forma più bassi all'aumentare della percentuale di particelle. In alcuni casi la lunghezza media delle catene di particelle supera il diametro medio delle celle.

Nella Tabella 3.2 sono riportate le densità misurate di tutti i campioni. I campioni tal quali presentano una densità media di 95  $\text{kg}/\text{m}^3$ , il valore più basso tra tutti i sistemi. Le densità più elevate tra i campioni caricati sono state di 127  $\text{kg}/\text{m}^3$  e di 152  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,



**Figura 3.3:** Micrografie SEM dei campioni con particelle di ferro: (A) RP-Fe-05, (B) AP-Fe-05, (C) RP-Fe-15, (D) AP-Fe-15, (E) RP-Fe-25 e (F) AP-Fe-25.



**Figura 3.4:** Micrografie SEM dei campioni con particelle di ferro: (A) RP-Fe-05, (B) AP-Fe-05, (C) RP-Fe-15 e (D) AP-Fe-15.

**Tabella 3.1:** Diametro medio delle celle e caratteristiche geometriche degli aggregati di particelle.

Campione	Celle		Aggregati di particelle
	Diametro ( $\mu\text{m}$ )	Lunghezza ( $\mu\text{m}$ )	Fattore di forma ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ )
UF	$677 \pm 74$	-----	-----
RP-Fe-05	$673 \pm 239$	-----	-----
RP-Fe-10	$655 \pm 180$	-----	-----
RP-Fe-15	$699 \pm 138$	-----	-----
RP-Fe-20	$722 \pm 241$	-----	-----
RP-Fe-25	$708 \pm 198$	-----	-----
AP-Fe-05	$616 \pm 130$	$231 \pm 81$	$6,3 \pm 1,9$
AP-Fe-10	$645 \pm 182$	$227 \pm 79$	$5,9 \pm 1,8$
AP-Fe-15	$641 \pm 197$	$372 \pm 160$	$6,2 \pm 2,5$
AP-Fe-20	$656 \pm 120$	$455 \pm 218$	$6,2 \pm 2,9$
AP-Fe-25	$707 \pm 100$	$885 \pm 612$	$7,3 \pm 3,2$
RP-BaFe-05	$604 \pm 140$	-----	-----
RP-BaFe-10	$609 \pm 106$	-----	-----
RP-BaFe-15	$612 \pm 166$	-----	-----
RP-BaFe-20	$644 \pm 96$	-----	-----
AP-BaFe-05	$625 \pm 224$	$231 \pm 81$	$4,6 \pm 0,8$
AP-BaFe-10	$634 \pm 246$	$227 \pm 79$	$4,4 \pm 1,4$
AP-BaFe-15	$632 \pm 115$	$372 \pm 160$	$4,3 \pm 1,4$
AP-BaFe-20	$608 \pm 130$	$455 \pm 218$	$3,8 \pm 0,6$

**Tabella 3.2:** Composizione, densità misurata e porosità stimata dei campioni prodotti. (1) Percentuale volumetrica di particelle rispetto al volume apparente; (2) Percentuale volumetrica rispetto al volume di polimero.

Campione	Contenuto di particelle (%) in			Densità (kg/dm <sup>3</sup> )	Porosità (%)
	peso	volume (1)	volume (2)		
UF	0	0	0	0,095 ± 0,007	91,3 ± 0,7
RP-Fe-05	5	0,06	0,69	0,103 ± 0,003	91,0 ± 0,2
RP-Fe-10	10	0,12	1,83	0,101 ± 0,012	91,5 ± 1,0
RP-Fe-15	15	0,20	2,05	0,118 ± 0,009	90,5 ± 0,7
RP-Fe-20	20	0,27	2,72	0,126 ± 0,009	90,2 ± 0,7
RP-Fe-25	25	0,32	3,37	0,124 ± 0,012	90,7 ± 0,9
AP-Fe-05	5	0,06	0,69	0,102 ± 0,008	91,1 ± 0,7
AP-Fe-10	10	0,12	1,38	0,100 ± 0,011	91,6 ± 0,9
AP-Fe-15	15	0,18	2,05	0,111 ± 0,008	91,1 ± 0,6
AP-Fe-20	20	0,27	2,72	0,127 ± 0,014	90,1 ± 1,1
AP-Fe-25	25	0,31	3,37	0,123 ± 0,008	90,7 ± 0,6
RP-BaFe-05	5	0,12	1,13	0,118 ± 0,004	89,6 ± 0,4
RP-BaFe-10	10	0,26	2,23	0,139 ± 0,006	88,3 ± 0,5
RP-BaFe-15	15	0,39	3,31	0,145 ± 0,013	88,1 ± 1,1
RP-BaFe-20	20	0,47	4,37	0,136 ± 0,012	89,2 ± 1,0
AP-BaFe-05	5	0,14	1,13	0,139 ± 0,015	87,8 ± 1,4
AP-BaFe-10	10	0,26	2,23	0,140 ± 0,013	88,2 ± 1,1
AP-BaFe-15	15	0,41	3,31	0,152 ± 0,013	87,6 ± 1,0
AP-BaFe-20	20	0,52	4,37	0,151 ± 0,013	88,0 ± 1,0



rispettivamente, per i sistemi AP-Fe-20 e AP-BaFe-15. La porosità  $P$ , ipotizzando che durante la fase di espansione non ci siano perdite in massa nelle reazioni tra poliolo e isocianato, è stata valutata come il complemento a 1 del volume reale occupato dalla fase solida mediante la seguente relazione

$$P = 1 - R$$

con

$$R = \frac{\rho_f}{\rho_s}$$

in cui  $R$  è la densità relativa,  $\rho_f$  la densità del campione espanso e  $\rho_s$  la densità del campione prima del processo di espansione. Per quanto riguarda la matrice di poliuretano, essendo costituita da 100 parti di poliolo e 59 parti di diisocianato,  $\rho_s$  risulta pari a  $1,097 \text{ kg/m}^3$ . Allo stesso modo sono state calcolate le densità dei sistemi compatti con micro-particelle, tenendo in considerazione la percentuale di massa in più rappresentata dalle cariche, e sono state stimate le porosità di tutti i sistemi, riportate nella Tabella 3.2. Dai dati riportati, si può osservare che i sistemi con particelle di ferro hanno una porosità simile a quella del sistema tal quale (pari a 0,91), mentre i sistemi con ferrite di bario presentano valori di porosità leggermente più bassi: ciò è indice di una minore espansione di questi campioni con parte del polimero costituente le pareti delle celle, come evidenziato dalle osservazioni al SEM. La realizzazione di sistemi con porosità simili ha permesso di confrontare le prestazioni meccaniche degli espansi tenendo in considerazione la densità e il contenuto di particelle. È stata valutata, quindi, la percentuale volumetrica delle particelle presenti nei campioni, calcolata sia rispetto al volume del polimero sia rispetto al volume apparente dell'espanso. Per i sistemi con particelle di ferro si va da poco più dello 0,06% a circa 0,30%, rispettivamente, per i campioni con 5% e 25% in peso; mentre per i sistemi

con particelle di ferrite di bario si passa da poco più dello 0,10% a circa 0,50%, rispettivamente, per i campioni con 5% e 20% in peso.

## 3.2 Caratterizzazione meccanica

Data la presenza di strutture a catena costituite da particelle più rigide del poliuretano, ci si attende che tali strutture possano dare un forte contributo strutturale. Pertanto, gli espansi rinforzati sono stati sottoposti a caratterizzazione volte ad identificare relazioni tra prestazioni e parametri caratteristici.

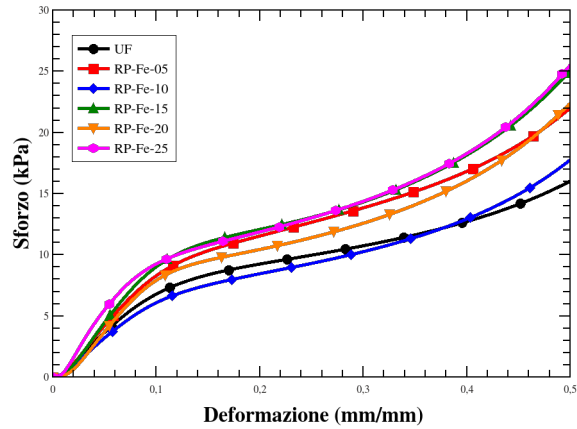
### 3.2.1 Comportamento a compressione

Tutti i sistemi prodotti sono stati caratterizzati a compressione nella direzione in cui è avvenuta la fase di espansione, che coincide, per i campioni di tipo AP, con la direzione di allineamento delle particelle. I materiali sono stati testati a due diverse velocità di deformazione ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) per valutare il contributo della viscoelasticità del polimero e della permeazione dell'aria attraverso le celle. Per una più chiara esposizione i sistemi saranno confrontati in base al tipo di micro-particelle utilizzato.

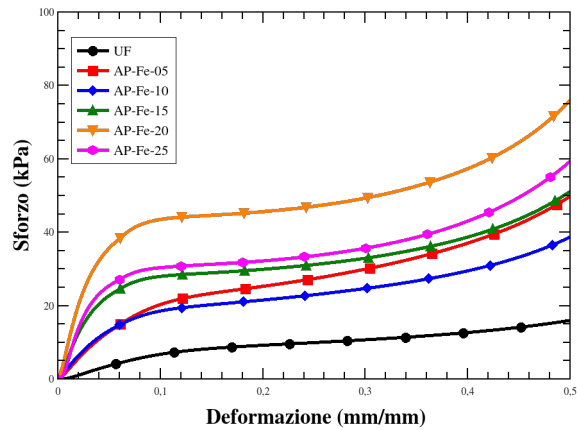
#### 3.2.1.1 Sistemi con particelle di ferro

Nelle Figure 3.5 e 3.6 vengono riportati i diagrammi sforzo-deformazione, rispettivamente, per i campioni RP e i campioni AP per una velocità di deformazione  $\dot{\epsilon}$  pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , mentre in Tabella 3.3 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del modulo elastico a compressione, dello sforzo e della deformazione allo snervamento.

Da questa analisi emerge che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano, complessivamente, valori più alti se confrontati con il sistema di riferimento. Per i sistemi di tipo RP, il valore medio più alto del modulo di Young (pari a circa 154 kPa) è stato mostrato dai campioni RP-Fe-25, mentre il valore medio dello sforzo di snervamento (pari a circa 10 kPa) è stato manifestato dai campioni



**Figura 3.5:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 3.6:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

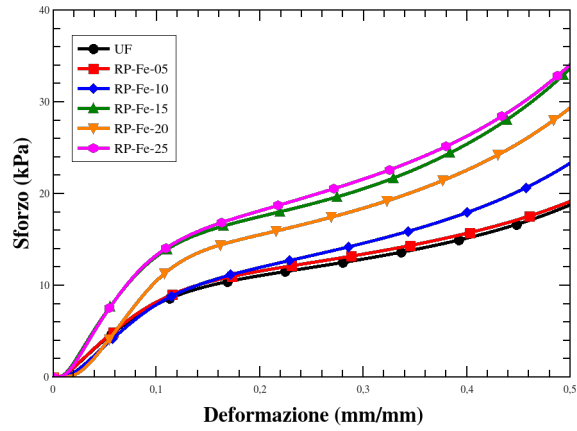
**Tabella 3.3:** Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico,  $E$ ; sforzo,  $\sigma_Y$ , e deformazione,  $\epsilon_Y$ , allo snervamento) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Campione	$E$ (kPa)	$\sigma_Y$ (kPa)	$\epsilon_Y$ (%)
UF	96±5,7	7,6±0,05	8,8±0,32
RP-Fe-05	114±9,9	9,2±0,17	9,4±0,76
RP-Fe-10	82±5,2	6,5±0,09	8,9±0,50
RP-Fe-15	125±18,6	10,2±0,24	9,8±1,29
RP-Fe-20	124±4,1	8,5±0,03	8,8±0,18
RP-Fe-25	154±18,3	9,0±0,09	6,8±0,43
AP-Fe-05	263±46,7	20,6±0,32	7,5±0,83
AP-Fe-10	319±17,8	17,8±0,05	5,5±0,20
AP-Fe-15	724±90,3	27,2±0,04	3,9±0,29
AP-Fe-20	1179±117,8	42,9±0,04	3,8±0,22
AP-Fe-25	970±188,5	29,5±0,05	3,5±0,29

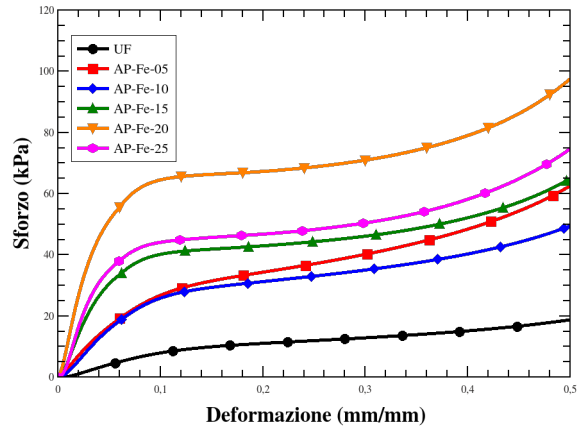
RP-Fe-15. Invece per i sistemi di tipo AP, i valori medi del modulo di Young (pari a circa 1180 kPa) e dello sforzo di snervamento (pari a circa 43 kPa) sono stati manifestati dai campioni AP-Fe-20: i campioni AP-Fe-25 hanno mostrato un comportamento inferiore a causa di una peggiore struttura cellulare dovuta ad una maggiore quantità di micro-particelle. Si può notare inoltre, come i sistemi AP presentano una regione elastica meno estesa, caratterizzati da valori più bassi della deformazione in corrispondenza dello snervamento.

Nelle Figure 3.7 e 3.8 sono riportati i diagrammi sforzo-deformazione per una velocità di deformazione  $\dot{\epsilon}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , rispettivamente, per i campioni RP e i campioni AP, mentre in Tabella 3.4 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del modulo di Young, dello sforzo e della deformazione in corrispondenza dello snervamento.

Anche questa analisi evidenzia che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano valori più alti se confrontate con il siste-



**Figura 3.7:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 3.8:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

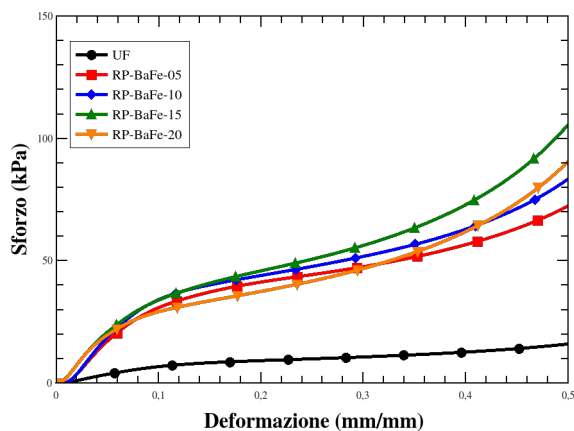
**Tabella 3.4:** Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico,  $E$ ; sforzo,  $\sigma_Y$ , e deformazione,  $\epsilon_Y$ , in corrispondenza dello snervamento) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Campione	$E$ (kPa)	$\sigma_Y$ (kPa)	$\epsilon_Y$ (%)
UF	114±4,7	9,2±0,04	9,3±0,24
RP-Fe-05	117±4,3	9,7±0,05	9,6±0,26
RP-Fe-10	119±4,5	9,4±0,09	10,1±0,33
RP-Fe-15	203±9,3	14,3±0,07	8,4±0,25
RP-Fe-20	179±8,7	13,0±0,09	10,6±0,35
RP-Fe-25	207±19,3	14,3±0,14	8,5±0,42
AP-Fe-05	386±39,9	26,8±0,31	7,1±0,53
AP-Fe-10	392±27,2	26,8±0,10	7,5±0,27
AP-Fe-15	941±50,0	39,4±0,03	4,7±0,19
AP-Fe-20	1549±194,3	63,8±0,07	4,3±0,29
AP-Fe-25	1048±282,5	43,2±0,11	4,5±0,47

ma di riferimento. Per sistemi di tipo RP, il valore medio sia del modulo di Young sia dello sforzo di snervamento sono stati registrati per i campioni RP-Fe-15 e RP-Fe-25. Anche in questo caso per i sistemi di tipo AP, i campioni AP-Fe-20 hanno manifestato i valori più alti sia del modulo di Young (pari a circa 1550 kPa) sia dello sforzo di snervamento (pari a circa 64 kPa): la maggiore quantità di particelle utilizzata per i campioni AP-Fe-25 ha peggiorato la morfologia cellulare dei campioni mostrando valori inferiori del modulo di Young. Anche per questa velocità di deformazione, si può notare come i sistemi AP presentano una fase elastica meno estesa, caratterizzati da valori più bassi della deformazione in corrispondenza dello snervamento.

### 3.2.1.2 Sistemi con particelle di ferrite di bario

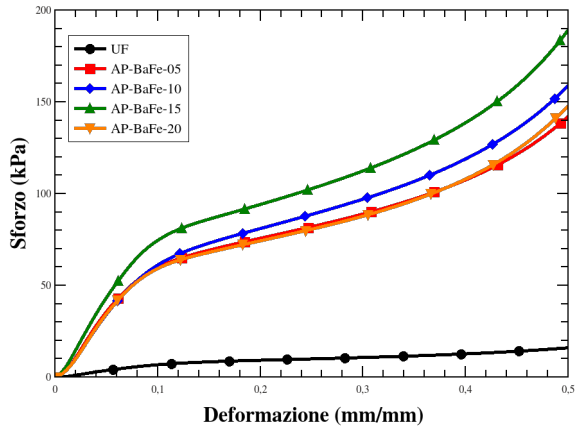
Nelle Figure 3.9 e 3.10 vengono riportati i diagrammi sforzo-deformazione, rispettivamente, per i sistemi RP e i sistemi AP con particelle di ferrite di bario per una velocità di deformazione  $\dot{\epsilon}$  pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , mentre in Tabella 3.5 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del modulo di Young, dello sforzo di snervamento e della deformazione allo snervamento.



**Figura 3.9:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon}$  è pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Da queste prove risulta che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano valori più alti se confrontate con il sistema di riferimento (valore medio del modulo di Young e dello sforzo di snervamento pari, rispettivamente, a 96 kPa e 7,60 kPa). Per sistemi di tipo RP, il valore medio più alto sia del modulo di Young (pari a circa 625 kPa) sia dello sforzo di snervamento (pari a circa 34 kPa) sono stati mostrati dai campioni RP-BaFe-10. Invece per i sistemi di tipo AP, il valore medio sia del modulo di Young (pari a circa 930





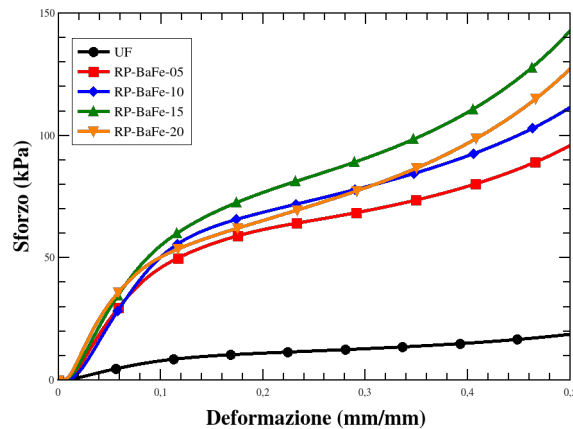
**Figura 3.10:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabella 3.5:** Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico,  $E$ ; sforzo,  $\sigma_Y$ , e deformazione,  $\epsilon_Y$ , allo snervamento) per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Campione	$E$ (kPa)	$\sigma_Y$ (kPa)	$\epsilon_Y$ (%)
UF	$96 \pm 5,7$	$7,6 \pm 0,05$	$8,8 \pm 0,32$
RP-BaFe-05	$554 \pm 72,2$	$34,2 \pm 0,38$	$7,8 \pm 0,64$
RP-BaFe-10	$624 \pm 50,5$	$34,7 \pm 0,22$	$7,2 \pm 0,30$
RP-BaFe-15	$553 \pm 41,4$	$33,7 \pm 0,36$	$6,8 \pm 0,39$
RP-BaFe-20	$559 \pm 73,3$	$26,1 \pm 0,31$	$5,3 \pm 0,39$
AP-BaFe-05	$901 \pm 150,7$	$55,1 \pm 5,21$	$7,5 \pm 0,70$
AP-BaFe-10	$846 \pm 140,0$	$50,7 \pm 15,1$	$6,8 \pm 1,18$
AP-BaFe-15	$929 \pm 159,6$	$60,9 \pm 14,5$	$7,5 \pm 0,06$
AP-BaFe-20	$912 \pm 80,8$	$54,6 \pm 3,82$	$7,2 \pm 0,09$

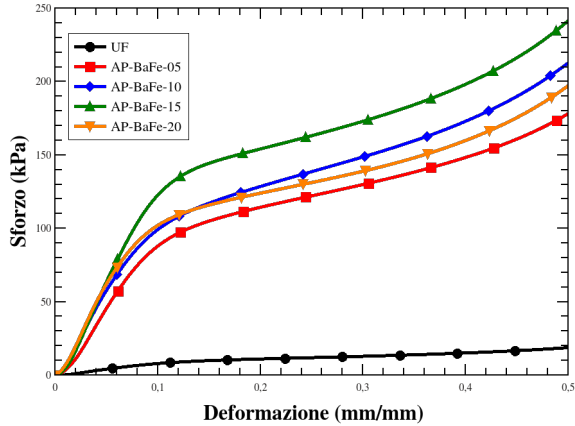
kPa) sia dello sforzo di snervamento (pari a circa 61 kPa) sono stati manifestati dai campioni AP-BaFe-15.

Nelle Figure 3.11 e 3.12 sono riportati i diagrammi sforzo-deformazione per una velocità di deformazione  $\dot{\epsilon}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , rispettivamente, per i sistemi RP e i sistemi AP con particelle di ferrite di bario, mentre in Tabella 3.6 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del modulo di Young, dello sforzo e della deformazione in corrispondenza dello snervamento.



**Figura 3.11:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Anche questo studio mostra che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano, complessivamente, valori più alti se confrontate con il sistema di riferimento (valore medio del modulo di Young e dello sforzo di snervamento pari, rispettivamente, a 114 kPa e 9,2 kPa). Per sistemi di tipo RP, il valore medio del modulo di Young (pari a circa 1070 kPa) è stato mostrato dai campioni RP-BaFe-20, mentre quello dello sforzo di snervamento (pari a circa 62 kPa) è stato mostrato dai campioni RP-BaFe-15. Per i sistemi di



**Figura 3.12:** Curve sforzo-deformazione delle prove a compressione per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabella 3.6:** Proprietà meccaniche a compressione (modulo elastico,  $E$ ; sforzo,  $\sigma_Y$ , e deformazione,  $\epsilon_Y$ , in corrispondenza dello snervamento) per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

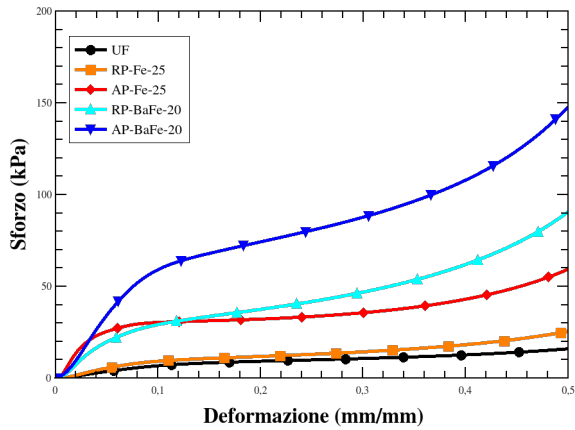
Campione	$E$ (kPa)	$\sigma_Y$ (kPa)	$\epsilon_Y$ (%)
UF	$114 \pm 4,7$	$9,2 \pm 0,04$	$9,3 \pm 0,24$
RP-BaFe-05	$898 \pm 50,4$	$53,2 \pm 0,18$	$8,1 \pm 0,25$
RP-BaFe-10	$818 \pm 44,5$	$57,8 \pm 0,26$	$9,2 \pm 0,26$
RP-BaFe-15	$909 \pm 82,4$	$61,5 \pm 0,78$	$8,4 \pm 0,58$
RP-BaFe-20	$1069 \pm 52,7$	$45,7 \pm 0,18$	$5,6 \pm 0,13$
AP-BaFe-05	$1257 \pm 193,3$	$92,8 \pm 6,66$	$9,1 \pm 0,58$
AP-BaFe-10	$1231 \pm 314,0$	$84,1 \pm 29,43$	$7,7 \pm 0,38$
AP-BaFe-15	$1453 \pm 342,0$	$109,8 \pm 33,54$	$8,9 \pm 0,23$
AP-BaFe-20	$1596 \pm 129,1$	$98,7 \pm 9,41$	$7,7 \pm 0,67$

tipo AP, i campioni AP-BaFe-20 hanno manifestato il valore medio più alto del modulo di Young (pari a circa 1600 kPa), mentre i campioni AP-BaFe-15 hanno mostrato il valore medio più alto dello sforzo di snervamento (pari a circa 64 kPa): la maggiore quantità di particelle utilizzata per i campioni AP-Fe-25 ha peggiorato la morfologia cellulare dei campioni mostrando valori inferiori del modulo di Young.

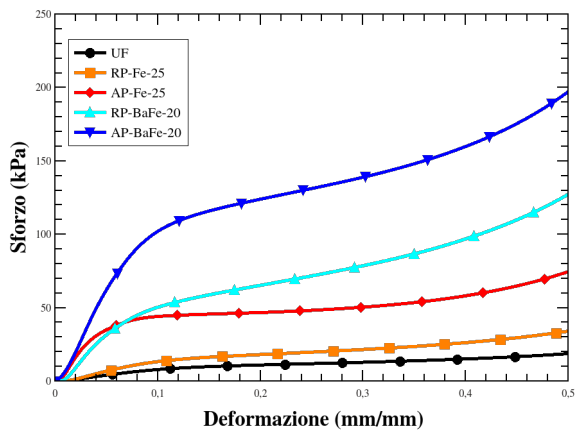
### 3.2.2 Considerazioni sul comportamento a compressione

Gli espansi rinforzati con micro-particelle hanno mostrato una migliorata risposta a compressione nei confronti dei campioni tal quali, indipendentemente dalla velocità di deformazione utilizzata nei test. Come atteso, i materiali hanno mostrato una risposta, in termini di sforzi, crescente all'aumentare della velocità di deformazione.

Le prestazioni meccaniche sono aumentate con il contenuto di particelle per la serie di espansi con entrambe le tipologie di micro-particelle. Questo comportamento è anche indice di una buona adesione con le particelle e, in base alla meccanica dei materiali compositi, l'effetto rinforzante è dipendente dalla percentuale volumetrica di particelle. Inoltre, a parità di contenuto in peso, la presenza delle catene di particelle ha impartito un significativo incremento del modulo elastico nella direzione in cui è avvenuta la fase di espansione. Infatti, nei sistemi AP la maggior quantità di particelle consente la formazione di lunghi aggregati di particelle, che agiscono come se fossero delle vere e proprie fibre corte [59]. Questi risultati dimostrano che è possibile incrementare di molto la risposta meccanica degli espansi con particelle allineate per formare delle strutture a catena senza interferire con la morfologia cellulare, diversamente dagli espansi rinforzati con differenti tecniche di post-produzione [91].

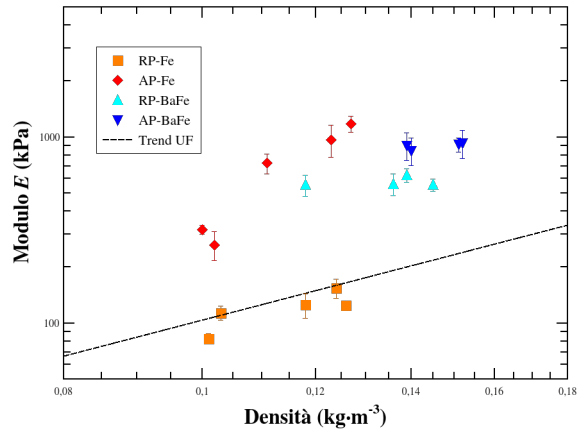


**Figura 3.13:** Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a compressione dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



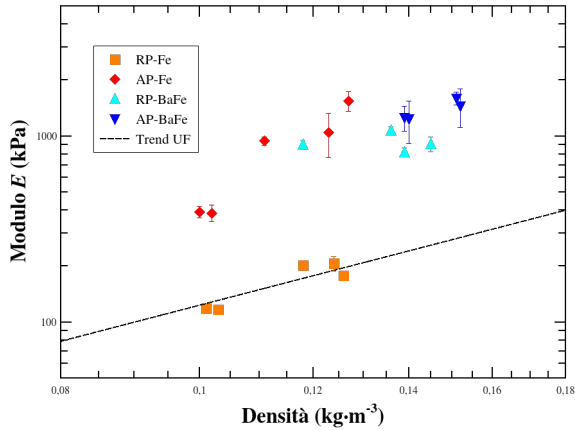
**Figura 3.14:** Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a compressione dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione è pari a  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

I risultati delle prove di compressione in termini di moduli elastici sono diagrammati in funzione della densità e confrontati con le linee di tendenza degli espansi di poliuretano puro (Figure 3.15 e 3.16).



**Figura 3.15:** Moduli elastici a compressione degli espansi compositi in funzione della densità. Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard.

Per valutare il rinforzo effettivo dovuto alla presenza delle particelle, i valori dei moduli degli espansi compositi sono stati normalizzati rispetto alle tendenze dei moduli dei poliuretani tal quali al variare della densità e sono diagrammati come funzione del contenuto in peso delle particelle (Figure 3.17 e 3.18). Nel caso in cui i moduli normalizzati fossero tutti uguali a 1, la variazione di rigidità degli espansi compositi sarebbe da attribuire solamente alla variazione di densità. Quindi, il grado di rinforzo della rigidità a compressione degli espansi con micro-particelle è stato valutato come la differenza relativa tra il modulo di Young degli espansi compositi e quello previsto per un ipotetico espanso di poliuretano tal quale con la stessa densità e stessa morfologia dell'espanso composito di interesse. La misura del rinforzo degli espansi è stata calcolata utilizzando un mo-



**Figura 3.16:** Moduli elastici a compressione degli espansi composti in funzione della densità. Velocità di deformazione è pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard.

dello di meccanica dei solidi cellulari per espansi a celle aperte [69]. È possibile esprimere i moduli elastici come

$$E_{fm} = C_1 E_{sm} \left( \frac{\rho_{fm}}{\rho_{sm}} \right)^2 \quad (3.1)$$

e

$$E_{fc} = C_1 E_{sc} \left( \frac{\rho_{fc}}{\rho_{sc}} \right)^2 \quad (3.2)$$

rispettivamente, per i sistemi tal quali e quelli caricati, in cui  $E$  è il modulo di Young a compressione,  $\rho$  la densità e  $C_1$  è una costante che, da dati sperimentali [69], risulta essere pari a circa 1. Con i pedici  $sm$  e  $fm$  si fa riferimento, rispettivamente, alla matrice compatta (ovvero non espansa) e alla matrice espansa; invece i pedici  $sc$  e  $fc$  si denotano i compositi particellari compatti (quindi non espansi) e

ai compositi espansi. Dividendo membro a membro le equazioni 3.1 e 3.2, si giunge all'espressione

$$\frac{E_{fc}}{E_{fm}} = \frac{E_{sc}/\rho_{sc}^2}{E_{sm}/\rho_{sm}^2} \left( \frac{\rho_{fc}}{\rho_{fm}} \right)^2 \quad (3.3)$$

che può essere riordinata in

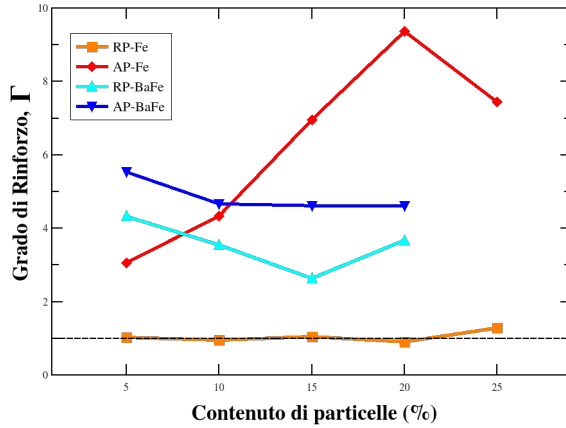
$$E_{fc} = \frac{E_{fm}}{(\rho_{fm})^2} (\rho_{fc})^2 \left[ \frac{E_{sc}/(\rho_{sc})^2}{E_{sm}/(\rho_{sm})^2} \right]. \quad (3.4)$$

Il termine  $\frac{E_{fm}}{(\rho_{fm})^2}$  è un termine costante e rappresenta la curva legge di potenza del modulo elastico di espansi di poliuretano tal quale in funzione della densità, mentre il termine  $\left[ \frac{E_{sc}/(\rho_{sc})^2}{E_{sm}/(\rho_{sm})^2} \right]$ , che sarà indicato nel seguito come  $\Gamma$ , rappresenta il grado di rinforzo degli espansi.

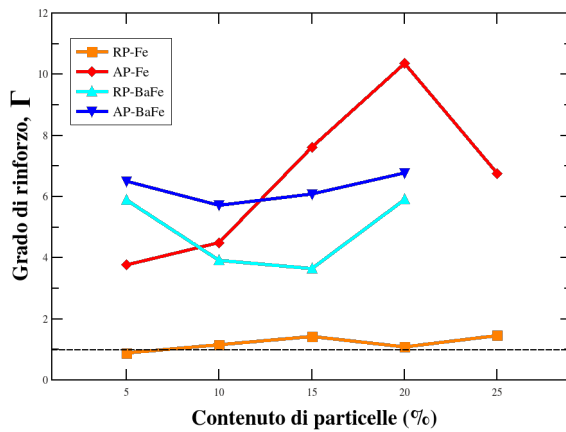
Il termine di rinforzo  $\Gamma$ , è il rapporto tra la rigidità del composito solido compatto e della matrice pura non espansa, ciascuna normalizzata per la densità del solido corrispondente elevata alla potenza di 2, e spiega la differenza relativa tra il modulo elastico a compressione di un espanso composito e quello di un espanso tal quale con la stessa densità e stessa morfologia. Questa definizione di rinforzo dell'espanso si basa sull'ipotesi che la rigidità del materiale composito  $E_{sc}$  incrementi rispetto alla sua densità almeno di quanto fa l'espanso tal quale per conseguire un rinforzo positivo ( $\Gamma > 1$ ). Questa quantità rappresenta una misura appropriata di rinforzo per i materiali cellulari perché un incremento della rigidità del solido, che è pari all'andamento della legge di potenza con la densità del solido, potrebbe essere realizzato semplicemente riducendo la porosità del materiale tal quale, e pertanto non va considerato come rinforzo dell'espanso.

Per i sistemi RP-Fe, il grado di rinforzo è circa 1: in questo caso l'incremento di rigidità è da attribuire alla variazione di densità





**Figura 3.17:** Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



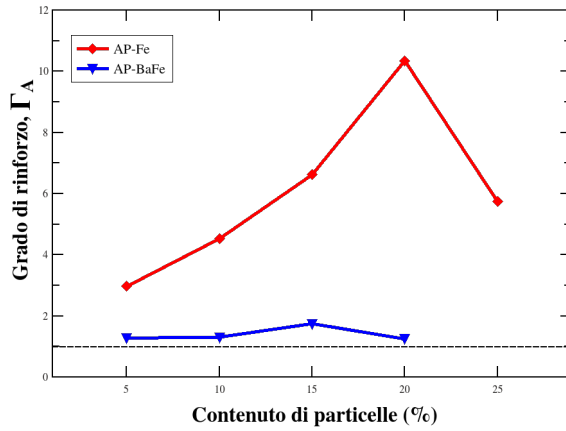
**Figura 3.18:** Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

dovuta alla presenza delle particelle. Nel caso, invece, dei sistemi AP-Fe il grado di rinforzo cresce all'aumentare della percentuale in peso fino a raggiungere un massimo al 20%: i campioni AP-Fe-25 hanno mostrato un grado di rinforzo rispetto ai campioni AP-Fe-20 a causa della peggiore morfologia. Per quanto riguarda i sistemi con ferrite di bario, la presenza delle cariche dà un forte contributo all'incremento delle prestazioni a compressione, ma non c'è una chiara dipendenza tra il grado di rinforzo e il contenuto in peso delle particelle.

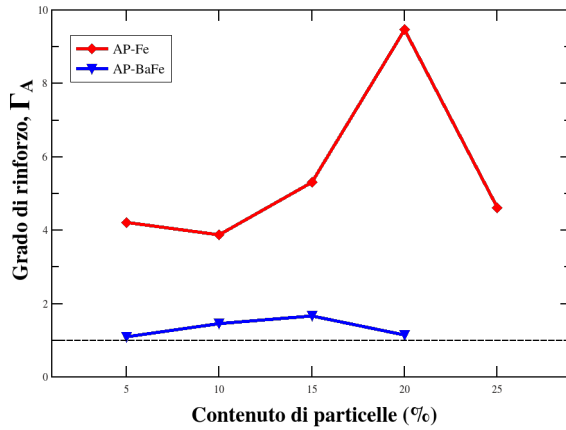
Per i sistemi di tipo AP, con un'espressione simile alla 3.4, è possibile definire un grado di rinforzo dovuto all'allineamento delle particelle:

$$\Gamma_A = \frac{E_{fc}^{AP} / (\rho_{fc}^{AP})^2}{E_{fc}^{RP} / (\rho_{fc}^{RP})^2}. \quad (3.5)$$

Il termine di rinforzo  $\Gamma_A$  è il rapporto tra la rigidità dell'espanso composito con particelle allineate e quella dell'espanso composito con particelle distribuite in maniera casuale, ciascuna normalizzata per la densità dell'espanso corrispondente elevata alla potenza di 2, e spiega la differenza relativa tra il modulo elastico a compressione di due espansi compositi che hanno stessa densità e stessa morfologia, ma una diversa distribuzione delle particelle. Ipotizzando che i due sistemi hanno la stessa densità, questa definizione di rinforzo dovuto all'allineamento delle particelle indica di quanto l'espanso composito con particelle allineate è più rigido rispetto all'espanso composito con una distribuzione casuale delle particelle. Dalle Figure 3.19 e 3.20 si può osservare come  $\Gamma_A$  assume valori maggiori per i sistemi con particelle di ferro: ciò dimostra che avere una distribuzione spaziale delle particelle in strutture a catena risulta più efficace dell'aumento del contenuto di micro-particelle (Figure 3.17-3.20).



**Figura 3.19:** Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ : effetto dell'allineamento .



**Figura 3.20:** Grado di rinforzo a compressione in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ : effetto dell'allineamento .

### 3.2.3 Comportamento a taglio

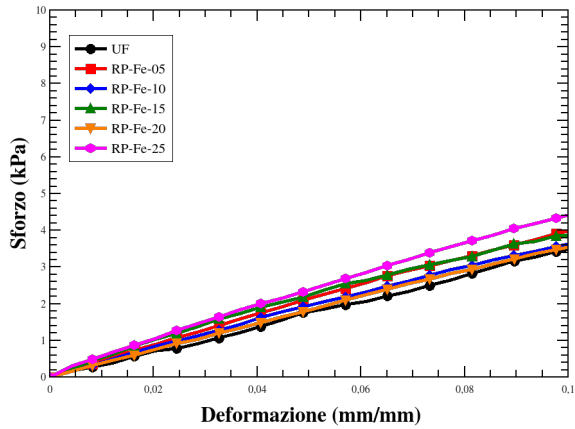
Tutti i sistemi prodotti sono stati caratterizzati a taglio nella direzione ortogonale a quella in cui è avvenuta la fase di espansione, che coincide, per i campioni di tipo AP, con la direzione ortogonale a quella di allineamento delle particelle. I materiali sono stati testati a due diverse velocità di deformazione ( $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) per valutare il contributo della viscoelasticità del polimero e della permeazione dell'aria attraverso le celle. Per una più chiara esposizione i sistemi saranno confrontati in base al tipo di micro-particelle utilizzate.

#### 3.2.3.1 Sistemi con particelle di ferro

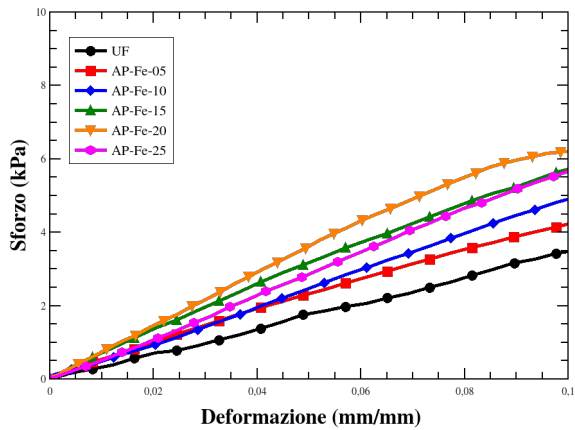
Nelle Figure 3.21 e 3.22 vengono riportati i diagrammi sforzo-deformazione delle prove di taglio, rispettivamente, per i campioni RP e i campioni AP per una velocità di deformazione pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , mentre in Tabella 3.7 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del modulo di taglio e dello sforzo valutato per una deformazione pari a 0,10 mm/mm.

Quest'indagine mostra che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano valori più alti se confrontati con il sistema di riferimento. Per sistemi di tipo RP, il valore medio più alto del modulo di taglio e dello sforzo (pari, rispettivamente, a circa 44 kPa e 4,4 kPa) sono stati mostrati dai campioni RP-Fe-25. Invece per i sistemi di tipo AP, i valori medi più alti del modulo di taglio (pari a 68 kPa) e dello sforzo (pari a 6,2 kPa) sono stati esibiti dai campioni AP-Fe-20.

Nelle Figure 3.23 e 3.24 sono riportati i diagrammi sforzo-deformazione delle prove di taglio per una velocità di deformazione pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , rispettivamente, per i campioni RP e i campioni AP, mentre in Tabella 3.8 si riportano i valori medi e le deviazioni standard



**Figura 3.21:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 3.22:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabella 3.7:** Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio,  $G$  e sforzo,  $\tau_{10}$ , allo 0,10 mm/mm di deformazione) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

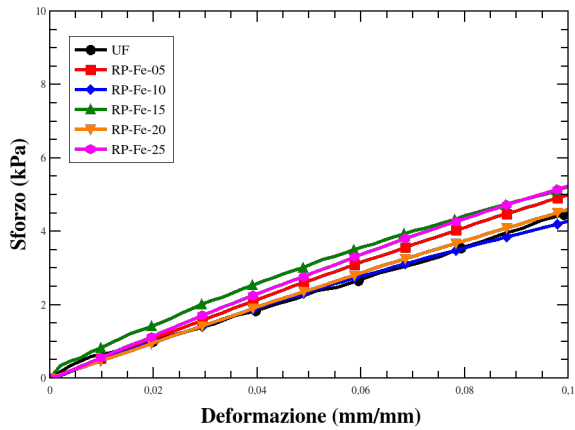
Campione	$G$ (kPa)	$\tau_{10}$ (kPa)
UF	35±1,5	3,5±0,19
RP-Fe-05	41±2,0	4,0±0,25
RP-Fe-10	36±1,1	3,6±0,14
RP-Fe-15	38±2,4	3,9±0,31
RP-Fe-20	36±1,4	3,6±0,18
RP-Fe-25	44±1,8	4,4±0,22
AP-Fe-05	42±2,5	4,2±0,31
AP-Fe-10	52±1,9	4,9±0,23
AP-Fe-15	57±3,7	5,7±0,43
AP-Fe-20	68±4,2	6,2±0,48
AP-Fe-25	60±1,2	5,7±0,14

del modulo di taglio e dello sforzo valutato per una deformazione pari a 0,10 mm/mm.

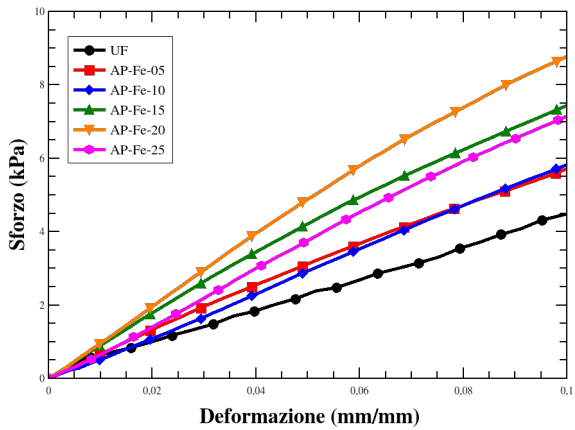
Emerge che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano, complessivamente, valori più alti del sistema di riferimento. Per sistemi di tipo RP, i valori medi più alti del modulo di taglio (pari a circa 54 kPa) e dello sforzo a 0,10 mm/mm di deformazione (pari a 5,2 kPa) sono stati mostrati dai campioni RP-Fe-25. Anche in questo caso per i sistemi di tipo AP, i campioni AP-Fe-20 hanno manifestato i valori medi più alti sia del modulo di taglio (pari a 92 kPa) sia dello sforzo a 0,10 mm/mm di deformazione (pari a 8,78 kPa).

### 3.2.3.2 Sistemi con particelle di ferrite di bario

Nelle Figure 3.25 e 3.26 vengono riportati i diagrammi sforzo-deformazione delle prove di taglio, rispettivamente, per i campioni RP



**Figura 3.23:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



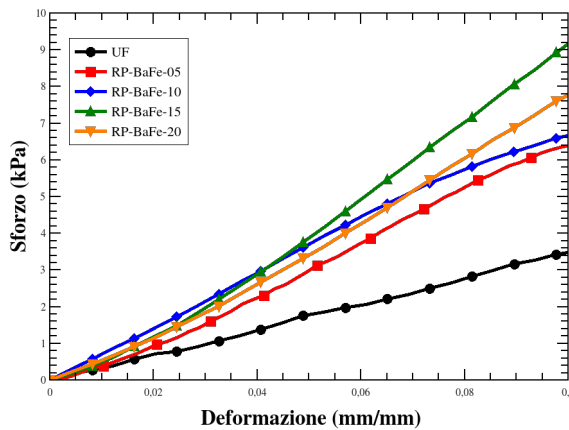
**Figura 3.24:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-Fe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabella 3.8:** Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio,  $G$ ; sforzo,  $\tau_{10}$ , allo 0,10 di deformazione) per i sistemi con particelle di ferro. Velocità di deformazione  $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ .

Campione	$G$ (kPa)	$\tau_{10}$ (kPa)
UF	$43 \pm 2,0$	$4,5 \pm 0,25$
RP-Fe-05	$50 \pm 1,7$	$5,0 \pm 0,20$
RP-Fe-10	$43 \pm 2,9$	$4,3 \pm 0,36$
RP-Fe-15	$49 \pm 6,1$	$5,2 \pm 0,73$
RP-Fe-20	$47 \pm 1,4$	$4,6 \pm 0,17$
RP-Fe-25	$54 \pm 2,9$	$5,2 \pm 0,34$
AP-Fe-05	$56 \pm 4,2$	$5,7 \pm 0,50$
AP-Fe-10	$61 \pm 1,4$	$5,9 \pm 0,16$
AP-Fe-15	$74 \pm 6,8$	$7,5 \pm 0,77$
AP-Fe-20	$92 \pm 7,5$	$8,8 \pm 0,83$
AP-Fe-25	$76 \pm 3,7$	$7,2 \pm 0,42$



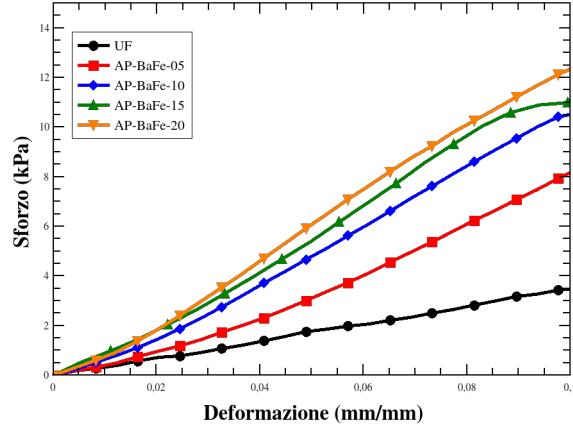
e i campioni AP per una velocità di deformazione pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , mentre in Tabella 3.9 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del modulo di taglio e dello sforzo valutato per una deformazione pari a 0,10 mm/mm.



**Figura 3.25:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Questa analisi evidenzia che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano valori più alti se confrontate con il sistema di riferimento. Per sistemi di tipo RP, i valori medi più alti del modulo di taglio (pari a 103 kPa) e dello sforzo valutato per una deformazione  $\gamma$  pari a 0,10 mm/mm (pari a 9,1 kPa) sono stati mostrati dai campioni RP-BaFe-15. Invece per i sistemi di tipo AP, il valore medio del modulo di taglio (pari a 135 kPa) è stato esibito dai campioni AP-BaFe-15, mentre il valore medio dello sforzo per una deformazione  $\gamma$  pari a 0,10 mm/mm (pari a 12,4 kPa) è stato mostrato dai campioni AP-BaFe-20.

Nelle Figure 3.27 e 3.28 sono riportati i diagrammi sforzo-deformazione delle prove di taglio per una velocità di deformazione pari a

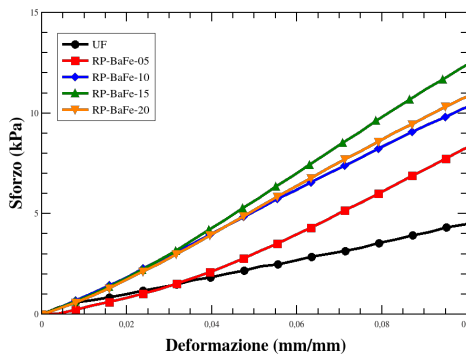


**Figura 3.26:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabella 3.9:** Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio,  $G$ ; sforzo,  $\tau_{10}$ , allo 0,10 di deformazione) per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione  $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Campione	$G$ (kPa)	$\tau_{10}$ (kPa)
UF	$35 \pm 1,5$	$3,5 \pm 0,19$
RP-BaFe-05	$76 \pm 1,8$	$6,4 \pm 0,20$
RP-BaFe-10	$71 \pm 9,5$	$6,7 \pm 1,08$
RP-BaFe-15	$103 \pm 4,4$	$9,1 \pm 0,48$
RP-BaFe-20	$86 \pm 3,7$	$7,7 \pm 0,41$
AP-BaFe-05	$102 \pm 2,8$	$8,1 \pm 0,31$
AP-BaFe-10	$120 \pm 2,0$	$10,5 \pm 0,22$
AP-BaFe-15	$135 \pm 8,3$	$11,0 \pm 0,89$
AP-BaFe-20	$130 \pm 20,0$	$12,4 \pm 0,35$

$1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , rispettivamente, per i campioni RP e i campioni AP, mentre in Tabella 3.10 si riportano i valori medi e le deviazioni standard del modulo di taglio e dello sforzo valutato per una deformazione pari a  $0,10 \text{ mm/mm}$ .

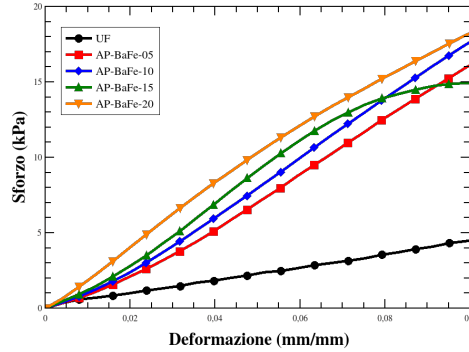


**Figura 3.27:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi RP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Anche da queste prove risulta che le proprietà meccaniche degli espansi caricati presentano valori più alti se confrontate con il sistema di riferimento. Per sistemi di tipo RP, i valori medi del modulo di taglio (pari a  $138 \text{ kPa}$ ) e dello sforzo valutato per una deformazione  $\gamma$  pari a  $0,10 \text{ mm/mm}$  (pari a circa  $12 \text{ kPa}$ ) sono stati mostrati dai campioni RP-BaFe-15. Anche in questo caso per i sistemi di tipo AP, i campioni AP-Fe-20 hanno manifestato il valore medio più alto sia del modulo di taglio (pari a  $214 \text{ kPa}$ ) sia dello sforzo  $\tau_{10}$  (pari a circa  $15 \text{ kPa}$ ).

### 3.2.4 Considerazioni sul comportamento a taglio

Gli espansi rinforzati con micro-particelle hanno mostrato una migliorata risposta a deformazioni di taglio nei confronti dei cam-



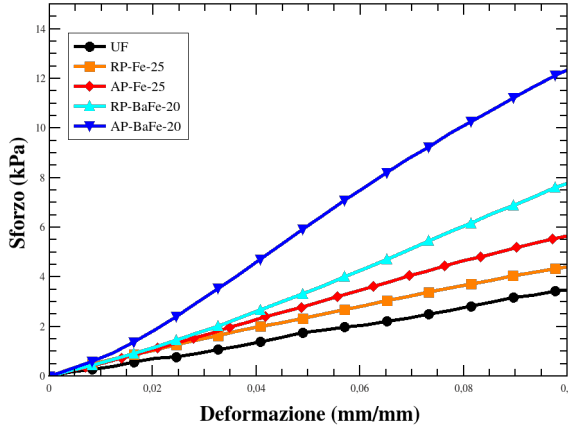
**Figura 3.28:** Curve sforzo-deformazione delle prove a taglio per i sistemi AP-BaFe confrontate con quella del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

**Tabella 3.10:** Proprietà meccaniche (modulo elastico a taglio,  $G$ ; sforzo,  $\tau_{10}$ , allo 0,10 di deformazione per i sistemi con particelle di ferrite di bario. Velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

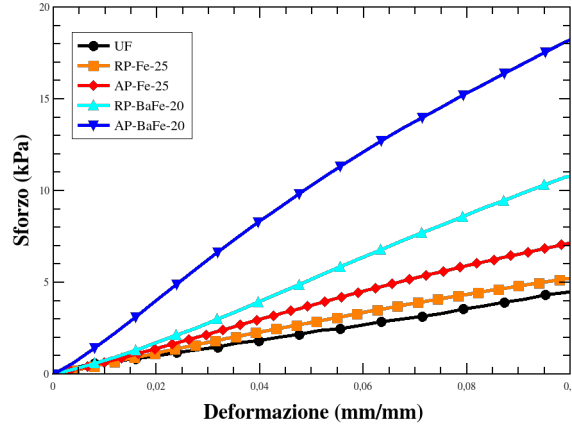
Campione	$G$ (kPa)	$\tau_{10}$ (kPa)
UF	$43 \pm 2,0$	$4,46 \pm 0,25$
RP-BaFe-05	$106 \pm 3,1$	$9,9 \pm 0,34$
RP-BaFe-10	$108 \pm 2,2$	$10,3 \pm 0,24$
RP-BaFe-15	$138 \pm 1,6$	$12,4 \pm 0,17$
RP-BaFe-20	$116 \pm 6,0$	$10,8 \pm 0,65$
AP-BaFe-05	$183 \pm 6,6$	$15,9 \pm 0,64$
AP-BaFe-10	$196 \pm 2,5$	$17,6 \pm 0,26$
AP-BaFe-15	$214 \pm 5,9$	$14,9 \pm 0,62$
AP-BaFe-20	$204 \pm 23,9$	$18,1 \pm 2,51$

pioni tal quali, indipendentemente dalla velocità di deformazione utilizzata nei test. Come atteso, i materiali hanno mostrato una risposta in termini di sforzi crescente all'aumentare della velocità di deformazione.

Tutti i sistemi con micro-particelle hanno mostrato, in generale, prestazioni a taglio crescenti all'aumentare del contenuto in peso delle cariche. Questo comportamento è dovuto al fatto che, in base alla meccanica dei materiali compositi, l'effetto rinforzante è dipendente dalla percentuale volumetrica di particelle. Inoltre, a parità di contenuto in peso, la presenza delle catene di particelle ha impartito un ulteriore incremento del modulo di taglio nella direzione ortogonale a quella di espansione. Questi risultati dimostrano che è possibile incrementare la risposta al taglio degli espansi allineando le particelle senza interferire con la morfologia cellulare.



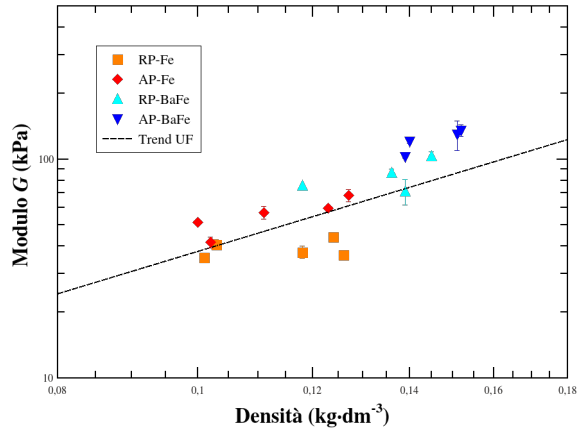
**Figura 3.29:** Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a taglio dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



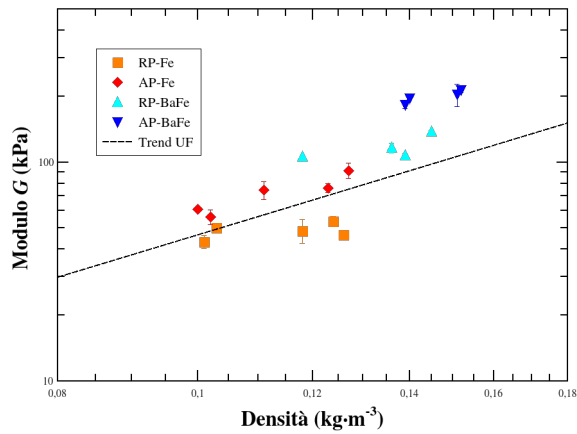
**Figura 3.30:** Confronto delle curve sforzo-deformazione delle prove a taglio dei campioni a più alto contenuto di micro-particelle e del sistema di riferimento (UF). Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

I risultati delle prove di taglio in termini di moduli elastici sono diagrammati in funzione della densità e confrontati con le linee di tendenza degli espansi di poliuretano tal quale (Figure 3.31 e 3.32).

Per valutare il rinforzo effettivo dovuto alla presenza delle particelle, i valori dei moduli degli espansi compositi sono stati normalizzati rispetto alle tendenze dei moduli dei poliuretani espansi al variare della densità e sono stati diagrammati in funzione del contenuto in peso delle particelle (Figure 3.33 e 3.34). Nel caso in cui i moduli normalizzati fossero uguali a 1, la variazione di rigidità degli espansi compositi sarebbe da attribuire solamente alla variazione di densità. Analogamente a quanto visto per il comportamento a taglio, è possibile valutare il grado di rinforzo della rigidità a taglio degli espansi con micro-particelle, valutato come la differenza relativa tra il modulo elastico di taglio degli espansi compositi e quello previsto per un ipotetico espanso di poliuretano tal quale con la stessa densità e la stessa morfologia dell'espanso composito di interesse. La misura



**Figura 3.31:** Moduli elastici a taglio degli espansi compositi in funzione della densità. Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard.



**Figura 3.32:** Moduli elastici a taglio degli espansi compositi in funzione della densità. Velocità di deformazione  $\dot{\gamma}$  pari a  $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ogni punto rappresenta la media di 3 campioni e le barre di errore la deviazione standard.

del rinforzo degli espansi è stata calcolata utilizzando le relazioni

$$G_{fm} = C_2 E_{sm} \left( \frac{\rho_{fm}}{\rho_{sm}} \right)^2 \quad (3.6)$$

e

$$G_{fc} = C_2 E_{sc} \left( \frac{\rho_{fc}}{\rho_{sc}} \right)^2 \quad (3.7)$$

rispettivamente per i sistemi tal quali e quelli caricati, in cui  $G$  è il modulo elastico di taglio e  $C_2$  è una costante che, da dati sperimentali [69], risulta essere pari a circa  $3/8$ . Dividendo membro a membro le equazioni 3.6 e 3.7, si giunge all'espressione

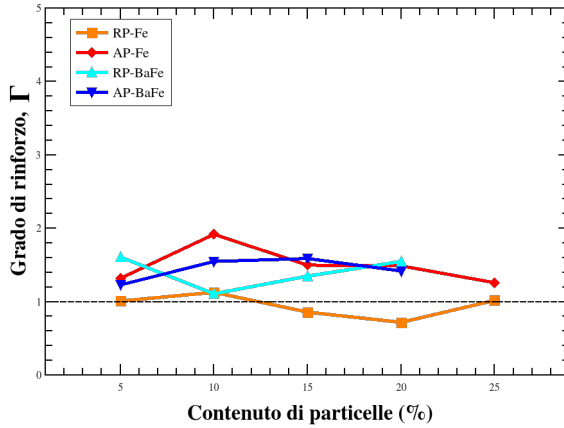
$$G_{fc} = \frac{G_{fm}}{(\rho_{fm})^2} (\rho_{fc})^2 \left[ \frac{E_{sc}/(\rho_{sc})^2}{E_{sm}/(\rho_{sm})^2} \right]. \quad (3.8)$$

Anche in questo caso, il termine  $\frac{G_{fm}}{(\rho_{fm})^2}$  è un termine costante e rappresenta la curva legge di potenza del modulo di taglio di espansi di poliuretano tal quale in funzione della densità, mentre il termine di rinforzo  $\Gamma$ , pari a  $\left[ \frac{E_{sc}/(\rho_{sc})^2}{E_{sm}/(\rho_{sm})^2} \right]$ , è il rapporto tra la rigidità del composito solido compatto e della matrice pura solida compatta, ciascuna normalizzata per la densità del solido corrispondente elevata alla potenza di 2, e spiega la differenza relativa tra il modulo elastico a taglio di un espanso composito e quello di un espanso tal quale con la stessa densità e stessa morfologia.

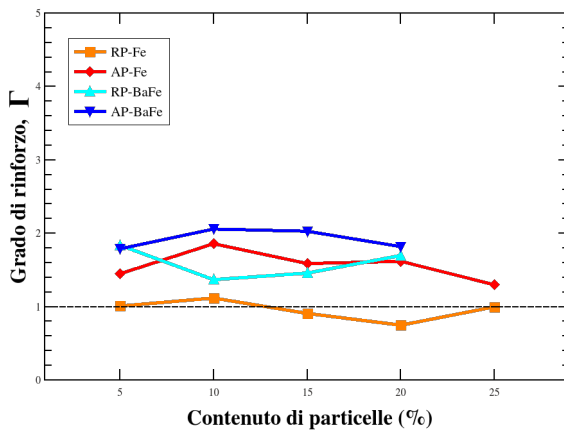
Per i sistemi RP-Fe, il grado di rinforzo è pari a circa 1: ciò significa che l'incremento di rigidità per questi sistemi è da attribuire alla variazione di densità dovuta alla presenza delle particelle.

Per i sistemi di tipo AP, con un'espressione simile alla 3.8, è possibile definire un grado di rinforzo dovuto all'allineamento delle particelle:





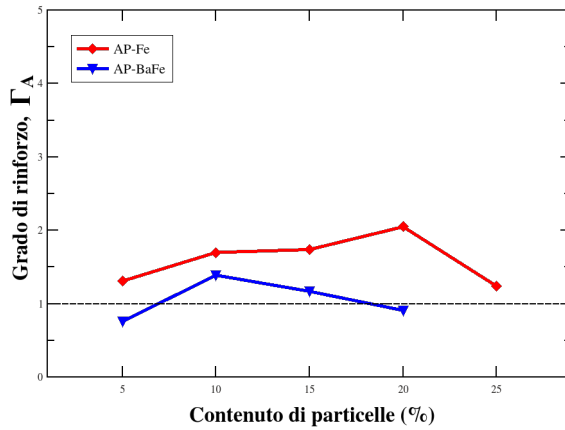
**Figura 3.33:** Grado di rinforzo a taglio e a velocità di deformazione  $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  espresso in funzione del contenuto in peso delle particelle.



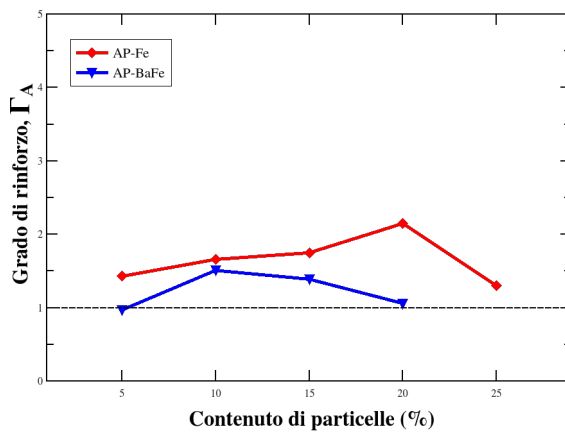
**Figura 3.34:** Grado di rinforzo a taglio e a velocità di deformazione  $\dot{\gamma} = 1 \cdot 10^{-2}$  espresso in funzione del contenuto in peso delle particelle.

$$\Gamma_A = \frac{G_{fc}^{AP} / (\rho_{fc}^{AP})^2}{G_{fc}^{RP} / (\rho_{fc}^{RP})^2}. \quad (3.9)$$

Il termine di rinforzo  $\Gamma_A$  è il rapporto tra la rigidità di taglio dell'espanso composito con particelle allineate e quella dell'espanso composito con particelle distribuite in maniera casuale, ciascuna normalizzata per la densità dell'espanso corrispondente elevata alla potenza di 2, e spiega la differenza relativa tra il modulo elastico a taglio di due espansi compositi che hanno stessa densità e stessa morfologia, ma una diversa distribuzione delle particelle. Ipotizzando che i due sistemi hanno la stessa densità, questa definizione di rinforzo dovuto all'allineamento delle particelle indica di quanto l'espanso composito con particelle allineate è più rigido rispetto all'espanso composito con una distribuzione casuale delle particelle. Dalle Figure 3.35 e 3.36 si può osservare come  $\Gamma_A$  assume valori maggiori per i sistemi con particelle di ferro: ciò dimostra che l'allineamento delle cariche di ferro e il maggior rapporto di forma risultano più efficaci rispetto a quello delle particelle di ferrite di bario.



**Figura 3.35:** Grado di rinforzo a taglio in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3}$ : effetto dell'allineamento.



**Figura 3.36:** Grado di rinforzo a taglio in funzione del contenuto in peso delle particelle per velocità di deformazione  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2}$  espresso: effetto dell'allineamento.

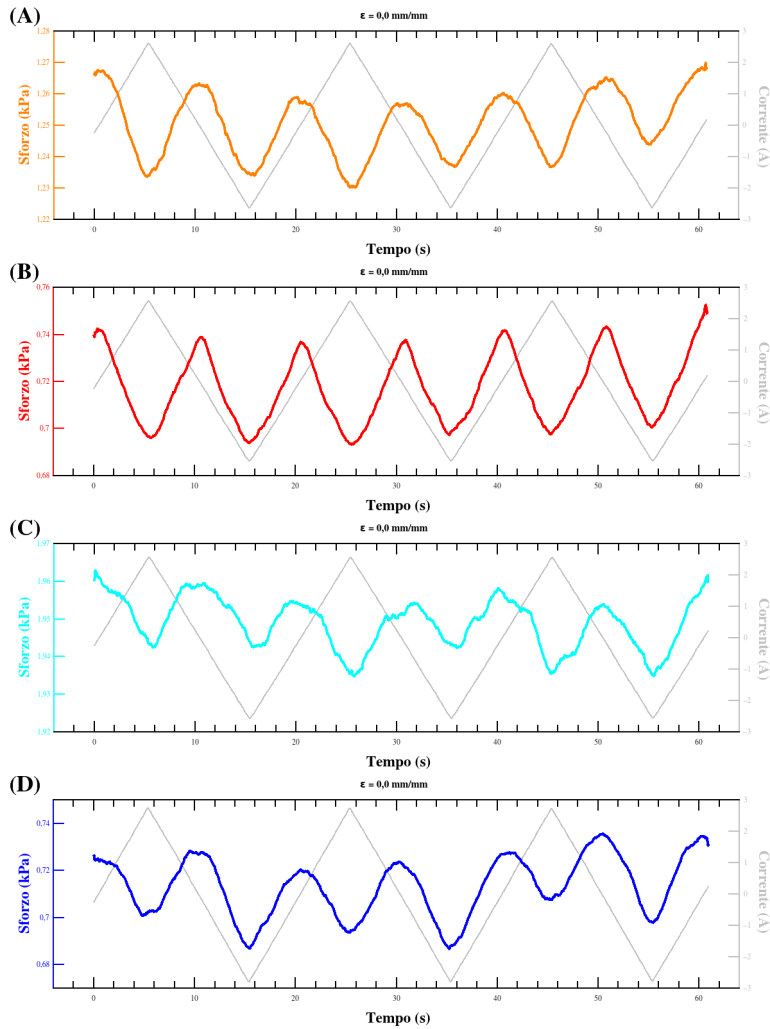
### 3.3 Caratterizzazione magneto-elastica

Il comportamento magneto-elastico degli espansi è stato valutato imponendo una deformazione di compressione costante e un campo magnetico variabile nel tempo e misurando l'effetto magneto-elastico in termini di variazione di forza. Poiché l'effetto magneto-elastico è più significativo quando il campo magnetico è applicato lungo la direzione in cui le catene di particelle sono allineate [41], in questa caratterizzazione la deformazione e il campo magnetico sono stati applicati nella direzione in cui è avvenuta la fase di espansione, che coincide con la direzione in cui le particelle sono state allineate per i sistemi AP. Come atteso, gli espansi tal quali non sono stati influenzati dalla presenza del campo magnetico.

Per investigare il comportamento magneto-elastico, i test sono stati eseguiti a tre diverse deformazioni: 0,0 mm/mm, 0,05 mm/mm e 0,20 mm/mm. Nelle Figure 3.37-3.44 vengono riportate le prove magneto-meccaniche di 4 campioni (uno per ogni tipologia di sistema) in cui il campo magnetico è stato applicato con un'onda di forma triangolare.

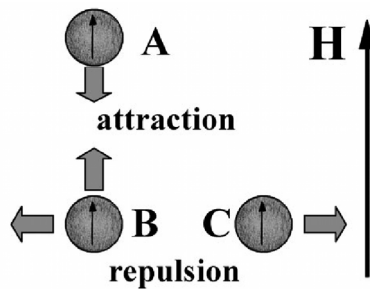
Si consideri la prima deformazione (Figura 3.37), indicata con  $\epsilon = 0,0$ , cioè quella in cui il piatto superiore del dinamometro è a contatto con la superficie superiore del campione: prima dell'applicazione del campo magnetico lo sforzo che agisce sul campione ( $\sigma_0$ ) è costante ed è dovuto alla deformazione imposta. Quando viene applicato il campo magnetico, lo sforzo varia fino a raggiungere un valore  $\sigma_M$  corrispondente alla massima ampiezza del campo magnetico. In entrambi i casi, si osserva che la variazione di sforzo è negativa: ciò è sintomo che i campioni hanno subito una micro-contrazione nella direzione del campo magnetico e che il modulo a compressione è diminuito (effetto- $\Delta E$  negativo).

Utilizzando l'approccio microscopico [94–96], questa variazione è dovuta alle interazioni a due a due tra i momenti magnetici delle parti-



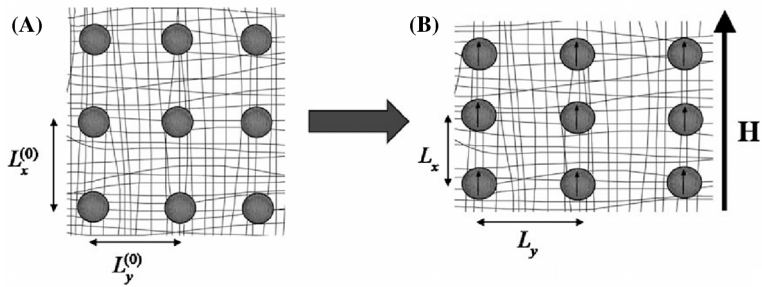
**Figura 3.37:** Prova magneto-meccanica a deformazione 0,0 mm/mm: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe, (C) campione RP-BaFe e (D) campione AP-BaFe.

celle, che porta all'attrazione o alla repulsione delle cariche a seconda se le particelle sono posizionate lungo le linee del campo magnetico o nella direzione ortogonale (Figura 3.38). L'abbassamento della risposta, quindi dello sforzo, è una prova indiretta che l'effetto prevalente tra le particelle è di tipo attrattivo (Figura 3.39). Nei campioni di tipo AP, questo comportamento può essere correlato al fatto che, durante la fase di espansione, la formazione delle strutture a catena delle particelle ha indotto un aumento della distanza media delle particelle nella direzione ortogonale alle linee del campo magnetico. In questi test, quindi, il principale contributo dell'energia magnetica deriva dalle interazioni tra le cariche all'interno di una catena. Il potenziale di tali interazioni ha segno negativo e tende a  $-\infty$  quando la distanza tra le particelle tende a 0 (Figura 3.40, caso  $\theta = 0$ ).

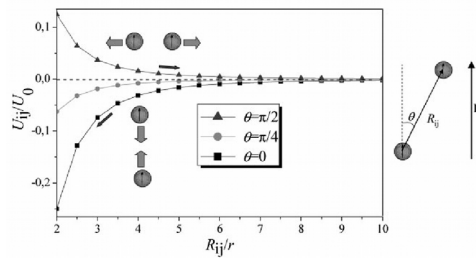


**Figura 3.38:** Attrazione e repulsione di particelle magnetiche in un materiale magneto-elastico a seconda delle loro mutue posizioni [94].

Aumentando l'intensità del campo magnetico si hanno delle forze attrattive più intense tra particelle vicine e la contrazione delle catene risulta energeticamente favorevole. Inoltre, in questo caso la curvatura del potenziale magnetico in funzione della distanza delle particelle è negativa e diminuisce all'aumentare del campo magnetico. Complessivamente, ciò comporta la diminuzione del modulo elastico  $E$  dei materiali con l'aumentare del campo magnetico.

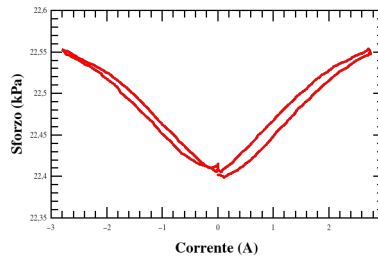


**Figura 3.39:** Modello di un materiale magneto-sensibile con particelle magnetiche disposte in un reticolo rettangolare, quando (A) il campo magnetico non è applicato o (B) quando il campo magnetico è applicato [94].



**Figura 3.40:** Energia di interazione ridotta  $U_{ij}/U_0$  tra due dipoli magnetici in funzione della distanza ridotta  $R_{ij}/r$  tra le particelle magnetiche e a differenti angoli di orientazione  $\theta$  [94].

In Figura 3.41 vengono mostrati i risultati sperimentali dello sforzo indotto in funzione della corrente di alimentazione dell'elettromagnete. L'andamento dello sforzo non cambia quando si inverte la direzione del campo magnetico: la variazione dello sforzo, quindi, è indipendente dalla direzione del campo magnetico, ma dipende dalla sua intensità ed ha una frequenza doppia rispetto al segnale d'ingresso.

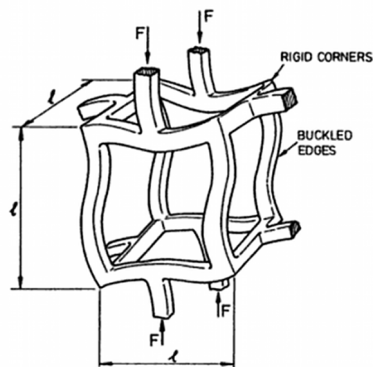


**Figura 3.41:** Sforzo indotto dal campo magnetico in funzione della corrente di alimentazione dell'elettromagnete.

Aumentando la deformazione imposta ( $\epsilon=0,05$  mm/mm), i campioni di tipo RP e il sistema AP-BaFe mostrano gli stessi fenomeni magneto-elastici appena esposti, mentre per il sistema AP-Fe si ha un cambiamento della risposta (Figura 3.43): la variazione dello sforzo in funzione del campo magnetico risulta positiva, cioè si ha un effetto rinforzante. Per questo tipo di fenomeno sono state ipotizzate due interpretazioni, da confermare in approfondimenti futuri. Queste ipotesi si basano sul fatto che, a deformazioni tali che si sia superato il tratto lineare elastico, gli spigoli delle celle vanno in instabilità per compressione. Essendo le particelle prevalentemente presenti negli spigoli delle celle, quando nascono fenomeni di instabilità si ha una configurazione del tipo riportata in Figura 3.42. Nel momento in cui si applica il campo magnetico, le particelle tenderanno a posizionarsi lungo le linee del campo: in tal modo gli spigoli tenderanno

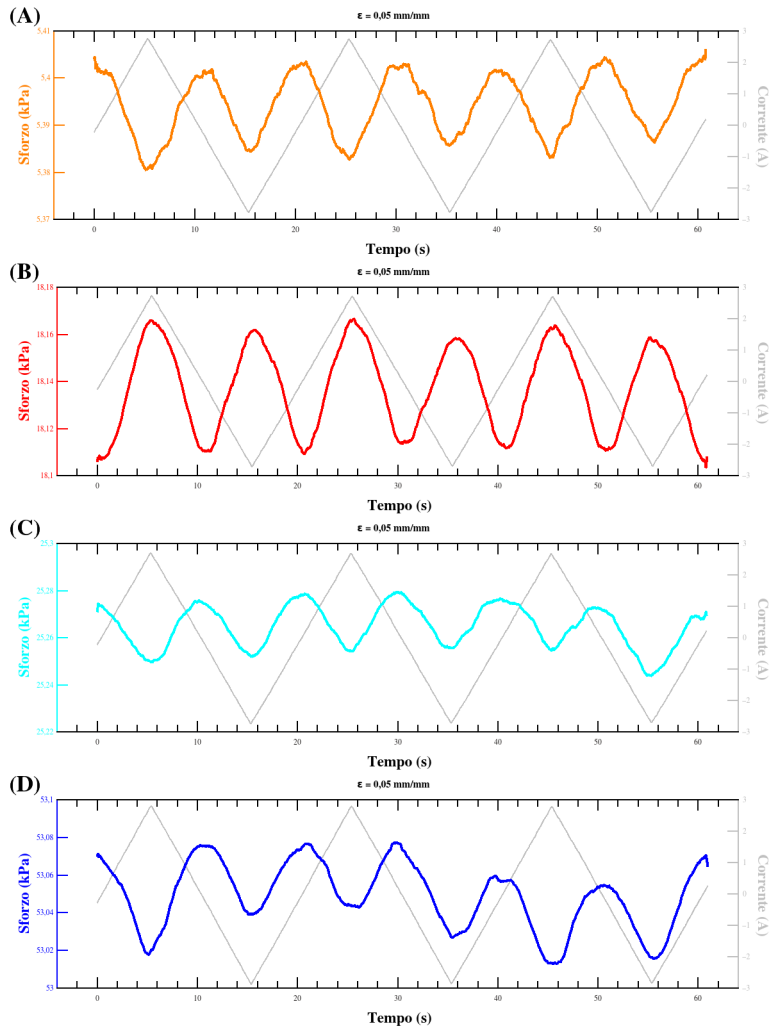


a raddrizzarsi, risultando in un effetto rinforzante. L'altra ipotesi è che, sempre per fenomeni di instabilità, ad alte deformazioni gli spigoli tendono a ripiegarsi su se stessi, disponendo le particelle in una distribuzione di tipo planare: applicando il campo magnetico, il principale contributo all'energia magnetica deriva, appunto, dalle interazioni delle particelle che sono nel piano, in cui il potenziale di tali interazioni ha segno positivo e tende a  $+\infty$ , quando la distanza tra le particelle tende a 0 (Figura 3.40, caso  $\theta = \pi/2$ ). In questo caso, all'aumentare del campo magnetico, risulta energeticamente favorevole che le particelle si respingano: ciò porta ad un incremento del modulo elastico  $E$  dei campioni magneto-sensibili.



**Figura 3.42:** Instabilità per carichi di compressione di una cella di un espanso a celle aperte [69].

Alla più alta deformazione imposta ( $\epsilon=0,20$  mm/mm), anche il sistema AP-BaFe mostra un effetto rinforzante (Figura 3.44). In Tabella 3.11 si riportano i valori della variazione dello sforzo alle diverse deformazioni imposte riportati: i sistemi AP-BaFe mostrano una marcata risposta magneto-elastica. Inoltre, i sistemi RP-Fe-05 e AP-Fe-05 hanno mostrato poca sensibilità al campo magnetico tali



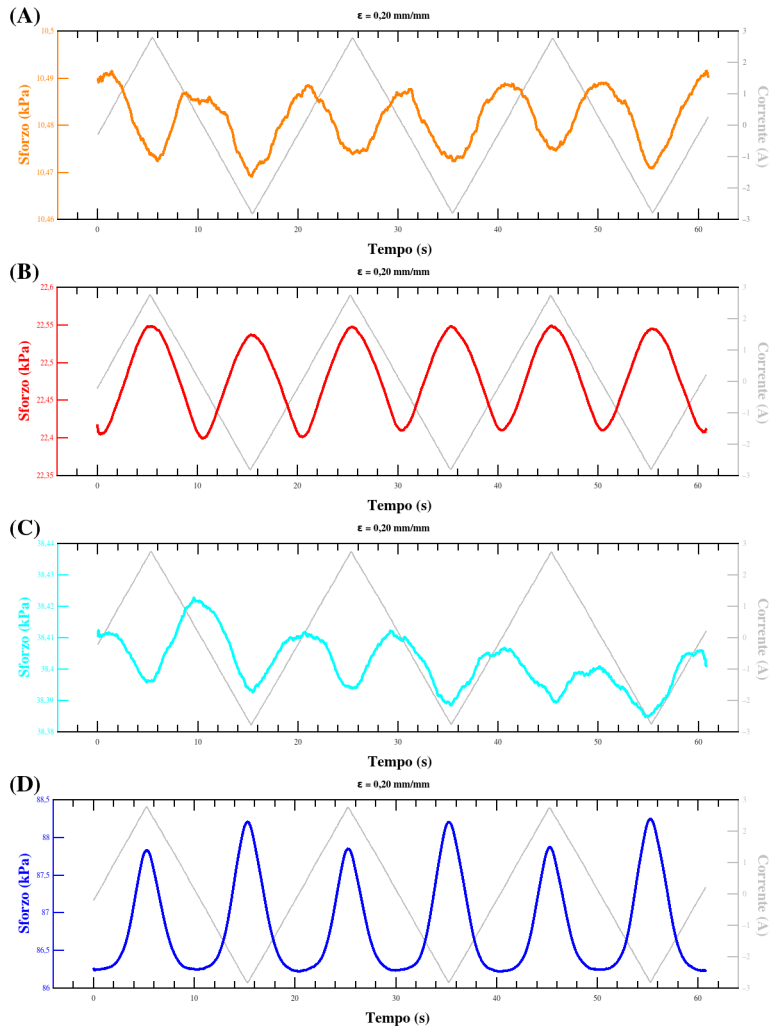
**Figura 3.43:** Prova magneto-meccanica a deformazione 0,20 mm/mm: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe, (C) campione RP-BaFe e (D) campione AP-BaFe.

che la variazione di forza misurata ricadeva nell'errore di misura della strumentazione e per tale motivo non sono riportati.

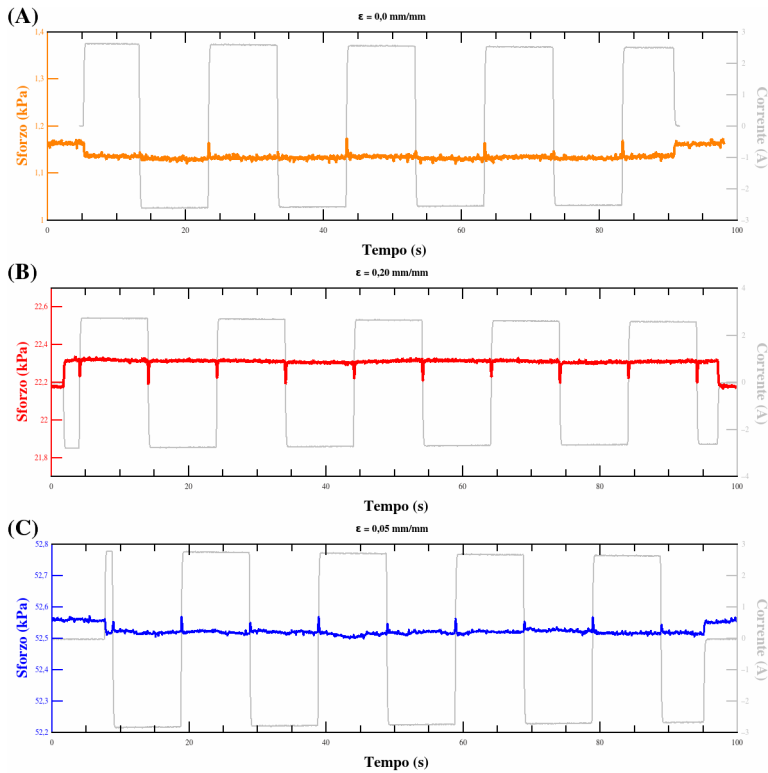
**Tabella 3.11:** Prove magneto-meccaniche: variazioni dello sforzo  $\Delta\sigma$  al variare della deformazione imposta.

Campione	$\Delta\sigma$ (kPa)		
	$\epsilon = 0,0$	$\epsilon = 0,05$	$\epsilon = 0,20$
RP-Fe-05	- - - -	- - - -	- - - -
RP-Fe-10	-0,026	-0,016	-0,015
RP-Fe-15	-0,017	-0,013	-0,016
RP-Fe-20	-0,035	-0,023	-0,020
RP-Fe-25	-0,021	-0,012	-0,021
AP-Fe-05	- - - -	- - - -	- - - -
AP-Fe-10	-0,010	+0,017	+0,033
AP-Fe-15	-0,027	+0,031	+0,062
AP-Fe-20	-0,046	+0,017	+0,067
AP-Fe-25	-0,052	+0,042	+0,133
RP-BaFe-05	-0,013	-0,012	-0,019
RP-BaFe-10	-0,032	-0,026	-0,028
RP-BaFe-15	-0,035	-0,030	-0,038
RP-BaFe-20	-0,029	-0,037	-0,037
AP-BaFe-05	-0,026	-0,062	+2,207
AP-BaFe-10	-0,044	-0,073	+1,926
AP-BaFe-15	-0,013	-0,061	+2,221
AP-BaFe-20	-0,026	-0,056	+1,595

Nel caso di campo magnetico applicato con forma d'onda quadra, la risposta dei campioni in termini di variazione dello sforzo non cambia. Vale la pena notare che in corrispondenza dell'inversione del campo magnetico, lo sforzo non ritorna a  $\sigma_0$ : questo significa che il fenomeno di inversione della polarizzazione delle particelle è più veloce della risposta del sistema (Figura 3.45).



**Figura 3.44:** Prova magneto-meccanica a deformazione 0,0 mm/mm: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe, (C) campione RP-BaFe e (D) campione AP-BaFe.



**Figura 3.45:** Prova magneto-meccanica con campo magnetico applicato con onda quadra: (A) campione RP-Fe, (B) campione AP-Fe e (C) campione AP-BaFe.



# Capitolo 4

## Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati sviluppati materiali magneto-elastici basati su una matrice espansa di poliuretano in cui sono state disperse particelle sensibili ai campi magnetici. In questo lavoro sono stati presi in considerazione due tipologie di micro-particelle magnetiche: una dal comportamento dolce (ferro) e l'altra in materiale duro (ferrite di bario).

Al fine di conferire e gestire le proprietà meccaniche e magneto-elastiche dei materiali, è stato applicato un campo magnetico durante il processo di espansione in modo da controllare la distribuzione delle particelle. Per avere un campo magnetico uniforme nella direzione ortogonale alla superficie del campione, lo stampo in cui è avvenuta la fase di espansione è stato progettato appositamente per poter alloggiare dei magneti permanenti. Applicando il campo magnetico durante la fase di espansione, è stato possibile disporre le particelle in strutture a catena, allineate lungo le linee del campo magnetico, e tale configurazione è stata consolidata dopo la reticolazione del polimero, come evidenziato dall'analisi microscopica. La lunghezza degli aggregati è aumentata con il contenuto di particelle, mentre il rapporto di forma di tali strutture è dipeso dal tipo di carica: le

strutture a catena con particelle di ferro sono risultate più snelle rispetto a quelle di ferrite di bario.

Le composizioni delle formulazioni sono state scelte per garantire che tutti i sistemi espansi avessero la stessa percentuale di vuoti (porosità). Lo studio morfologico ha confermato che tale obiettivo è stato raggiunto e che i campioni preparati sono stati contraddistinti da valori molto simili del diametro medio delle celle. Grazie al fatto che i campioni sono stati caratterizzati dalla stessa quantità di vuoti, è stato possibile confrontare le proprietà meccaniche dei vari sistemi. I campioni con aggregati lineari (strutture a catena) di particelle hanno mostrato migliorate prestazioni meccaniche in termini sia di modulo di Young a compressione (lungo la direzione di allineamento) sia di modulo di taglio (nella direzione ortogonale a quella di allineamento) rispetto agli espansi puri e agli espansi compositi con distribuzione casuale delle particelle. Utilizzando modelli di Meccanica dei solidi cellulari e tenendo conto della diversa densità, sono stati definiti il grado di rinforzo rispetto all'espanso di poliuretano tal quale, che indica di quanto è aumentata la rigidità di ciascun sistema rispetto alla densità, e il grado di rinforzo dovuto all'allineamento delle particelle, che indica l'aumento di rigidità di un sistema con strutture a catena di particelle rispetto ad un sistema con una distribuzione casuale delle particelle. Da questa analisi, è emerso che per avere un incremento di rigidità risulta molto più vantaggioso organizzare le particelle in strutture a catena piuttosto che aumentare il contenuto di particelle.

Per tutti i sistemi è stato studiato il comportamento magneto-meccanico, imponendo una deformazione costante e un campo magnetico uniforme con diverse forme d'onda e misurando la risposta in termini di variazioni di forza. Anche utilizzando un campo magnetico di intensità moderata, i campioni con distribuzione casuale delle particelle hanno mostrato una variazione di forza negativa: ciò indica che i campioni hanno subito una micro-contrazione nella di-



rezione del campo magnetico e c'è stato un effetto- $\Delta E$  negativo. I fenomeni osservati per i sistemi con particelle distribuite in maniera casuale non dipendono dalla deformazione imposta. Per i sistemi con strutture a catena è stato osservato un cambiamento della risposta al variare della deformazione imposta: per deformazioni in campo elastico la variazione di forza è stata negativa (effetto contrattivo), mentre a deformazioni superiori tale variazione è risultata positiva, cioè c'è stato un effetto dilatativo. Tali comportamenti indicano che i materiali cellulari con particelle allineate, sviluppati nell'ambito del dottorato, non solo sono capaci di esibire prestazioni meccaniche (di compressione e di taglio) superiori ai sistemi cellulari rinforzati secondo approcci convenzionali, ma sono dotati anche di marcate proprietà magneto-elastiche. Tale caratteristica consente ai materiali sviluppati di variare la risposta elastica con una relazione proporzionale al campo magnetico applicato.



# Bibliografia

- [1] Juan de Vicente, Daniel J. Klingenberg, and Roque Hidalgo-Alvarez. Magnetorheological fluids: a review. *Soft Matter*, 7(8):3701, April 2011.
- [2] Xinglong Gong, Chaoyang Guo, Shouhu Xuan, Taixiang Liu, Luhang Zong, and Chao Peng. Oscillatory normal forces of magnetorheological fluids. *Soft Matter*, 8(19):5256, April 2012.
- [3] B C Munoz and M R Jolly. Performance of Plastics, 2001.
- [4] Tetsu Mitsumata and Suguru Otori. Magnetic polyurethane elastomers with wide range modulation of elasticity. *Polymer Chemistry*, 2(5):1063, April 2011.
- [5] Yangguang Xu, Xinglong Gong, Shouhu Xuan, Xiaofeng Li, Lijun Qin, and Wanquan Jiang. Creep and recovery behaviors of magnetorheological plastomer and its magnetic-dependent properties. *Soft Matter*, 8(32):8483, July 2012.
- [6] Paris R. von Lockette, Samuel E. Lofland, Jeong-Hoi Koo, Jennifer Kadlowec, and Matt Dermond. Dynamic characterization of bimodal particle mixtures in silicone rubber magnetorheological materials. *Polymer Testing*, 27(8):931–935, December 2008.

- [7] M Lokander and B Stenberg. Performance of isotropic magnetorheological rubber materials. *Polymer Testing*, 22(3):245–251, May 2003.
- [8] Genovéva Filipcsei, Ildikó Csetneki, András Szilágyi, and Miklós Zrínyi. Magnetic Field-Responsive Smart Polymer Composites. In *Oligomers - Polymer Composites - Molecular Imprinting SE - 104*, volume 206 of *Advances in Polymer Science*, pages 137–189. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [9] Zsolt Varga, Genovéva Filipcsei, and Miklós Zrínyi. Smart composites with controlled anisotropy. *Polymer*, 46(18):7779–7787, August 2005.
- [10] Jinkui Wu, Xinglong Gong, Yanceng Fan, and Hesheng Xia. Physically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels with magnetic field controlled modulus. *Soft Matter*, 7(13):6205, June 2011.
- [11] F Scarpa, W A Bullough, and P Lumley. Trends in acoustic properties of iron particle seeded auxetic polyurethane foam. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 218(2):241–244, January 2004.
- [12] F. Scarpa. Passive and MR Fluid-coated Auxetic PU Foam - Mechanical, Acoustic, and Electromagnetic Properties. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 15(12):973–979, December 2004.
- [13] T. G. Zielinski and M. Rak. Acoustic Absorption of Foams Coated with MR Fluid under the Influence of Magnetic Field. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 21(2):125–131, November 2009.

- [14] X.h Liu, Z.m Fu, X.y Yao, and F Li. Performance of Magneto-rheological Fluids Flowing Through Metal Foams. *Measurement Science Review*, 11(5), January 2011.
- [15] X H Liu. Shear performance of novel disk-type porous foam metal magneto-rheological (MR) fluid actuator. *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 9:1346–1349, 2010.
- [16] J D Carlson. No Title. *Materials Technology*, 13(3):96–99, 1998.
- [17] J.David Carlson and Mark R Jolly. MR fluid, foam and elastomer devices. *Mechatronics*, 10(4-5):555–569, June 2000.
- [18] J D Carlson and K D Weiss. Magnetorheological materials based on alloy particles, January 1995.
- [19] J R Watson. Method and apparatus for varying the stiffness of a suspension bushing, March 1997.
- [20] Hua-xia Deng, Xing-long Gong, and Lian-hua Wang. Development of an adaptive tuned vibration absorber with magnetorheological elastomer. *Smart Materials and Structures*, 15(5):N111–N116, October 2006.
- [21] V. G. Kulichikhin, a. V. Semakov, V. V. Karbushev, N. a. Platé, and S. J. Picken. The chaos-to-order transition in critical modes of shearing for polymer and nanocomposite melts. *Polymer Science Series A*, 51(11-12):1303–1312, 2009.
- [22] Xinchun Guan, Xufeng Dong, and Jinping Ou. Magnetostrictive effect of magnetorheological elastomer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(3-4):158–163, 2008.

- [23] S. Bednarek. the Giant Volumetric Magnetostriction of Ferromagnetic Composites With Elastomer Matrix. *Modern Physics Letters B*, 13(24):865–878, 1999.
- [24] Eric Coquelle and Georges Bossis. Magnetostriction and piezoresistivity in elastomers filled with magnetic particles, 2005.
- [25] James E. Martin, Robert a. Anderson, Douglas Read, and Gerald Gulley. Magnetostriction of field-structured magnetoelastomers. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 74(5):1–17, 2006.
- [26] S Abramchuk, E Kramarenko, D Grishin, G Stepanov, L V Nikitin, G Filipcsei, A R Khokhlov, and Miklós Zrínyi. Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part II. Material behavior in a magnetic field. *Polymers for Advanced Technologies*, 18(7):513–518, 2007.
- [27] G. V. Stepanov, S. S. Abramchuk, D. a. Grishin, L. V. Nikitin, E. Yu Kramarenko, and a. R. Khokhlov. Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. *Polymer*, 48(2):488–495, 2007.
- [28] Yu. L. Raikher and O. V. Stolbov. Magnetodeformation effect in a ferroelastic material. *Technical Physics Letters*, 26(2):156–158, 2000.
- [29] Liliana Borcea and Oscar Bruno. On the magneto-elastic properties of elastomer-ferromagnet composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49(12):2877–2919, 2001.
- [30] S. V. Kankanala and N. Triantafyllidis. On finitely strained magnetorheological elastomers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52(12):2869–2908, 2004.

- [31] G. Diguët, E. Beaunon, and J. Y. Cavallé. Shape effect in the magnetostriction of ferromagnetic composite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(21):3337–3341, 2010.
- [32] E. Coquelle, G. Bossis, D. Szabo, and F. Giulieri. Micro-mechanical analysis of an elastomer filled with particles organized in chain-like structure. *Journal of Materials Science*, 41(18):5941–5953, 2006.
- [33] G V Stepanov, D Yu Borin, Yu L Raikher, P V Melenev, and N S Perov. Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 20(20):204121, 2008.
- [34] Yu L Raikher and O V Stolbov. Numerical modeling of large field-induced strains in ferroelastic bodies: a continuum approach. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 20(20):204126, 2008.
- [35] Yu.L. Raikher and O.V. Stolbov. Magnetodeformational effect in ferrogel samples. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259:477–479, March 2003.
- [36] Yu L. Raikher and O. V. Stolbov. Magnetodeformational effect in ferrogel objects. In *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, volume 289, pages 62–65, 2005.
- [37] Mark R Jolly, J David Carlson, and Beth C Muñoz. A model of the behaviour of magnetorheological materials. *Smart Materials and Structures*, 5(5):607–614, October 1996.
- [38] G Y Zhou and Z Y Jiang. Deformation in magnetorheological elastomer and elastomer–ferromagnet composite driven by a

- magnetic field. *Smart Materials and Structures*, 13(2):309–316, 2004.
- [39] a. P. Safronov, T. V. Terziyan, a. S. Istomina, and I. V. Beketov. Swelling and contraction of ferrogels based on polyacrylamide in a magnetic field. *Polymer Science Series A*, 54(1):26–33, 2012.
- [40] C. Bellan and G. Bossis. FIELD DEPENDENCE OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF MR ELASTOMERS. *International Journal of Modern Physics B*, 16(17n18):2447–2453, July 2002.
- [41] Zsolt Varga, Genovéva Filipcsei, and Miklós Zrínyi. Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer*, 47(1):227–233, 2006.
- [42] Tohru Shiga, Akane Okada, and Toshio Kurauchi. Magnetroviscoelastic behavior of composite gels. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(4):787–792, October 1995.
- [43] S. A. Demchuk and V. A. Kuz'min. Viscoelastic Properties of Magnetorheological Elastomers in the Regime of Dynamic Deformation. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 75(2):396–400.
- [44] H.X. Deng and X.L. Gong. Adaptive Tuned Vibration Absorber based on Magnetorheological Elastomer. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 18(12):1205–1210, December 2007.
- [45] Jinkui Wu, Xinglong Gong, Lin Chen, Hesheng Xia, and Zaiguo Hu. Preparation and characterization of isotropic polyurethane magnetorheological elastomer through in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(2):901–910, October 2009.



- [46] H Böse and R Röder. Magnetorheological elastomers with high variability of their mechanical properties. *Journal of Physics: Conference Series*, 149(1):012090, February 2009.
- [47] Anna Boczkowska and Stefan F. Awietjan. Smart composites of urethane elastomers with carbonyl iron. *Journal of Materials Science*, 44(15):4104–4111, May 2009.
- [48] A. V. Chertovich, G. V. Stepanov, E. Yu. Kramarenko, and A. R. Khokhlov. New Composite Elastomers with Giant Magnetic Response. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(4):336–341, April 2010.
- [49] Evan Galipeau and Pedro Ponte Castañeda. The effect of particle shape and distribution on the macroscopic behavior of magnetoelastic composites. *International Journal of Solids and Structures*, 49(1):1–17, January 2012.
- [50] Randall M Erb, Rafael Libanori, Nuria Rothfuchs, and André R Studart. Composites reinforced in three dimensions by using low magnetic fields. *Science (New York, N.Y.)*, 335(6065):199–204, January 2012.
- [51] Ali Gungor. The physical and mechanical properties of polymer composites filled with Fe-powder. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5):2438–2442, March 2006.
- [52] Daniele Davino, Pasquale Mei, Luigi Sorrentino, and Ciro Visone. Polymeric Composite Foams With Properties Controlled by the Magnetic Field. *IEEE Transactions on Magnetics*, 48(11):3043–3046, November 2012.
- [53] Qichun Gong, Jinkui Wu, Xinglong Gong, Yanceng Fan, and Hesheng Xia. Smart polyurethane foam with magnetic field

- controlled modulus and anisotropic compression property. *RSC Advances*, 3(10):3241, 2013.
- [54] G. Diguët, E. Beaugnon, and J.Y. Cavaillé. From dipolar interactions of a random distribution of ferromagnetic particles to magnetostriction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(5):396–401, March 2009.
- [55] Yinling Wang, Yuan Hu, Lin Chen, Xinglong Gong, Wanquan Jiang, Peiqiang Zhang, and Zuyao Chen. Effects of rubber/magnetic particle interactions on the performance of magnetorheological elastomers. *Polymer Testing*, 25(2):262–267, April 2006.
- [56] Amy M. Heintz, Daniel J. Duffy, Chad M. Nelson, Ying Hua, Shaw L. Hsu, Wu Suen, and Charles W. Paul. A Spectroscopic Analysis of the Phase Evolution in Polyurethane Foams. *Macromolecules*, 38(22):9192–9199, November 2005.
- [57] C W Maranville and J M Ginder. Small-strain dynamic mechanical behavior of magnetorheological fluids entrained in foams. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 22(1):25–38, January 2005.
- [58] Luigi Sorrentino, Marco Aurilia, Giovanni Forte, and Salvatore Iannace. Composite Polymeric Foams Produced by Using Magnetic Field. *Advances in Science and Technology*, 54:123–126, 2008.
- [59] L Sorrentino, M Aurilia, G. Forte, and S. Iannace. Anisotropic mechanical behavior of magnetically oriented iron particle reinforced foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(2):1239–1247, January 2011.

- [60] Daniel Klempner and Kurt Charles Frisch. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. Hanser Munich etc., 1991.
- [61] James L Throne. *Thermoplastic foams*. Sherwood Publishers, 1996.
- [62] John Michael Davies. *Lightweight sandwich construction*. John Wiley & Sons, 2008.
- [63] K. C. Rusch. Load-compression behavior of flexible foams. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(11):2297–2311, November 1969.
- [64] K. C. Rusch. Energy-absorbing characteristics of foamed polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 14(6):1433–1447, June 1970.
- [65] L. Gong, S. Kyriakides, and W.-Y. Jang. Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties. *International Journal of Solids and Structures*, 42(5-6):1355–1379, March 2005.
- [66] A.P. Roberts and E.J. Garboczi. Elastic moduli of model random three-dimensional closed-cell cellular solids. *Acta Materialia*, 49(2):189–197, January 2001.
- [67] A.P. Roberts and E.J. Garboczi. Elastic properties of model random three-dimensional open-cell solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50(1):33–55, January 2002.
- [68] Oana M. Istrate and Biqiong Chen. Relative modulus–relative density relationships in low density polymer–clay nanocomposite foams. *Soft Matter*, 7(5):1840, February 2011.

- [69] Lorna J Gibson and Michael F Ashby. *Cellular solids: structure and properties*. Cambridge university press, 1997.
- [70] L. Gong and S. Kyriakides. Compressive response of open cell foams Part II: Initiation and evolution of crushing. *International Journal of Solids and Structures*, 42(5-6):1381–1399, March 2005.
- [71] Giampiero Pampolini and Gianpietro Del Piero. Strain localization in open-cell polyurethane foams: Experiments and theoretical model. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 3(5):969–981, 2008.
- [72] T. C. Cotgreave and J. B. Shortall. The mechanism of reinforcement of polyurethane foam by high-modulus chopped fibres. *Journal of Materials Science*, 12:708–717, 1977.
- [73] Hongbin Shen and Steven Nutt. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(9):899–906, September 2003.
- [74] Amit Desai, Maria L. Auad, Hongbin Shen, and Steven R. Nutt. Mechanical behavior of hybrid composite phenolic foam. *Journal of Cellular Plastics*, 44(1):15–36, 2008.
- [75] M. V. Alonso, M. L. Auad, and S. Nutt. Short-fiber-reinforced epoxy foams. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37(11):1952–1960, November 2006.
- [76] R. C. Neagu, M. Cuenoud, F. Berthold, P.-E. Bourban, E. K. Gamstedt, M. Lindstrom, and J.-A. E. Manson. The potential of wood fibers as reinforcement in cellular biopolymers. *Journal of Cellular Plastics*, 48(1):71–103, January 2012.

- [77] S. H. Goods, C. L. Neuschwanger, L. L. Whinnery, and W. D. Nix. Mechanical properties of a particle-strengthened polyurethane foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(11):2724–2736, December 1999.
- [78] P. Barma, M. B. Rhodes, and R. Salovey. Mechanical properties of particulate-filled polyurethane foams. *Journal of Applied Physics*, 49(10):4985, August 1978.
- [79] Fabrice Saint-Michel, Laurent Chazeau, and Jean-Yves Cavallé. Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size. *Composites Science and Technology*, 66(15):2709–2718, December 2006.
- [80] B. Yin. Morphology and Mechanical Properties of Nylon-1010-filled Rigid Polyurethane Foams. *Journal of Elastomers and Plastics*, 36(4):333–349, October 2004.
- [81] L. James Lee, Changchun Zeng, Xia Cao, Xiangming Han, Jiong Shen, and Guojun Xu. Polymer nanocomposite foams, December 2005.
- [82] Lingfei Zhang, Ezgi Deniz Yilmaz, Jan Schjø dt Thomsen, Jens Chr. Rauhe, and Ryszard Pyrz. MWNT reinforced polyurethane foam: Processing, characterization and modelling of mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 71(6):877–884, April 2011.
- [83] Dingxiang Yan, Ling Xu, Chen Chen, Jianhua Tang, Xu Ji, and Zhongming Li. Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Polymer International*, 61(7):1107–1114, July 2012.

- [84] Hongbin Shen, Andre J. Lavoie, and Steven R. Nutt. Enhanced peel resistance of fiber reinforced phenolic foams. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(10):941–948, October 2003.
- [85] Zhen-Guo ZG Yang, Bin Zhao, SL Sang-Lu Qin, Zheng-Fei Hu, Zhong-Kao Jin, and Jian-Hua Wang. Study on the mechanical properties of hybrid reinforced rigid polyurethane composite foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3):1493–1500, May 2004.
- [86] Fabrice Saint-Michel, Laurent Chazeau, and Jean-Yves Cavallé. Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size, December 2006.
- [87] U.K Vaidya, S Nelson, B Sinn, and B Mathew. Processing and high strain rate impact response of multi-functional sandwich composites. *Composite Structures*, 52(3-4):429–440, May 2001.
- [88] Bing Wang, Linzhi Wu, Xin Jin, Shanyi Du, Yuguo Sun, and Li Ma. Experimental investigation of 3D sandwich structure with core reinforced by composite columns. *Materials & Design*, 31(1):158–165, January 2010.
- [89] P Potluri, E Kusak, and T.Y Reddy. Novel stitch-bonded sandwich composite structures. *Composite Structures*, 59(2):251–259, February 2003.
- [90] Fan Xia and Xiao-qing Wu. Study on impact properties of through-thickness stitched foam sandwich composites. *Composite Structures*, 92(2):412–421, January 2010.
- [91] TD Papathanasiou, MS Ingber, and DC Guell. Stiffness enhancement in aligned, short-fibre composites: a computational and

- experimental investigation. *Composites Science and Technology*, 3538(95), 1995.
- [92] Marke Kallio. *The elastic and damping properties of magnetorheological elastomers*. VTT Technical Research Centre of Finland, 2005.
- [93] J.David Carlson and Mark R Jolly. MR fluid, foam and elastomer devices. *Mechatronics*, 10(4-5):555–569, June 2000.
- [94] Dmytro Ivaneyko, Vladimir P. Toshchevnikov, Marina Saphiannikova, and Gert Heinrich. Magneto-sensitive Elastomers in a Homogeneous Magnetic Field: A Regular Rectangular Lattice Model. *Macromolecular Theory and Simulations*, 20(6):411–424, July 2011.
- [95] D Ivaneyko, V Toshchevnikov, M Saphiannikova, and G Heinrich. Effects of particle distribution on mechanical properties of magneto-sensitive elastomers in a homogeneous magnetic field. *Condensed Matter Physics*, 15(3):33601, September 2012.
- [96] D. Ivaneyko, V. Toshchevnikov, D. Borin, M. Saphiannikova, and G. Heinrich. Mechanical Properties of Magneto-Sensitive Elastomers in a Homogeneous Magnetic Field: Theory and Experiment. *Macromolecular Symposia*, 338(1):96–107, April 2014.