

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali elastomerici termoplastici multifunzionali per la realizzazione di sensori, cablaggi e circuiti elettrici integrati a bordo veicolo.



Relatore

prof. Claudio Badini

Correlatori

dott. Antonino Veca

prof. Alberto Tagliaferro

Candidato

Maria Elena Bonelli

Marzo 2019

Sommario

Introduzione

CAPITOLO I. Stato dell'arte su nanocompositi a matrice polimerica	3
1. Lo stato dell'arte	3
2. Nanotubi di carbonio (CNTs)	6
2.1. Note storiche e classificazione	6
2.2. Struttura	8
2.3. Proprietà	10
2.4. Tecniche di sintesi	15
2.4.1. Scarica ad arco elettrico	15
2.4.2. Ablazione laser	16
2.4.3. Deposizione chimica da fase vapore (CVD)	17
2.4.4. Altri metodi	18
2.4.5. Meccanismo di crescita	19
3. Nanocompositi a matrice polimerica/CNTs	20
3.1. Proprietà	20
3.2. Metodi di produzione	26
3.2.1. Intercalazione in soluzione	27
3.2.2. Intercalazione allo stato fuso	27
3.2.3. Polimerizzazione in situ	28
4. La tecnologia laser sui materiali polimerici	28
4.1. Ablazione laser	30
CAPITOLO II. Materiali e metodi	33
5. Materiali utilizzati	33
5.1. Poli(stirene-b-etilene co butilene-b-stirene), SEBS	33
5.2. Nanotubi di carbonio (CNTs)	34
5.3. Nanocompositi SEBS/CNTs	34
6. Metodi	34
6.1. Estrusione e stampaggio a iniezione	34
6.2. Caratterizzazione elettrica	35
6.3. Caratterizzazione elettromeccanica	37
6.4. Laser CO ₂	40
6.5. Microscopia elettronica a scansione	42
6.6. Profilometria	42
CAPITOLO III. Risultati sperimentali	43

7.	Preparazione dei nanocompositi SEBS/CNT	43
8.	Caratterizzazione elettrica	44
9.	Caratterizzazione elettromeccanica dei campioni condotta prima del trattamento laser 46	
9.1.	Prove a velocità costante	46
9.1.1.	SEBS-3.0.....	47
9.1.2.	SEBS-4.0.....	48
9.1.3.	SEBS-5.0.....	49
9.1.4.	SEBS-6.0.....	50
9.1.5.	SEBS-7.0.....	52
9.1.6.	Comportamento piezoresistivo osservato nei vari nanocompositi	53
9.2.	Studio del comportamento piezoresistivo al variare delle condizioni di prova	54
9.2.2.	SEBS-5.0.....	61
9.2.3.	SEBS-6.0.....	76
9.3.	Prove cicliche su SEBS-5.0 e SEBS-6.0.....	98
9.4.	Studio dell'influenza dei parametri laser sul materiale e individuazione del trattamento di funzionalizzazione opportuno.....	101
9.4.2.	Trattamento laser sul nanocomposito SEBS-3.0.....	102
9.4.3.	Trattamento laser sul nanocomposito SEBS-4.0.....	108
9.5.	Prove piezoresistive cicliche sui provini trattati mediante laser	114
9.5.2.	SEBS-3.0 trattato con il trial T2	115
9.5.3.	SEBS-4.0 trattato con il trial T3	116
9.6.	Microscopia elettronica a scansione	117
9.7.	Profilometria.....	119
	CAPITOLO IV. Conclusioni.....	123
	Lista degli acronimi.....	126
	Lista dei simboli.....	128
	Bibliografia	130
	Ringraziamenti	135

Introduzione

L'industria automobilistica FCA (Fiat Chrysler Automobiles), al fine di produrre autoveicoli innovativi e performanti, investe molte delle sue risorse nella ricerca, meticolosamente condotta dal Centro Ricerche Fiat (CRF).

Il presente lavoro di tesi è stato svolto in collaborazione tra il Politecnico di Torino e il Lab Multifunctional Polymers del Dipartimento Polymers del Centro Ricerche Fiat (CRF). L'idea alla base è stata quella di sviluppare un sensore di pressione affiancato da un circuito elettrico integrato direttamente nel materiale che potesse trovare impiego nella realizzazione di un tasto di accensione di qualsiasi dispositivo elettrico presente nell'autoveicolo.

La costante innovazione dei prodotti parte dal loro costituente base, ovvero il materiale. L'idea principale è quella di ridurre il numero di materiali impiegati nella costruzione dell'autoveicolo, avvicinandosi al concetto di "monomateriale" tramite l'utilizzo di "smart materials", ovvero materiali considerati "intelligenti", capaci di svolgere più funzioni in modo tale da aumentare le performance del veicolo riducendone il peso e i consumi ma anche con l'obiettivo di ridurre i costi e l'impatto ambientale attribuito alla produzione.

La ricerca è incentrata su materiali performanti, leggeri e preferenzialmente riciclabili, quali materiali nanocompositi a matrice polimerica. In questo studio ci si è concentrati su un composito a matrice elastomerica costituita da poli(stirene-b-etilene co butilene-b-stirene) (SEBS) contenente nanotubi di carbonio (CNTs). Sarà l'elastomero stesso, costituente il componente automotive, ad avere sia proprietà strutturali sia proprietà elettriche in modo da consentire il trasporto di corrente e, soprattutto, la generazione del segnale, permettendo dunque l'accensione di un circuito elettrico alla base di un dispositivo a bordo veicolo.

A tal proposito si è sviluppato un materiale innovativo, avente la facilità di processing tipica dei polimeri e caratterizzato da proprietà elettriche estranee ai polimeri ma attribuibili ai nanotubi di carbonio.

Tutto ciò è stato possibile utilizzando una tecnologia laser applicata ai materiali compositi. L'interazione diretta laser-materiale rende quest'ultimo capace di condurre elettricamente, rendendo possibile la realizzazione di sensori di pressione e circuiti elettrici integrati.

Nonostante le tecnologie di produzione, in ambito industriale, di circuiti elettrici su materiali polimerici siano affermate e consolidate, esse risultano costose, poco flessibili e presentano un elevato impatto ambientale. Per questo motivo vi è una continua ricerca di tecnologie alternative per rendere il processo meno costoso, più veloce e soprattutto più flessibile. La tecnologia laser rappresenta una via alternativa di implementazione diretta di circuiti elettrici nel composito polimerico che altrimenti risulterebbe poco conduttivo o addirittura isolante.

Questa tecnologia comporta tutta una serie di vantaggi tra i quali la riduzione in numero e in lunghezza dei cablaggi in rame presenti nel componente automotive, riducendo di conseguenza il peso, i consumi e l'impatto ambientale del veicolo, in particolar modo nei cicli di processo legati al fine vita veicolo. Sostituendo i CNTs ai cavi metallici si potrebbe arrivare ad avere una riduzione della massa del cavo per unità di lunghezza anche del 50%. I nanotubi però presentano un problema di fondo legato alla loro integrazione all'interno di architetture di cablaggi che richiede un adeguato contatto elettrico tra il CNT ed il metallo. Questo contatto generalmente viene ottenuto per crimpaggio meccanico o con una giunzione ad ultrasuoni, al quale è generalmente abbinato un plating chimico per creare una buona interfaccia CNT/metallo in modo da ridurre la resistenza elettrica del contatto[1]. La tecnologia laser comporta anche una riduzione dei costi in quanto, ad oggi, il rame è più costoso di un composito polimerico seppur quest'ultimo contenga una piccola percentuale di nanotubi di carbonio. Paragonata alle tecniche

di litografia tradizionale, che impiegano circa un'ora per la realizzazione di un circuito, essa risulta più veloce, impiegando solo alcuni minuti. Risulta essere più veloce e meno costosa anche rispetto alle tecniche additive quali FDM e ink-jet printing, ancora poco utilizzate in ambito industriale. Particolare importanza assume anche l'aspetto riguardante l'impatto ambientale che con la tecnologia laser verrebbe notevolmente ridotto, poiché quest'ultima non prevede l'utilizzo di bagni elettrolitici che sono tossici e cancerogeni per il personale operante ma soprattutto difficili da smaltire. Essendo, inoltre, una tecnologia avente alla base un disegno CAD del circuito, presenta un'elevata riproducibilità e flessibilità in fase di design e modifiche di progetto, indispensabili nell'ambito della produzione industriale.

L'obiettivo di questo studio è la realizzazione di sensori piezoresistivi e piste conduttive, mediante la tecnologia laser, su un materiale composito che, prima del trattamento, contiene una percentuale di CNTs non sufficiente a renderlo piezoresistivo e/o conduttivo. L'attività di ricerca è stata articolata in diverse fasi. Le attività condotte presso il CRF hanno visto protagonista dapprima la realizzazione dei campioni necessari all'esecuzione delle prove mediante le tecniche di estrusione e stampaggio, poi la caratterizzazione del materiale tal quale (prima del trattamento laser) e successivamente si è passati alla fase di ottimizzazione dei parametri laser e alla realizzazione delle tracce sui campioni. Infine, si è eseguita la caratterizzazione elettromeccanica dei campioni trattati al laser. La fase di caratterizzazione prima del trattamento laser ha permesso l'individuazione dei campioni aventi una discreta risposta piezoresistiva e l'individuazione di quelli aventi bassa o nulla conducibilità elettrica. A quest'ultima tipologia di campioni è stata dedicata la fase di ottimizzazione dei parametri laser e la realizzazione di tracce conduttive, cercando di migliorarne le proprietà elettriche e il comportamento elettromeccanico.

Al Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT) del Politecnico di Torino sono state effettuate le analisi microscopiche volte alla determinazione della distribuzione dei CNTs e della morfologia delle tracce laser.

Dopo un'introduzione di tipo concettuale e scientifico, che offre al lettore le conoscenze utili alla comprensione degli argomenti trattati, si presenteranno i materiali, i metodi e le tecniche alla base del presente lavoro di ricerca. Successivamente saranno presentati i risultati sperimentali ottenuti, trasmettendo al lettore i punti salienti e le criticità dello studio, motivando anche il perché di determinate scelte. Infine, saranno presentate le conclusioni.

CAPITOLO I. Stato dell'arte su nanocompositi a matrice polimerica

1. Lo stato dell'arte

I compositi a matrice polimerica elettricamente conduttivi (ECPCs) sono stati a lungo studiati in quanto, grazie alle loro caratteristiche e proprietà, possono essere impiegati in svariati settori. Materiali definiti “smart”, costituiti da una matrice polimerica isolante e da un additivo conduttivo, grazie alla combinazione della processabilità propria dei polimeri e delle proprietà elettriche e funzionali del filler, trovano impiego in dispositivi elettronici, dissipazione di carica statica, schermatura elettromagnetica e chimica, sensori di pressione, termici e meccanici [2].

In passato, sono stati già studiati e analizzati compositi a matrice polimerica costituita da SEBS contenenti rinforzanti a base carbonio quali grafite espansa (EG), grafite (GP), carbon black (CB), grafene (G) e CNTs, soprattutto nell'ottica di ottenere la massima conducibilità elettrica introducendo una minima quantità di carica.

Pavlovsky e Siegmann [3] hanno studiato il composito SEBS/CB analizzando il comportamento del materiale al variare della quantità di carbon black introdotto e al variare della composizione della matrice. Questo studio ha evidenziato che la resistività elettrica del composito diminuiva gradualmente all'aumentare del contenuto del filler, contrariamente alla brusca diminuzione che si osserva nei compositi a matrice non polare. Questo fenomeno può essere attribuito all'alta tensione superficiale della matrice (come nel caso del TPU) che tende ad interagire con le particelle di carbon black disperse, inglobandole omogeneamente e impedendo la formazione di clusters e, di conseguenza, la formazione di un reticolo conduttivo. Infatti, nel loro studio, il contenuto di carbon black necessario a rendere il composito conduttivo è stato individuato essere pari a 10-15 phr (parts per hundred rubber), contenuto relativamente alto e simile a quello necessario a raggiungere la soglia di percolazione in altre matrici polari e amorfe. Successivamente si è poi trovato che variando la composizione della matrice, a parità di carica, il composito avente un maggior contenuto di fase gommosa (fase EB, ovvero etilene e butilene) mostra una resistività maggiore. La ragione principale di questo comportamento è che le particelle di carbon black si disperdono preferenzialmente nella fase gommosa del copolimero a blocchi. È necessario ricordare che la taglia media dei domini di polistirene è di 10-30 nm, la stessa taglia delle particelle di carbon black e che la fase etilene-butilene costituisce la fase continua del copolimero, ovvero quella che consente la formazione di un reticolo continuo di carbon black attraverso tutto il polimero. Pertanto, ad un dato contenuto di carbon black, il contenuto effettivo di carica nella fase gommosa è inferiore nel copolimero costituito da una maggiore quantità di fase etilene-butilene [3].

Un problema che costituisce un limite per l'applicazione dei compositi a matrice di SEBS è la poca adesione all'interfaccia con effetti drammatici sulla dispersione del filler e sulle proprietà elettriche e meccaniche del composito. Per questo motivo Grigorescu et al. [4] hanno studiato gli effetti della funzionalizzazione del nanocomposito SEBS/G con anidride maleica denominandolo SEBS-MA/G e confrontandone le proprietà con il composito non funzionalizzato SEBS/G e con la semplice matrice SEBS. Dal loro studio è emerso innanzitutto che aggiungendo grafite si è avuto un aumento del modulo elastico rispetto alla matrice non caricata. In particolare, si è notato un aumento sostanziale del modulo (più del 100%) nei compositi SEBS-MA/G contenenti il 10 e il 15% wt di grafite, mentre nel caso SEBS/G (con matrice non funzionalizzata) si è notato un aumento del modulo del 73-93%. L'incremento più importante riguardo il modulo elastico, la resistenza e l'energia a rottura si è ottenuto nell'intervallo che va dallo 0% al 5% wt di carica in entrambi i compositi. Un incremento della quantità di carica al di sopra del 15% ha portato ad una diminuzione di queste proprietà. Inoltre,

si è osservato un inaspettato miglioramento simultaneo di resistenza, rigidità e duttilità, mai mostratosi prima in compositi termoplastici caricati con filler a base di carbonio. Un maggior miglioramento delle proprietà meccaniche nel SEBS-MA/G rispetto al SEBS/G può essere correlato alle proprietà dell'interfaccia dal momento che è noto che l'effetto rinforzante di qualsiasi filler dipende dall'interfaccia che esso instaura con la matrice [4].

Kuester et al., analizzando e confrontando i compositi SEBS/EG e SEBS/CB, hanno verificato che i parametri utilizzati nel processo di produzione del composito quali temperatura, velocità e tempo di miscelazione hanno un'influenza minima sulla conducibilità del materiale. È stato accertato che, a parità di carica introdotta, impiegando elevati sforzi di taglio e tempi di miscelazione più lunghi è più facile ottenere un reticolo percolativo e, di conseguenza, una conducibilità elettrica più elevata [2]. La spiegazione risiede nel fatto che tempi lunghi ed elevati sforzi di taglio nella miscelazione portano ad un abbassamento della viscosità che si traduce in una migliore distribuzione e dispersione del filler nella matrice. In particolare, in seguito ad un'ottimizzazione dei parametri di processo, si è riusciti a raggiungere una conducibilità elettrica dell'ordine di $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ utilizzando il 15% wt di grafite espansa e una conducibilità elettrica dell'ordine di $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ utilizzando il 7% wt di carbon black. Dal punto di vista della quantità di carica necessaria a rendere il composito conduttivo invece, è stato osservato che quest'ultima è più bassa utilizzando carbon black anziché la grafite espansa in seguito al diverso fattore di forma che caratterizza i due filler [2].

In un altro studio, Moreno et al. [5] hanno monitorato la resistenza elettrica di un campione di SEBS/CB e di un campione di SEBS/GP durante test di trazione, di compressione e durante test meccanico-dinamici ottenendo una correlazione tra responso elettrico e deformazione. Inizialmente essi hanno analizzato il variare della conducibilità σ al variare della concentrazione di carbon black (CB) e di grafite (GP), trovando il valore del contenuto di carica, espresso come frazione in volume, necessario a rendere il campione conduttivo che per il composito SEBS/CB è risultato essere di 0,032 % mentre per il composito SEBS/GP è risultato essere 0,051%. A parità di carica, il composito contenente carbon black è risultato avere una conducibilità maggiore di quello contenente grafite, comportamento dovuto alla maggiore tendenza delle particelle di carbon black a stabilire percorsi conduttivi continui nella matrice rispetto alle particelle di grafite. Studiando il comportamento elettromeccanico si è osservata una diminuzione della resistenza elettrica relativa all'aumentare dello sforzo che può essere spiegata come un cambiamento della distanza tra le particelle conduttive. Valutando, invece, il comportamento piezoresistivo durante una prova dinamica quale la DMA in flessione, è stato osservato un incremento del modulo elastico all'aumentare della concentrazione di carica, soprattutto nel composito contenente carbon black. Tale incremento, è stato attribuito alla tendenza all'agglomerazione delle particelle che formano il network conduttivo. Nei compositi, all'aumentare dello sforzo dinamico, è stato osservato un comportamento non lineare dato dalla diminuzione del modulo elastico, più pronunciata nei compositi contenenti carbon black. Questo fenomeno, conosciuto come "Effetto Payne", è causato principalmente dalla rottura del network conduttivo e può riflettersi sulle proprietà elettriche del materiale. Il valore di conducibilità iniziale è rimasto stabile fino ad una deformazione dello 0,01% e dell'1% rispettivamente per un composito contenente carbon black e uno contenente grafite. Inoltre, è stato visto che, in una prova dinamica di flessione a tre punti, gli sforzi di trazione e compressione generano un effetto contrario sulla resistenza elettrica del composito producendo un aumento di quest'ultima in trazione e viceversa in compressione. In **Figura 1.1** è rappresentato il comportamento elettrico di un campione contenente il 10,7% in volume di carbon black sottoposto ad un'analisi dinamico-meccanica [5].

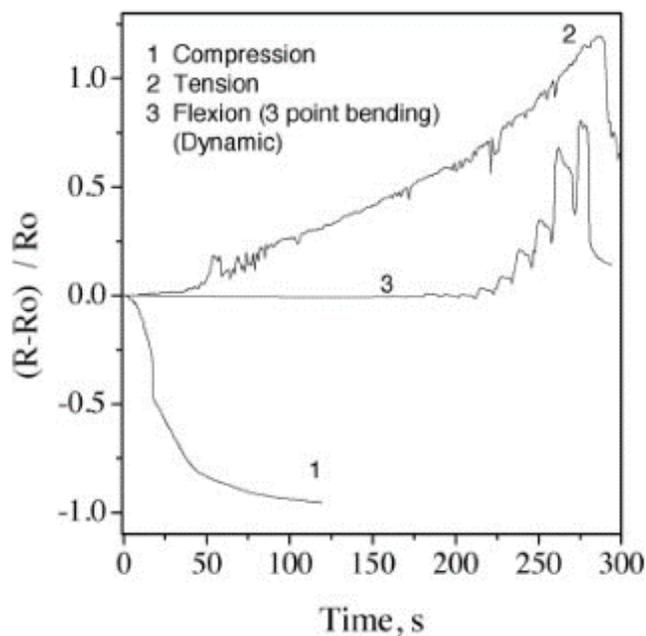


Figura 1.1 Andamento della resistenza relativa $(R-R_0)/R_0$ di un nanocomposito a matrice SEBS contenente il 10,7% in volume di CB in funzione del tempo per diverse prove meccaniche [5].

Nell'analisi dinamo-meccanica, ogni gradino delle curve rappresentate nel grafico di **Figura 1.1** corrisponde ad una singola misurazione fatta ad un dato valore di sforzo. Si può notare come tra un gradino e l'altro ci sia una piccola caduta che indica un fenomeno di rilassamento nella resistenza elettrica [5].

Per quanto riguarda i compositi SEBS/GRAFENE, in uno studio condotto da Hofmann et al. [6], al fine di ottenere un composito con migliori proprietà, i fogli di grafene sono stati dispersi nel tetraidrofurano prima di essere estrusi con la matrice SEBS ottenendo così un composito funzionalizzato e denominato SEBS/FG. La funzionalizzazione ha causato un maggior rinforzo della matrice data la migliore adesione carica-matrice che ha comportato un aumento della resistenza a trazione e un aumento del 42% della durezza. Inoltre, il materiale è stato reso conduttivo in corrispondenza di un contenuto di carica minore rispetto a quello del composito non funzionalizzato ottenendo una conducibilità elettrica pari a $6,8 \times 10^{-6} S cm^{-1}$ [6].

Molti studi riportano un miglioramento significativo della conducibilità elettrica di un nanocomposito polimerico contenente una bassa percentuale di filler sotto forma di nanotubi di carbonio (CNTs). Il contenuto di carica estremamente basso impiegato nei nanocompositi polimero/CNTs non solo permette di avere una conducibilità simile a quella ottenuta nei compositi convenzionali, ma permette anche di conservare le proprietà meccaniche, ottiche e di processabilità della matrice. Li e Shimizu [7] **Error. L'origine riferimento non è stata trovata.** hanno studiato la conducibilità elettrica volumica di un nanocomposito SEBS/MWCNTs in funzione del contenuto di carica. Come risultato, è stato osservato un improvviso aumento di conducibilità incrementando il contenuto di MWCNTs dall' 1,5 al 2,5 % in peso indicando la formazione del reticolo conduttivo. Aumentando ulteriormente il contenuto di carica si è avuto un continuo aumento del valore di conducibilità elettrica raggiungendo un massimo di $5,16 S cm^{-1}$ per un campione contenente il 15% w.t. di nanotubi. Dal momento che la conducibilità elettrica di un composito sottoposto ad uno sforzo è considerata instabile, Li e Shimizu hanno studiato anche il comportamento elettromeccanico di

questo composito. Per un campione contenente il 5% in peso di nanotubi essi hanno verificato che l'aumentare dello sforzo applicato portava ad una diminuzione continua della conducibilità, contrariamente a quello che accadeva in un campione contenente il 15% in peso di nanotubi in cui al di sotto di un allungamento del 50% la conducibilità rimaneva costante, per poi diminuire procedendo verso allungamenti maggiori. La causa di tale comportamento è attribuita alla deformazione meccanica del composito che induce la rottura del reticolo conduttivo [7]. Dal momento che i nanotubi sono molto costosi, Yang et al. [8] hanno cercato di modulare la conducibilità elettrica e il comportamento piezoresistivo dei nanocompositi SEBS/CNTs aggiungendo del carbon black e realizzando un composito ibrido, in modo tale da ottenere buone proprietà introducendo un minor contenuto di CNTs. L'aggiunta di CB va a riempire i vuoti tra i nanotubi di carbonio (aggiunti in quantità tale da rimanere al di sotto della soglia di percolazione) in modo da creare un contatto tra di essi e da favorire il trasporto elettronico ma soprattutto un buon comportamento elettromeccanico[8].

2. Nanotubi di carbonio (CNTs)

2.1. Note storiche e classificazione

Grazie alle sue numerose forme allotropiche illustrate in Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. (carbonio amorfo, diamante, grafite, grafene, fullerene, nanotubi) che gli conferiscono una molteplicità di proprietà quasi unica, il carbonio è considerato l'elemento più versatile della tavola periodica e quello di maggior interesse per molti settori applicativi.

Nel diamante ogni atomo di carbonio forma un legame covalente con quattro atomi di carbonio equivalenti posizionati agli apici di un tetraedro regolare (ibridazione sp^3), nella grafite (ibridazione sp^2) ogni atomo di carbonio è legato a tre atomi di carbonio equivalenti posizionati in strati planari costituito da anelli esagonali e avente struttura a nido d'ape (struttura del grafene); i singoli strati sono legati l'un l'altro da legami di Van der Waals secondo una sequenza di impilamento alternata ABAB fino a formare una struttura cristallina esagonale compatta. In una molecola di fullerene (C_{60}) invece, ogni atomo di carbonio è legato mediante un legame ibrido sp^2 a tre atomi di carbonio equivalenti in una struttura a mo' di palla da calcio costituita da 60 atomi di carbonio che formano 20 esagoni e 12 pentagoni [9].

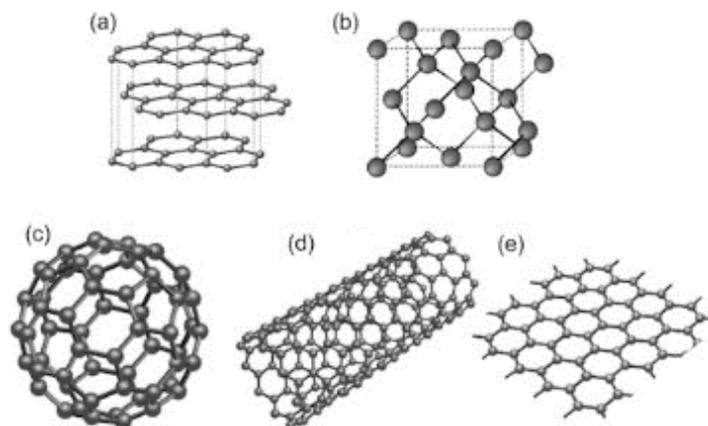


Figura 2.1 Struttura delle forme allotropiche del carbonio: a) grafite, b) diamante, c) fullerene, d) nanotubo di carbonio, e) grafene.

Le nanostrutture di carbonio sono materiali la cui struttura è controllata all'ordine della nanoscala (meno di 100 nm).

Come nel caso del grafene, nei CNTs il carbonio è ibridato sp^2 , i tre orbitali ibridi si dispongono su un unico piano distanti 120° l'uno dall'altro **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** La scoperta dei CNTs, avvenuta nel 1991, è attribuita al ricercatore giapponese Sumio Iijima della NEC Corporation, anche se in realtà la storia della scoperta è cominciata molto più addietro poiché vi sono alcune immagini riguardanti simili strutture tubolari che risalgono ad anni precedenti i '90 [10]**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**

Utilizzando un HR-TEM per osservare molecole di fullerene ottenute mediante scarica ad arco elettrico in atmosfera di Argon, Iijima osservò un nuovo tipo di struttura del carbonio avente una forma ad "ago" costituita da circa 20-50 microtubi cilindrici e concentrici (chiamati poi nanotubi di carbonio *multi-wall*, MWCNTs). Due anni dopo Iijima riuscì a scoprire i nanotubi *single-wall* (SWCNTs) [9]. Il diametro di un nanotubo è compreso tra 0,7-10 nm (da qui il nome), mentre la lunghezza può variare da decine di nanometri a qualche micrometro [10]. Questi materiali sono caratterizzati da un fattore di forma¹ molto elevato, superiore a 1000. Per tali caratteristiche sono quindi definiti nanomateriali ad una dimensione (1D) [11].

Single wall CNTs

Un nanotubo single-wall (a parete singola) può essere rappresentato come un singolo foglio di grafene (o piano grafitico) arrotolato su se stesso (**Figura 2.2**) e chiuso da due calotte emisferiche di tipo fullerenico alle estremità, con un diametro di circa 0,7 nm [12]. In alternativa, si può immaginare il nanotubo come ottenuto da un fullerene (**Figura 2.3**), ipotizzando di dividere quest'ultimo in due parti, allontanare le due calotte tra di loro e collegarle con una rete cilindrica di strutture esagonali di carbonio[11][13]. Il corpo del nanotubo è formato solo da esagoni, mentre le strutture di chiusura ovvero le emisfere fullereniche sono costituite sia da esagoni che da pentagoni. Per questo motivo i nanotubi single wall possono essere considerati dei "fullereni giganti", detti anche "buckytubes". In realtà i nanotubi presentano spesso delle imperfezioni nella struttura geometrica rappresentate da strutture pentagonali o ottagonali presenti nel corpo del nanotubo che ne deformano la struttura complessiva. Questi difetti vengono generati nel processo di sintesi e hanno un impatto notevole sulle proprietà del nanotubo [13]. Come detto in precedenza i CNTs sono delle nanostrutture ad una dimensione poiché caratterizzati da un rapporto lunghezza-diametro pari a circa 1000. La maggior parte dei SWCNTs hanno un diametro di circa 1nm [14].

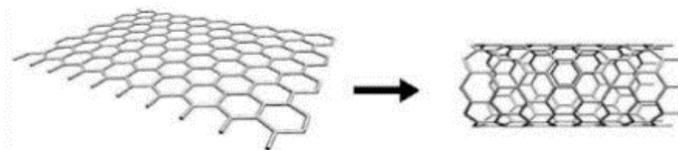


Figura 2.2 Spiegazione schematica dell'ottenimento di un nanotubo tramite arrotolamento su sé stesso di un foglio di grafene.

Rispetto ai MWCNTs, i SWCNTs mostrano delle proprietà elettriche più interessanti e possono essere considerati eccellenti conduttori, ma non sono molto utilizzati a causa della loro tendenza

¹ Il fattore di forma (o *aspect ratio*) è definito come il rapporto tra la lunghezza e il diametro del nanotubo ed è indice della forma di quest'ultimo.

ad aggregarsi. Inoltre essi sono più costosi da produrre, perciò lo sviluppo di tecnologie di sintesi sostenibili e meno costose offrirebbe alla nanotecnologia del carbonio un futuro più promettente [11].

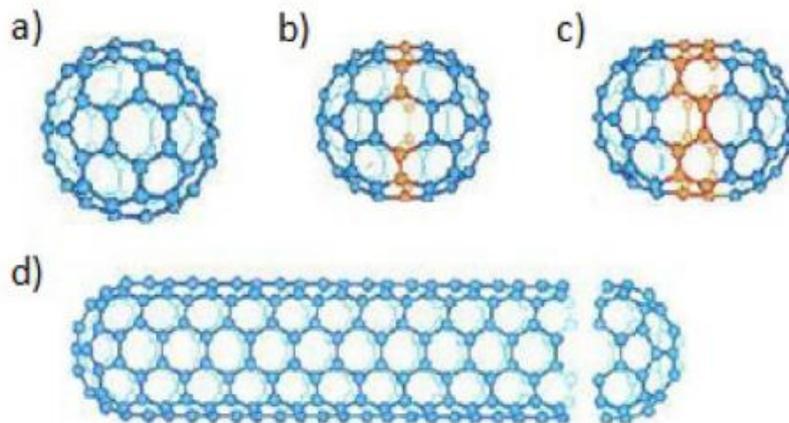


Figura 2.3 Formazione del nanotubo (d) a partire dalla separazione (b) in due calotte emisferiche (c) di un fullerene (a).

Multi wall CNTs

In realtà è molto raro individuare un nanotubo isolato, generalmente questi tendono ad aggregarsi in modo da minimizzare la loro energia attraverso interazioni di Van der Waals. Considerati come una collezione di SWCNTs concentrici, i MWCNTs sono caratterizzati da un diametro che differisce di molto da quello dei precedenti single wall e questo si traduce anche in una differenza nelle proprietà. La distanza tra due cilindri concentrici è di 0,34 nm, pari alla distanza esistente tra due layer grafenici di un cristallo di grafite [9]. Un caso particolare di MWCNTs (**Figura 2.4 a**) è rappresentato dai DWCNTs (double wall carbon nanotubes, **Figura 2.4 b**) aventi due pareti laterali sovrapposte e che mostrano una morfologia e proprietà simili ai nanotubi single wall.

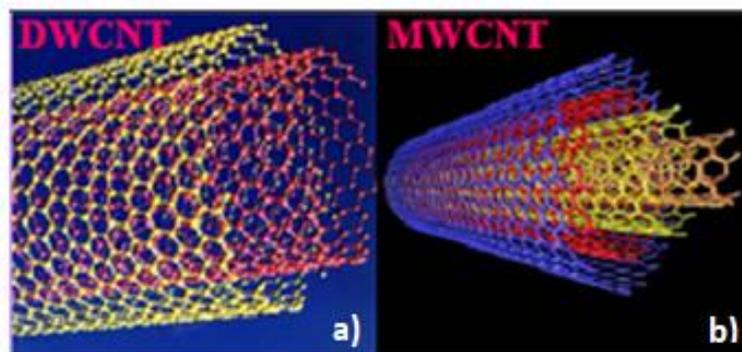


Figura 2.4 Diagramma schematico di a) Double wall carbon nanotube e b) multi wall carbon nanotube [11].

2.2. Struttura

Dal momento che i nanotubi sono fogli di grafene arrotolati su se stessi, esistono diverse tipologie di nanotubi che differiscono l'una l'altra per il modo in cui viene arrotolato il foglio,

ovvero per l'orientamento di quest'ultimo definito da un vettore denominato *vettore chirale* [11].

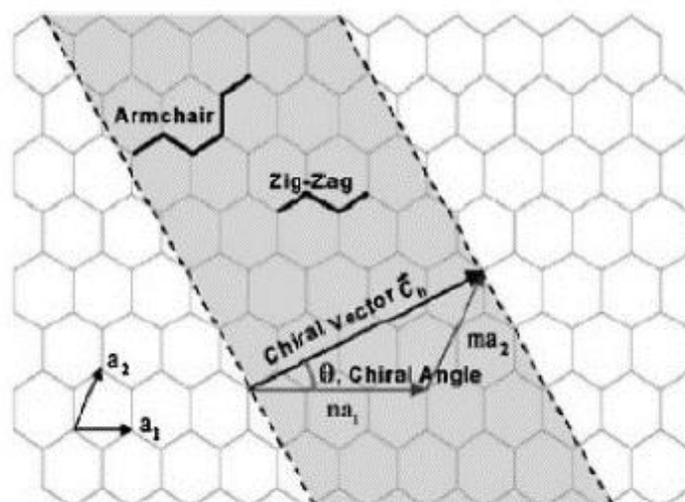


Figura 2.5 Reticolo bidimensionale del grafene con struttura a nido d'ape in cui sono indicati il vettore chirale (\vec{C}_h), i vettori unitari \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , l'angolo chirale ϑ e sono esplicitate le strutture armchair e zig-zag.

La **Figura 2.5** mostra come può essere arrotolato un foglio di grafite in base al vettore chirale il quale è definito da due interi (n, m).

Nel piano del foglio di grafene sono stati scelti due atomi, uno dei quali usato come origine da cui parte il vettore (chirale) diretto verso il secondo atomo scelto. Il vettore chirale è definito da:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

dove n ed m sono due numeri interi e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sono le unità vettoriali del reticolo bidimensionale formato dal foglio grafenico.

La direzione dell'asse del nanotubo è perpendicolare al vettore chirale. La lunghezza del vettore chirale definisce la circonferenza del nanotubo ed è data da:

$$c = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.2)$$

dove a rappresenta il modulo del vettore unitario della cella ed è all'incirca 2,49 Å, ed è dato dalla lunghezza del legame C-C moltiplicata per $\sqrt{3}$ [11].

Utilizzando l'equazione 2.2 il diametro del nanotubo è dato da:

$$d = \frac{c}{\pi} \quad (2.3)$$

L'angolo tra il vettore chirale e l'asse del nanotubo a zig-zag è detto *angolo chirale* ϑ ed è definito come:

$$\vartheta = \tan^{-1} \frac{(m\sqrt{3})}{(m+2n)} \quad (2.4)$$

A seconda del valore assunto dai numeri interi n, m e dall'angolo chirale ϑ , i nanotubi possono essere classificati in tre strutture diverse, rappresentate in **Figura 2.6 Esempi delle tre strutture di**

nanotubi: (13,0) è in configurazione zig-zag, (10,4) è in configurazione chirale e (8,8) è in configurazione armchair. Figura 2.6:

- $m = 0$ e $\vartheta = 30^\circ$ definiscono la struttura a zig-zag
- $n = m$ e $\vartheta = 0^\circ$ definiscono la struttura armchair
- $n \neq m$ e $0^\circ < \vartheta < 30^\circ$ definiscono la struttura chirale [15].

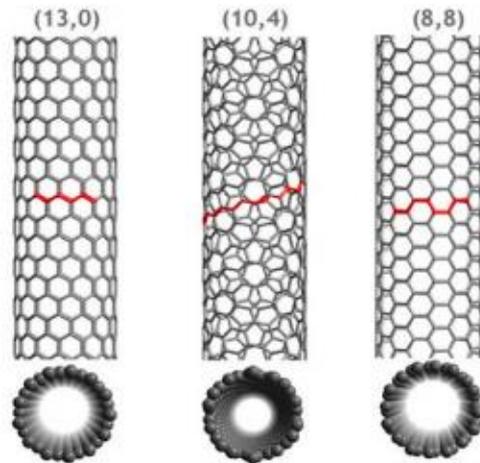


Figura 2.6 Esempi delle tre strutture di nanotubi: (13,0) è in configurazione zig-zag, (10,4) è in configurazione chirale e (8,8) è in configurazione armchair.

Le configurazioni armchair e zig-zag hanno un elevato grado di simmetria, termine che si riferisce all'arrangiamento degli esagoni lungo la circonferenza, mentre la configurazione chirale, che è la più comune, può esistere in due forme complementari (a specchio) [11].

2.3. Proprietà

Nessun materiale finora conosciuto presenta una combinazione di proprietà meccaniche, termiche ed elettriche così eccellenti quanto quelle dei nanotubi di carbonio. Queste proprietà fanno dei nanotubi i materiali ideali per un'ampia gamma di applicazioni, in particolare rendono i nanotubi filler ideali per materiali compositi. Traendo vantaggio dalla loro conducibilità e dal loro fattore di forma si è arrivati a produrre compositi conduttivi a matrice polimerica caratterizzati da una soglia di percolazione estremamente bassa e con proprietà meccaniche migliori di quelle della rispettiva matrice. Alle proprietà elettriche è dovuto anche il loro impiego nei dispositivi elettronici come transistor ad effetto di campo (FET), transistor a singolo elettrone e transistor di rettifica[16]. Grazie alla loro conducibilità termica, i nanotubi possono anche essere impiegati nella produzione di compositi termicamente conduttivi. L'eccezionale comportamento dei nanotubi, rispetto al comportamento delle altre strutture carboniose, è dovuto alla loro forma tubolare, all'elevato fattore di forma e alle dimensioni nanometriche. Inoltre, la configurazione ibrida sp^2 , caratterizzata da una maggiore forza di legame rispetto all'ibridizzazione sp^3 , conferisce maggiore rigidità alla struttura [17]. L'ampia e variabile gamma di dati sperimentali riportati in letteratura dipende anche dalle tecniche di caratterizzazione e dalle apparecchiature sperimentali utilizzate in quanto, avendo i nanotubi dimensioni molto ridotte e limitate, sono difficili da manipolare e da posizionare su macchine spesso tradizionali progettate per la caratterizzazione di materiali aventi dimensioni maggiori. Poiché le proprietà di questi materiali dipendono fortemente da molte variabili quali

tipologia (SWCNT o MWCNT), fattore di forma, chiralità (ovvero il valore dei parametri n ed m), presenza di imperfezioni strutturali e modifiche chimiche si è appurato che i nanotubi prodotti con tecniche di sintesi diverse o anche con la stessa tecnica ma risultanti diversi in termini di qualità, mostrano proprietà differenti.

Lo studio delle proprietà meccaniche è stato condotto utilizzando l'HR-TEM e l'AFM (atomic force microscopy). La prima misura del modulo di Young, proveniente da Treacy et al., effettuata utilizzando un TEM, fu basata sulla misurazione dell'ampiezza quadratica media della vibrazione intrinseca dei nanotubi sottoposti ad un range di temperatura, decretando un modulo elastico di 1,8 TPa per i MWCNTs e un modulo elastico di 1,3 TPa per i SWCNTs [18], valori molto più alti del modulo elastico calcolato per le fibre di carbonio (680 GPa)[16]. La prima misura diretta del modulo elastico dei MWCNTs venne effettuata da Wong et al. mediante l'uso di un microscopio a forza atomica (AFM). Il metodo di misura consisteva nel bloccare un'estremità dei MWCNTs su una superficie di disolfuro di molibdeno depositando dei blocchi di ossido di silicio tramite l'utilizzo di una maschera sottile. Dopodiché la punta del microscopio veniva mossa perpendicolarmente al nanotubo, come schematizzato in **Figura 2.7**, registrando la forza elastica generata dallo spostamento laterale della punta del nanotubo (assimilabile ad una trave cilindrica). Grandi spostamenti possono portare a deflessione oppure a deformazione plastica o addirittura a frattura del nanotubo, permettendo così di determinare la sua resistenza[16]. La deflessione (D) misurata è correlabile al modulo elastico (E) mediante l'equazione:

$$D = \frac{FL^3}{aEI} \quad (2.5)$$

dove F è la forza applicata, L è la lunghezza sospesa, I è il momento d'inerzia ed a è una costante che per una trave bloccata assume un valore pari a 192 [18].

Il modulo di Young stimato, considerando l'ampia varietà di dati sperimentali e facendone una media, è risultato essere pari ad 1 TPa. Nella maggior parte dei calcoli, nelle condizioni di sforzo di taglio unilaterale, la derivata seconda dell'energia di deformazione rispetto all'allungamento del nanotubo che definisce il modulo di taglio (G) è risultata essere pari a 0,45 TPa ma soprattutto è risultata essere insensibile al variare della chiralità e delle dimensioni del nanotubo. Si è visto inoltre che, il modulo di taglio e il modulo elastico non dipendono significativamente dal numero di pareti costituenti il MWCNT, ma dipendono fortemente dal raggio di quest'ultimo[16].

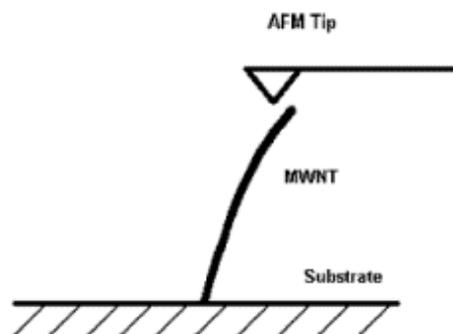


Figura 2.7 Rappresentazione schematica della flessione di un nanotubo mediante la punta di un microscopio a forza atomica[16].

La resistenza a flessione è definita come la forza per unità di area in prossimità del punto di instabilità, poiché sostanzialmente è lì che diminuisce la rigidità. È stato trovato un valore

medio di resistenza a flessione pari a $14,2 \pm 8$ GPa, minore della resistenza a flessione delle nanobarre di SiC. La rigidità, definita come l'energia elastica immagazzinata nel materiale prima della frattura, è risultata essere pari a 100 keV per un MWCNTs avente un diametro di 30 nm, un ordine di grandezza maggiore rispetto alla rigidità delle nanobarre di SiC [16]. La resistenza a rottura di un materiale, invece, non è ben definita come il modulo di Young poiché non dipende solo dal tipo di materiale ma anche dalla sua storia, dalla pressione, dall'atmosfera, dalla temperatura e dal sistema di misurazione. È intimamente collegata alla presenza di difetti nel solido e per questo solo pochi materiali hanno una resistenza pari al limite teorico. Ricordiamo che la temperatura è un parametro importante nella definizione della resistenza dal momento che il moto delle dislocazioni risulta essere termicamente attivato. Come i materiali covalenti, i CNTs a bassa temperatura sono fragili, indipendentemente dal loro diametro e dalla loro elasticità. Infatti, la flessibilità dei nanotubi a temperatura ambiente, non è dovuta ad un fenomeno di deformazione plastica ma alla capacità unica del reticolo esagonale di distorcersi per rilassare le tensioni. Ad alta temperatura, invece, nei nanotubi tensionati è stata osservata una formazione di coppie pentagoni-eptagoni, difetti che agiscono da centri di nucleazione per le dislocazioni. Nardelli et al. hanno esplicitamente dimostrato che la resistenza a trazione dei nanotubi ad elevate temperature dipende fortemente dalla loro simmetria e dal loro diametro. In generale, si sono trovati valori di resistenza a trazione compresi in un ampio range che va da 10 GPa a 200 GPa [18].

Per quanto riguarda le proprietà elettriche, i nanotubi di carbonio si avvicinano molto a dei perfetti conduttori 1D. A bassa temperatura, sono stati osservati dei fenomeni interessanti [18]. La loro conducibilità è funzione della chiralità, del grado di torsione e del diametro. Il parametro più rilevante è senz'altro la chiralità, in particolare i nanotubi con $|n-m| = 3i$ (dove i è un numero intero) sono metallici, quelli con $|n-m| = 3i \pm 1$ sono semiconduttori [18]. Si deduce che per quanto riguarda i nanotubi single wall gli armchair sono metallici, mentre i nanotubi a zig-zag e quelli chirali sono semiconduttori, invece i MWCNTs sono sempre conduttori. È stato visto che le interazioni tra le pareti di un nanotubo multi wall fanno sì che la corrente non si distribuisca uniformemente su un singolo nanotubo, mentre non c'è nessuna variazione di corrente tra parti diverse di un nanotubo single wall. Il comportamento di una linea di nanotubi single wall è ancora diverso ed è caratterizzato da brusche variazioni di trasporto della corrente al variare della posizione sulla linea di CNTs stessa. Ponendo due elettrodi in parti diverse della linea di nanotubi, si è misurata la resistività che è risultata essere dell'ordine di $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ a 27°C , rendendo la linea di nanotubi single wall il materiale a base C più conduttivo conosciuto [19]. L'energy gap (E_g) dei nanotubi semiconduttori è inversamente proporzionale al diametro (d) del nanotubo, definito da:

$$E_g[\text{eV}] \approx \frac{1}{d[\text{nm}]} \quad (2.6) [20]$$

e varia approssimativamente tra 1,8 eV per nanotubi aventi un diametro molto piccolo e 0,18 eV per i nanotubi a parete singola aventi un diametro il più grande possibile [21]. Il trasporto elettronico lungo i nanotubi è di tipo balistico, i CNTs presentano una struttura quasi cristallina, in cui l'impulso può viaggiare senza essere ostacolato dai fenomeni di scattering. L'assenza di scattering implica che il riscaldamento per effetto Joule risulta essere minimizzato e per questo i nanotubi possono trasportare una grande quantità di corrente, più di $100 \text{ MA}/\text{cm}^2$ [21]. La **Figura 2.8** mostra la densità dei livelli energetici di un nanotubo metallico e di un nanotubo semiconduttore in funzione dei parametri n ed m e del diametro del nanotubo stesso [22].

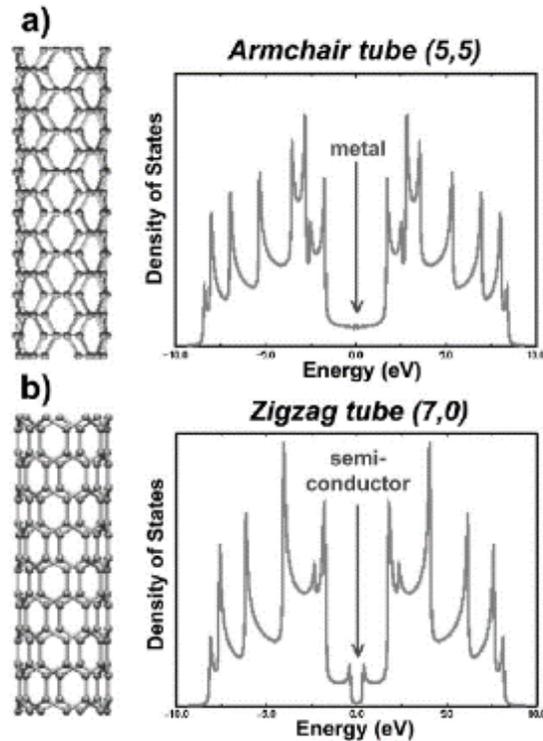


Figura 2.8 Densità degli stati energetici (DOS) indicando la banda di valenza (valori negativi, banda di conduzione (valori positivi) e il livello di Fermi (centrato a 0 eV) per **a)** un nanotubo metallico e **b)** un nanotubo semiconduttore [22].

I livelli energetici degli elettroni, a causa della ristrettezza della geometria perpendicolare all'asse del tubo, sono divisi in sottobande [20]. Oltre a condurre per meccanismo elettronico, i nanotubi conducono anche per meccanismo fononico, potendo teoricamente raggiungere una conducibilità termica di 6000 W/m K, anche se la massima conducibilità termica misurata è stata di 200 W/m K [21]. Dal momento che la struttura dei nanotubi è anisotropa nello spazio, le proprietà di trasporto elettrico e termico in direzione longitudinale (parallela all'asse del nanotubo) sono diverse da quelle in direzione trasversale (perpendicolare all'asse del nanotubo). Questa anisotropia ne influenza l'impiego nei dispositivi elettronici. È possibile assumere che l'anisotropia delle proprietà termiche segua quella della conducibilità elettrica secondo l'equazione:

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} = \frac{K_{\perp}}{K_{\parallel}} \quad (2.7)$$

dove σ_{\perp} e K_{\perp} sono rispettivamente la conducibilità elettrica e la conducibilità termica in direzione trasversale, mentre σ_{\parallel} e K_{\parallel} sono rispettivamente la conducibilità elettrica e la conducibilità termica in direzione longitudinale [20].

I CNTs hanno dimostrato avere anche delle buone proprietà elettromeccaniche. La maggior parte degli studi si è concentrata sui nanotubi metallici poiché questi ultimi hanno dimostrato subire delle variazioni di conducibilità maggiori rispetto alle altre tipologie di nanotubi. Tomblè et al. hanno condotto uno studio sperimentale sulla piezoresistività dei nanotubi realizzando un sistema che prevedeva la misura della conducibilità elettrica di un nanotubo metallico a parete singola sottoposto a flessione mediante la punta di un AFM, posizionando il nanotubo su due elettrodi metallici posti su un substrato di SiO₂/Si. Parte della lunghezza del SWCNT era sospesa su un gap ottenuto con un attacco chimico sulla superficie della silice,

permettendone così la flessione, come rappresentato in **Figura 2.9**. Dai risultati emerse che la curva di conducibilità del nanotubo seguiva perfettamente quella della deformazione meccanica. [23].

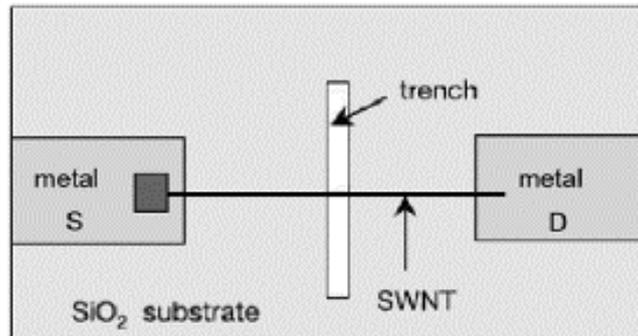


Figura 2.9 Schema del layout realizzato da Tomblor et al. per studiare il comportamento elettromeccanico dei nanotubi[23] .

Per fornire al lettore una panoramica delle proprietà dei nanotubi, in **Tabella 2.1** sono state riportate le caratteristiche dei SWCNTs e dei MWCNTs confrontandole con quelle di altri materiali.

Tabella 2.1 Caratteristiche di SWCNTs e dei MWCNTs confrontate con quelle di altri materiali (tabella tratta da [17] e modificata).

PROPRIETÀ	MATERIALE				
	Grafite	Diamante	Rame	SWCNT	MWCNT
Densità (g/cm^3)	1.9-2.3	3.5	8.9	0.8	1.8
Modulo elastico (GPa)	3.9	1000	124	1000	1000
Resistenza a trazione (MPa)	7.4	50×10^3	216	$10 - 200 \times 10^3$	$10 - 200 \times 10^3$
Conducibilità elettrica (S/cm)	4000^p 3.3^c	$10^{-2} - 10^{-15}$	$5.8 - 5.9 \times 10^5$	$10^2 - 10^6$	$10^3 - 10^5$
Mobilità elettronica ($cm^2/V s$)	2×10^4	1800	32	10^5	$10^4 - 10^5$
Conducibilità termica (W/mK)	298^p 2.2^c	900-2320	397	6000	2000

p: conduzione elettrica lungo il piano; *c*: conduzione elettrica nella direzione dell'asse *c*.

2.4. Tecniche di sintesi

Con il progredire delle conoscenze sui nanotubi di carbonio nell'ultimo decennio, il costo dei CNTs è diminuito da 45000 a 100 \$/Kg e la produttività ha raggiunto diverse centinaia di tonnellate all'anno per applicazioni commerciali come batterie agli ioni di litio e nanocompositi. Al contrario di quello che accade per i tradizionali prodotti chimici in forma massiva, si è ancora lontani dall'aver una sintesi dei CNTs controllata e dalla loro applicazione su scala industriale (milioni di tonnellate), nonostante i progressi per migliorarne i metodi di produzione, purificazione, dispersione e commercializzazione [24]. I nanotubi a parete multipla sono molto più facili da produrre dei nanotubi a parete singola, per questo motivo le tecnologie di produzione ad essi associate sono più sviluppate. Le tecniche di sintesi più utilizzate sono la scarica ad arco elettrico (*electric arc discharge*), l'ablazione laser (*laser ablation*) e la deposizione chimica da fase vapore (*chemical vapor deposition, CVD*). Alcuni di questi metodi richiedono gas di supporto e vuoto, ma è stata sperimentata anche la crescita dei nanotubi a pressione atmosferica. I metodi in fase gassosa sono adatti a produzioni volumetriche, perciò adatti alla produzione di nanotubi per la realizzazione di compositi e per una produzione su scala industriale, rendendoli economicamente accessibili. Però, i processi di sintesi in fase gas presentano degli svantaggi quali basso rendimento, breve tempo di vita e bassa densità del catalizzatore [25]. È importante sottolineare che la qualità dei nanotubi dipende fortemente dalla tecnologia di sintesi alla base della produzione. Ogni processo infatti, porta all'ottenimento di nanotubi caratterizzati da un certo grado di difettosità e dunque proprietà. La maggior parte delle tecniche di sintesi vede come prodotto polveri contenenti solo una piccola frazione di nanotubi e per la maggior parte particelle carboniose come grafite cristallina, carbonio amorfo, fullereni e metalli vari (tipicamente Fe, Mo, Co o Ni) introdotti come catalizzatori. Queste impurezze impattano sulla maggior parte delle proprietà d'interesse portando a delle serie limitazioni in un'eventuale caratterizzazione dettagliata, ma soprattutto nelle applicazioni. Alla luce di questo, una delle conquiste più importanti nel settore dei nanotubi è stato lo sviluppo di metodi di purificazione semplici ed efficienti, perlopiù basati su un trattamento con acido dei CNTs sintetizzati [25]. Pertanto, per la scelta di nanotubi destinati ad una certa applicazione, è necessario conoscere a fondo i metodi di sintesi e individuare la tecnologia più appropriata.

2.4.1. Scarica ad arco elettrico

Il processo di scarica ad arco elettrico è stato il processo con cui sono stati scoperti e prodotti i nanotubi per la prima volta [9]. La tecnologia consiste nella produzione di CNTs mediante la vaporizzazione tramite arco elettrico di due barre di grafite di diametro di 6-12 mm raffreddate ad acqua e poste frontalmente ad una distanza di circa 1 mm, in una camera contenente del gas inerte a bassa pressione (500 torr) [26] **Figura 2.10**.

Una corrente diretta di 50-100 A, generata da una differenza di potenziale di circa 20V, provoca, ad alta temperatura (>3000°C), lo scoccare di un arco elettrico tra le due barre costituenti gli elettrodi che vaporizza la superficie di un elettrodo di grafite (positivo, anodo), consumandolo [27]. Circa metà del carbonio evaporato solidifica sulla superficie del catodo (elettrodo negativo) formando un deposito alla velocità di circa 1 mm/min chiamato "deposito cilindrico rigido o struttura a sigaro". Il carbonio rimanente viene depositato perifericamente e condensa come fuliggine, sia sulle pareti della camera che sul catodo. Studiando il deposito sul catodo si sono osservate due diverse morfologie: una parte interna costituente il core del deposito caratterizzata da una struttura a fasci morbida, contenente pochi aggregati di nanotubi e una parte esterna costituita da strati di grafene curvi e solidi. Con questa tecnologia possono essere

eseguite due tipologie di sintesi: evaporazione di grafite pura o co-evaporazione di grafite e metallo.

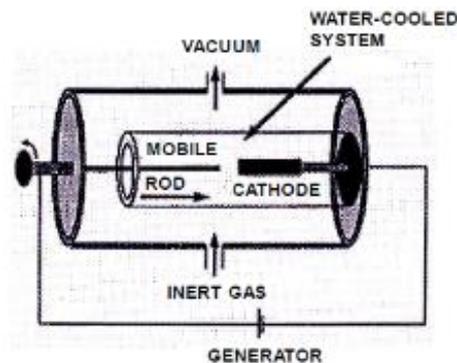


Figura 2.10 Diagramma schematico della tecnologia di scarica ad arco elettrico [27].

Generalmente la sintesi di MWCNTs può essere eseguita senza l'uso di un catalizzatore. Al contrario, la sintesi di nanotubi a parete singola (SWCNTs) necessita di catalizzatori e implica l'utilizzo di un anodo complesso costituito, oltre che da grafite, anche da metalli quali Co, Ni, Fe, Ag, Pt, Pd etc.[26]. La resa del processo dipende dalla stabilità del plasma che si forma tra gli elettrodi, dalla densità di corrente, dalla pressione del gas inerte e dal raffreddamento degli elettrodi e della camera. Generalmente si arriva ad una resa del 30% w.t. Inoltre, tra i vari gas inerti, l'elio (He) dà il risultato migliore, probabilmente grazie al suo alto potenziale di ionizzazione [27]. Per i SWCNTs, è stato dimostrato che il catalizzatore che porta ad una resa maggiore è la miscela Ni-Y-grafite [26]. Dal momento che i SWCNTs vengono ottenuti dalla fuliggine nel gas e non come deposito, sono accompagnati anche da nanoparticelle di metallo evaporato, perciò dopo la sintesi è necessario un processo di purificazione. Invece, i nanotubi a parete multipla prodotti con scarica ad arco elettrico utilizzando l'idrogeno come gas inerte, contengono poche nanoparticelle di carbonio che possono essere rimosse facilmente mediante un'irradiazione ad infrarossi o riscaldando in aria a 500°C.

Lo svantaggio di questa tecnologia è quello di utilizzare una temperatura più alta degli altri processi di sintesi. Come risultato però, si ottiene un'elevata cristallinità e perfezione dei nanotubi prodotti e anche un'elevata resa [27]. Altri svantaggi sono rappresentati dalla bassa capacità di controllare l'allineamento e la chiralità dei CNTs e la necessità di un processo di purificazione dei nanotubi se prodotti utilizzando un catalizzatore [28].

2.4.2. Ablazione laser

L'ablazione laser è stata la prima tecnica usata per la produzione dei fullereni in cluster. Questo processo vede protagonista la vaporizzazione di un pezzo di grafite mediante irradiazione laser in atmosfera inerte [28]. Generalmente si utilizzano laser Nd:YAG o laser a CO₂[25]. Come schematizzato in **Figura 2.11**, il fascio laser vaporizza il target di grafite (o composto da grafite e catalizzatore metallico) situato in un tubo di quarzo contenente gas inerte (Ar) a pressione controllata che è, a sua volta, situato in un forno ad una temperatura di circa 1200 °C. I nanotubi prodotti vanno a depositarsi su un collettore raffreddato ad acqua, posizionato esternamente al forno [16].

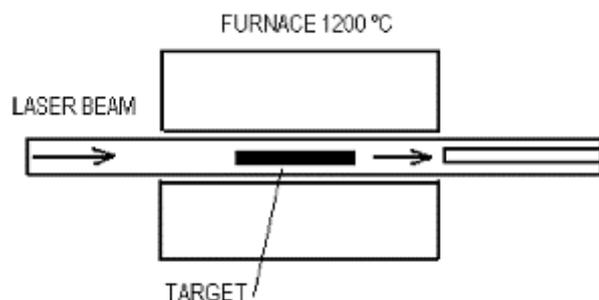


Figura 2.11 Schema della tecnologia di ablazione laser[16].

Con questa tecnologia si possono produrre sia MWCNTs che SWCNTs. Come per la tecnologia di scarica ad arco elettrico, anche in questo caso la sintesi di SWCNTs necessita di catalizzatori metallici, i più efficienti sono Co e Ni. Le proprietà dei CNTs prodotti mediante ablazione laser sono influenzate da diversi parametri quali: composizione chimica e struttura del target, parametri del laser (potenza, pulsazione, energia e velocità di scansione), flusso e pressione del gas inerte, distanza tra target e substrato e temperatura. È stato, inoltre, dimostrato che il diametro dei nanotubi prodotti diminuisce all'aumentare della potenza del laser.

Questa tecnologia ha il vantaggio di produrre nanotubi a parete singola con una resa relativamente alta e un contenuto relativamente basso di impurità metalliche dal momento che gli atomi metallici coinvolti tendono ad evaporare verso la fine del tubo una volta che esso viene chiuso. D'altro canto, invece, lo svantaggio è quello di ottenere nanotubi che non hanno una morfologia necessariamente uniforme, ma possono contenere delle ramificazioni. Sfortunatamente questa tecnologia è molto costosa perché richiede barre di grafite ad elevata purezza, elevata potenza del laser, ed inoltre ha una resa di produzione di MWCNTs non paragonabile a quella della scarica ad arco elettrico [26].

2.4.3. Deposizione chimica da fase vapore (CVD)

Uno dei metodi standard usati per la produzione di nanotubi è la deposizione chimica da fase vapore (CVD). Esistono diverse tipologie di CVD, ma quella più usata è la catalitica detta *catalytic chemical vapor deposition* (CCVD) [26]. Il processo implica il passaggio del gas precursore (generalmente per 15-16 min) attraverso un forno tubolare in cui è presente un substrato, ad una temperatura sufficientemente alta (600-1200°C), contenente il catalizzatore [27], come schematizzato in **Figura 2.12**.

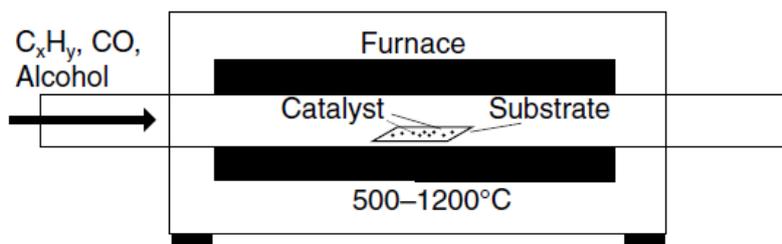


Figura 2.12 Schematizzazione dell'apparecchiatura per CVD [12].

Il meccanismo alla base del processo è la dissociazione di una molecola idrocarburica catalizzata dal metallo di transizione e la saturazione degli atomi di carbonio nella nanoparticella metallica. Una volta saturata la particella metallica, la precipitazione di carbonio porta alla formazione di carbonio solido avente una forma tubolare e struttura sp^2 [28]. I gas precursori più usati sono idrocarburi come metano, etano, etilene, acetilene, isobutano o etanolo, mentre come catalizzatore generalmente si utilizzano metalli di transizione come Fe, Co o Ni. I substrati invece, possono essere costituiti da Ni, Si, SiO_2 , Cu, Cu/Ti/Si, allumina, acciaio inossidabile o vetro [25]. Le particelle di catalizzatore vengono depositate sul substrato mediante soluzione, evaporazione con fascio elettronico o sputtering [27]. In base all'adesione tra il substrato e la particella di catalizzatore, quest'ultima può rimanere o meno alla base del nanotubo durante la crescita e l'espansione, definendo così 2 modalità di crescita: crescita dalla base o crescita dalla punta [26]. Le caratteristiche dei CNTs prodotti dipendono dalle condizioni di processo quali temperatura e pressione, dal volume e dalla concentrazione di gas precursore, dalla taglia e dal pretrattamento del catalizzatore metallico e dal tempo di reazione. La sintesi di SWCNTs necessita di alte temperature (900-1200°C) e di catalizzatore ben disperso sul substrato mentre la sintesi di MWCNTs necessita di temperature più basse (600-900°C) e può essere condotta anche in assenza di catalizzatore [28]. Inoltre, la formazione di SWCNTs o MWCNTs è governata dalla taglia della particella di catalizzatore: se si tratta di pochi nanometri si ha la formazione di SWCNTs, con una decina di nanometri si ha la formazione di MWCNTs. I nanotubi a parete multipla sono, ancora una volta, più facili da sintetizzare. I gas precursori comunemente utilizzati nella loro sintesi (acetilene, benzene etc.) sono instabili ad alte temperature e portano alla deposizione di una grande quantità di composti carboniosi in aggiunta ai CNTs. Tipicamente la percentuale di resa del processo va dal 20 al 100 % [27]. Per eliminare le impurezze (composti di grafite, carbonio amorfo, fullereni, carbone e nanoparticelle metalliche), formatesi nel processo di sintesi, è necessario uno step di purificazione che viene eseguita mediante diversi metodi come trattamenti ossidativi, trattamenti acidi, microfiltrazione, trattamenti termici o metodi ad ultrasuoni [28].

La distribuzione del catalizzatore sul substrato è molto importante, se distribuito in modo sparso la crescita dei nanotubi può essere estesa in ogni direzione, perciò si formano degli agglomerati, se distribuito uniformemente e con elevata densità si formano CNTs allineati [24]. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i CNTs ottenuti da CVD hanno solo un decimo della resistenza a trazione dei CNTs ottenuti mediante scarica ad arco elettrico [28].

2.4.4. Altri metodi

In aggiunta alle tecniche di sintesi appena descritte, ne esistono altre tra cui:

- *energia solare*. La luce solare, focalizzata su un target di grafite, vaporizza il carbonio. La fuliggine generata che contiene i nanotubi condensa in una zona scura del reattore e viene raccolta in un filtro e raffreddata ad acqua;
- *decomposizione catalitica degli idrocarburi* in un forno ad elevata temperatura. Con questo metodo si ottengono quattro diverse forme di prodotti: carbonio amorfo sulla superficie del catalizzatore, filamenti di carbonio amorfo, strati di grafite che ricoprono la particella metallica e MWCNTs;
- *elettrolisi* tramite cui si producono nanotubi di carbonio mediante il passaggio di corrente elettrica tra due elettrodi situati in un bagno salino;
- *torcia al plasma*.

Il limite che accomuna tutti questi metodi è l'incapacità di ottenere nanotubi di carbonio allineati [28].

2.4.5. Meccanismo di crescita

I vari meccanismi di crescita dei nanotubi sono ancora sconosciuti e rappresentano un'oggetto di dibattito tra gli studiosi. Come sottolineato in precedenza, vi è una differenza di proprietà e morfologia tra nanotubi a parete singola e a parete multipla e tra nanotubi sintetizzati mediante tecniche tra loro differenti. Le uniche certezze derivano dal fatto che la sintesi dei nanotubi sia strettamente legata alla presenza del catalizzatore che ha la funzione di promuoverne la crescita e che la crescita termini con la formazione di calotte fullereniche che provvedono alla chiusura del nanotubo. I meccanismi di crescita più accreditati sono due:

- *tip growth*, che implica la diffusione di carbonio, dall'alto, attraverso la particella di catalizzatore e precipitazione di esso nella parte opposta del filamento in crescita, nella zona più fredda della particella metallica. Il processo continua fino a che non si arriva alla neutralizzazione dell'attività catalitica della particella o finché le specie carboniose non smettono di reagire con la superficie di catalizzatore esposta. In questo caso la crescita del filamento avviene a partire dalla punta. Questo meccanismo è conseguenza di una debole adesione tra particella metallica e substrato, perciò il catalizzatore viene spinto verso l'alto dal filamento in crescita dando origine ad un nanotubo che contiene la particella catalitica nella sua estremità superiore;
- *base growth*, che implica la diffusione di carbonio, dal basso, attraverso la particella catalitica. La crescita del filamento avviene grazie al rapido spostamento delle specie carboniose attraverso il catalizzatore mediante processi diffusivi. Questo meccanismo è conseguenza di un'adesione forte della particella di catalizzatore sul substrato, perciò il nanotubo cresce a partire dalla base, anziché dalla punta [11].

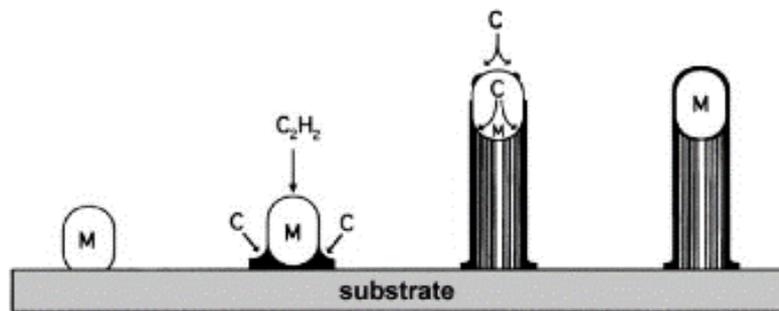


Figura 2.13 Meccanismo di crescita di un nanotubo a partire dalla punta (*tip growth*) [22].

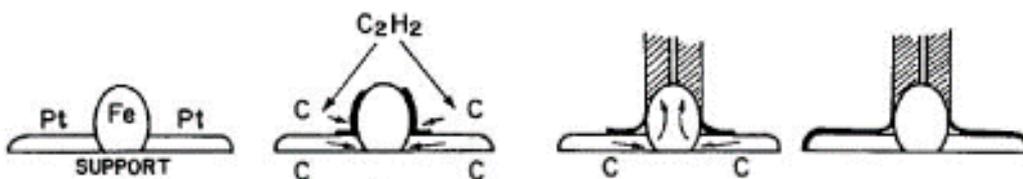


Figura 2.14 Meccanismo di crescita di un nanotubo a partire dalla base (*base growth*) [22].

3. Nanocompositi a matrice polimerica/CNTs

Negli ultimi anni si è assistito ad un progresso del settore dei nanocompositi a matrice polimerica contenenti nanotubi piuttosto rapido. Le eccezionali proprietà dei CNTs hanno fatto sì che essi fossero designati come candidati ideali per la realizzazione di compositi, dal momento che l'aggiunta di CNTs alla matrice ne riduce il peso, migliora le proprietà meccaniche e rende la matrice conduttiva sia elettricamente che termicamente. I compositi costituiti da matrice polimerica e nanotubi hanno una moltitudine di potenziali applicazioni che spaziano dai materiali ultrasensibili per giubbotti antiproiettili, display flessibili e carta elettronica[29] a componenti come sensori di pressione, meccanici o termici, dissipatori di carica statica e dispositivi per la schermatura elettromagnetica [2]. Oggigiorno le applicazioni commercializzate riguardano articoli sportivi come racchette da tennis e mazze da golf [29]. In base allo scopo applicativo, i compositi polimero/CNTs possono essere classificati in strutturali o funzionali. Nei *compositi strutturali* i CNTs giocano un ruolo fondamentale nel miglioramento delle proprietà meccaniche (modulo elastico, resistenza a trazione, resistenza a flessione, torsione e frattura) della matrice polimerica, mentre nei *compositi funzionali* i CNTs giocano un ruolo fondamentale per quanto concerne le proprietà elettriche, termiche ed ottiche. Sono proprio questi ultimi a suscitare maggior interesse nei ricercatori che mirano alla possibilità di sviluppare dei materiali funzionali che posseggano conducibilità elettrica, resistenza al calore, conduzione termica, fotoemissione, assorbimento di campi elettromagnetici e sensibilità chimica. Purtroppo, ad oggi, gli studi non hanno ancora condotto a risultati soddisfacenti. Dalla letteratura si evince che le matrici più studiate ed utilizzate sono: PP, PE, PA12, PS, PU, PC, PC/ABS, PMMA, PVA, PVC, SBS, SEBS e resine epossidiche.

3.1. Proprietà

Dal momento che le proprietà dei nanocompositi dipendono da molteplici fattori e, visti i risultati a volte contrastanti riscontrati in letteratura, è estremamente complesso generalizzare il comportamento di questi materiali. Nel presente lavoro si fa riferimento a risultati riscontrati e accettati dalla maggior parte dei ricercatori. L'utilizzo di cariche nanometriche anziché di cariche micrometriche è determinante per le proprietà finali del composito. Nella nanoscala è possibile apprezzare proprietà specifiche non evidenti nella materia condensata, a cavallo tra la fisica classica e la meccanica quantistica. L'evidenziarsi di queste proprietà mesoscopiche nei nanocompositi è dovuto alla presenza delle cariche nanometriche che, avendo dimensioni molto ridotte, presentano un'elevata quantità percentuale di atomi sulla superficie. È necessario ricordare che gli atomi in superficie si comportano in maniera diversa dagli atomi in bulk dal momento che varia l'intorno chimico a cui sono esposti. Nello specifico, gli atomi superficiali risultano essere più reattivi degli atomi in bulk, perché hanno meno legami saturi e sono più debolmente legati alla particella. Ne consegue che le proprietà dei nanocompositi dipendono da vari fattori caratterizzanti i nanotubi, riconducibili alla tipologia (SWMCNT o MWCNT), processo di sintesi e di purificazione, quantità di impurezze contenute, lunghezza, diametro e fattore di forma (α). Quest'ultimo, detto anche *aspect ratio*, è definito come il rapporto tra la lunghezza (L) e il diametro (d) del nanotubo come riporta l'equazione (3.1):

$$\alpha = \frac{L}{d} \quad (3.1)$$

Fattori influenzanti le proprietà del nanocomposito sono anche il metodo di produzione e soprattutto l'interazione all'interfaccia matrice-nanotubi. Una buona adesione carica-matrice risulta in una migliore capacità di trasferimento degli sforzi dalla matrice alla carica permettendo di intensificare l'effetto dei nanotubi sulle proprietà dell'intero materiale. Se l'interfaccia carica-matrice è debole, una volta sottoposto il composito a carichi, si rischia il

verificarsi della decoesione della matrice dalla carica perdendo, pertanto, l'effetto di rinforzo della carica stessa. L'elevata reattività dei nanotubi è di fondamentale importanza per instaurare forze di adesione con la matrice. I CNTs possono interagire con la matrice instaurando legami covalenti oppure tramite legami di forza minore, ma non per questo meno importanti, come interazioni di Van der Waals, interazioni elettrostatiche o legami a idrogeno [10]. Al fine di migliorare il legame che i nanotubi formano con il polimero e quindi favorire il trasferimento degli sforzi da matrice a carica e al fine di migliorare la distribuzione e la dispersione dei nanotubi nella matrice è possibile pretrattare i nanotubi mediante processi di purificazione e successiva funzionalizzazione [30]. L'interfaccia che si viene a formare tra matrice e nanotubi dipende anche dalla morfologia di questi ultimi. A tal proposito ritorna utile il concetto di fattore di forma, definito nelle righe precedenti. Grazie all'elevato fattore di forma, i nanotubi posseggono un'elevata estensione dell'area superficiale e possono pertanto esporre alla matrice un'area di contatto piuttosto estesa, massimizzando così l'adesione.

In merito alle proprietà meccaniche, è comune tra i ricercatori aver notato un incremento del modulo elastico e della resistenza a trazione dei compositi accompagnati da una diminuzione dell'allungamento a rottura, anche se riguardo l'allungamento a rottura, in letteratura, sono reperibili dati sperimentali contrastanti. L'incremento teorico del modulo elastico è descritto dall'equazione (3.2) di Thsai-Hapin:

$$\frac{E_f}{E_u} = \frac{(1+2f\phi\eta)}{(1-\phi\eta)} \quad (3.2)$$

dove E_f ed E_u sono rispettivamente il modulo ad un dato allungamento della matrice polimerica caricata e il modulo della matrice senza carica, ϕ è la frazione in volume di carica, f è il fattore di forma dei nanotubi ed η è un parametro calcolato sperimentalmente [31].

Sovente, i risultati sperimentali differiscono da quelli calcolati dall'equazione teorica a causa di fenomeni di cattiva dispersione dei nanotubi oppure di una bassa capacità di trasferimento dei carichi. In generale, in presenza di elevate concentrazioni di nanotubi nella matrice, il miglioramento delle proprietà meccaniche potrebbe essere limitato dall'elevata viscosità del composito e dei vuoti che da essa ne derivano. Gli agglomerati di nanotubi presentano un modulo elastico minore rispetto a quello ad un singolo nanotubo poiché tra nanotubi si generano solo deboli forze [30].

In **Tabella 3.1** sono riportati alcuni risultati sperimentali trovati in letteratura.

Per quanto concerne il materiale d'interesse in questo lavoro di tesi, da uno studio di Li e Shimizu [7] si apprende che, per un composito SEBS/MWCNTs, si sono ottenuti i risultati mostrati in **Tabella 3.2**. La tabella riporta i valori di modulo elastico, resistenza a trazione e allungamento a rottura in funzione della percentuale di nanotubi contenuta nella matrice. Si ricorda al lettore che, trattandosi di una matrice costituita da un copolimero a blocchi, le proprietà del nanocomposito variano al variare della quantità relativa tra i blocchi costituenti la matrice. La matrice analizzata da Li e Shimizu era caratterizzata da un rapporto in peso di stirene:etilene-butilene pari a 30:70.

Tabella 3.1 Dati raccolti in letteratura riguardo gli effetti dell'aggiunta dei CNTs alla matrice sulle proprietà meccaniche.

Composito	Contenuto di CNTS (%)	Variazione modulo elastico (%)	Variazione resistenza a trazione (%)	Variazione allungamento a rottura (%)	Rif.
PS/MWCNT	5	120	50	/	[32]
PE/MWCNTS	0.5	50	28	4	[33]
PMMA/MWCNTS	0.1	103	85	3.8	[34]
UMWPE/MWCNTS	15	/	/	-250	[35]
PP/MWCNTS	1	36	0	6,7	[36]
RESINA EPOSSIDICA/MWCNTS	1.5	17	16	-23	[37]

Tabella 3.2 Risultati sperimentali riguardanti le proprietà meccaniche di un nanocomposito SEBS/MWCNTs, esposti in uno studio condotto dai ricercatori Li e Shimizu [7].

Contenuto di MWCNT (% w.t)	Modulo elastico (MPa)	Resistenza a trazione (MPa)	Allungamento a rottura (%)
0	16.3	4.22	949
1.25	35.6	6.27	927
2.5	39.9	7.79	9216
5	75.8	11.66	765
10	118.2	13.83	651
15	185.8	13.83	611

La stima della conducibilità elettrica di un composito (σ) viene effettuata misurando la sua resistenza elettrica (R) correlabile alla conducibilità mediante l'equazione (3.3):

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (3.3)$$

dove L ed A sono rispettivamente la lunghezza e l'area della sezione trasversale del composito, mentre R è la resistenza elettrica misurata. Una predizione del comportamento conduttivo del composito è fornita dalla legge di scala definita nell'equazione (3.4):

$$\sigma = \sigma_0(\varnothing - \varnothing_c)^t \quad (3.4)$$

dove σ rappresenta la conducibilità elettrica, \varnothing la frazione in volume di carica, \varnothing_c la concentrazione critica di percolazione e σ_0 e t sono due parametri sperimentali ottenuti diagrammando il $\log\sigma$ in funzione del $\log(\varnothing - \varnothing_c)$ [31].

La conducibilità elettrica dei nanocompositi a matrice polimerica può essere spiegata tramite la *teoria della soglia di percolazione*. All'aumentare del contenuto di carica, il composito subisce una transizione da materiale isolante a materiale conduttore. Il contenuto di carica critico che permette questa transizione rappresenta quella che viene definita *soglia di percolazione* (**Figura**

3.1), in prossimità di cui la conducibilità elettrica del nanocomposito mostra un rapido incremento acquisendo perfino alcuni ordini di grandezza, grazie alla formazione di un reticolo conduttivo continuo. Al di sotto della soglia di percolazione, il reticolo conduttivo non esiste e le proprietà elettriche del materiale sono dominate dalla matrice polimerica isolante. Superata la soglia di percolazione invece, nella matrice, si forma un reticolo di carica conduttivo tridimensionale fino ad arrivare ad una situazione di saturazione rappresentata da un plateau nella curva di conducibilità del composito [17].

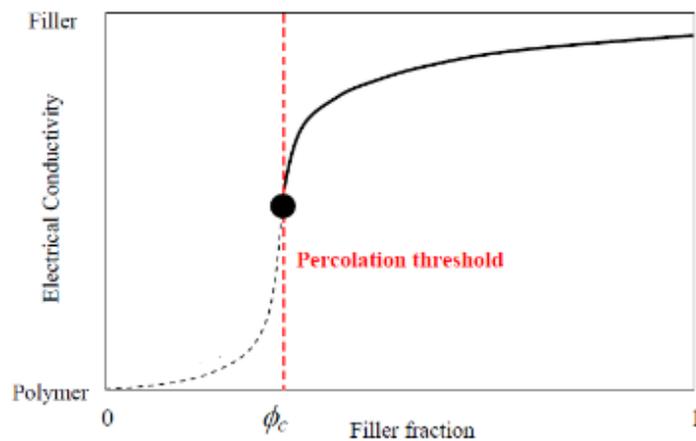


Figura 3.1 Conducibilità elettrica di un composito in funzione della quantità di carica in esso contenuta.

Rispetto alle altre cariche conduttive, grazie al loro elevato fattore di forma e all'eccellente conducibilità elettrica, i nanotubi hanno una maggiore capacità di formare un reticolo conduttivo anche quando presenti nel composito in basse percentuali in peso. Infatti, per la maggior parte delle matrici polimeriche la soglia di percolazione si colloca intorno al 5% in peso di CNTs come mostra la **Figura 3.2**.

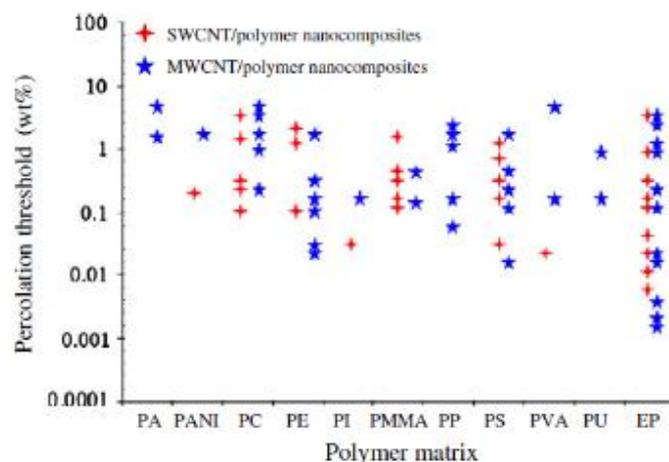


Figura 3.2 Soglia di percolazione di diversi compositi Polimero/CNTs [17].

Come per le altre proprietà, anche la soglia di percolazione dipende da tipo di matrice, tipo di nanotubi (SWCNT o MWCNT), fattore di forma, metodo di produzione sia dei nanotubi che

dell'intero composito, eventuali sforzi di taglio applicati durante la produzione ma anche dai metodi di formatura. All'aumentare del fattore di forma (α) della nanocarica, diminuisce la soglia di percolazione (ϕ_c) secondo l'equazione (3.5) valida per elevati valori di fattore di forma e per una distribuzione casuale del rinforzante [38]:

$$\phi_c \approx \frac{1}{2\alpha} \quad (3.5)$$

Un ruolo importante è giocato dall'allineamento dei nanotubi nella matrice. Quando i nanotubi sono perfettamente allineati si vengono a creare pochi contatti tra di essi il che comporta una riduzione della conducibilità elettrica del composito e di conseguenza un'alta soglia di percolazione. Se ne deduce che con i nanotubi disposti in modo casuale nella matrice si raggiungono valori di conducibilità elettrica maggiori [30]. La funzionalizzazione dei nanotubi ha un'influenza notevole sulla conducibilità del composito poiché, se eseguita nelle condizioni opportune, promuove la dispersione dei nanotubi. Tuttavia, un'eccessiva funzionalizzazione introduce troppi atomi eterogenei sulla superficie dei nanotubi che causano una perturbazione delle proprietà elettriche intrinseche al nanotubo stesso [17].

Al fine di valutare, a livello teorico, il comportamento elettrico dei compositi polimero/CNTs è possibile considerare il sistema come un circuito elettrico costituito da più resistenze. I contributi principali alla resistenza complessiva del sistema sono la resistenza dei nanotubi (R^{CNT}), la resistenza di contatto (R^C) e la resistenza di tunneling (R^T) come indicato in **Figura 3.3**.

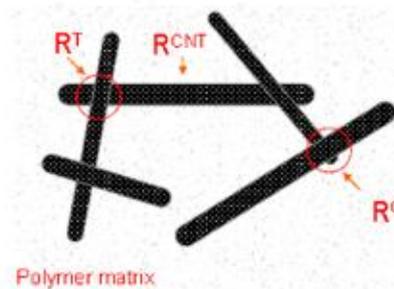


Figura 3.3 Resistenze che maggiormente contribuiscono alla resistenza elettrica complessiva di un nanocomposito polimero/CNTs.

La resistenza intrinseca dei nanotubi è il contributo che meno influisce sulla resistenza complessiva del sistema ed è conseguenza di difetti e impurezze tipiche di questi materiali che rappresentano un ostacolo al trasferimento elettronico. La resistenza di contatto, invece, è dovuta alla differenza di potenziale che gli elettroni risentono nel passaggio attraverso il punto di contatto tra due nanotubi. Infine, la resistenza di tunneling è associata al trasferimento di carica, per effetto tunnel, tra nanotubi separati da un sottile strato di matrice. Questa resistenza presenta dei valori molto elevati e dipende esponenzialmente dalla distanza tra un nanotubo e l'altro [10].

La proprietà dei nanocompositi polimero/CNTs maggiormente studiata in questo lavoro di tesi è la *piezoresistività*, ovvero la variazione di resistività conseguente ad una deformazione meccanica del materiale. In realtà quello che si misura per definire il comportamento piezoresistivo di un composito, non è la resistività ρ , ma la resistenza elettrica R [Ω], grandezza che, oltre a dipendere dal materiale in sé, dipende anche dalla geometria e dalle dimensioni del provino su cui è stata effettuata la misura. Le due grandezze sono correlate dalla seconda legge di Ohm (equazione 3.6):

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.6)$$

Parlando di resistività, in questo lavoro di tesi, è importante sottolineare la differenza tra resistività volumetrica (ρ_v), espressa come la resistenza al passaggio di corrente attraverso il bulk del materiale, e la resistività superficiale (ρ_s) definita come la resistenza al passaggio di corrente sulla superficie del materiale espressa dall'equazione (3.7):

$$\rho_s = R_s \frac{D}{L} \quad (3.7)$$

dove L è la distanza tra gli elettrodi e D è la larghezza del provino.

In **Figura 3.4**, sono rappresentate due modalità di misura della resistenza, una per la misura di resistenza volumica e l'altra per la misura della resistenza superficiale. Interesse del presente lavoro di tesi, è quello di misurare la resistenza superficiale per valutare il comportamento piezoresistivo del materiale in prossimità della superficie, con il fine di realizzare circuiti conduttivi integrati nel materiale e materiali che svolgano la funzione di sensori di pressione.

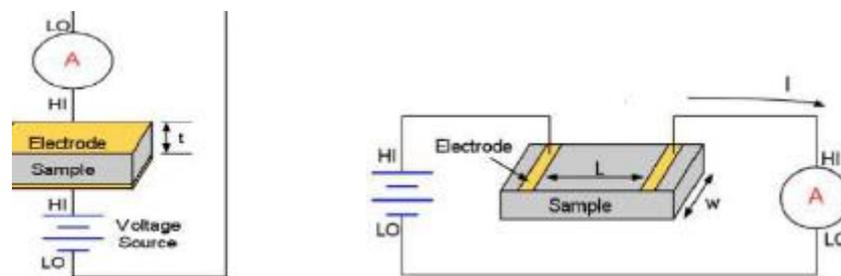


Figura 3.4 Rappresentazione del metodo di misura della resistenza volumica (a sinistra) e della resistenza superficiale (a destra).

La piezoresistività è quantitativamente espressa dal *gauge factor* ed è definita come il rapporto tra la variazione relativa di resistenza elettrica e la deformazione indotta nel materiale secondo l'equazione (3.8):

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\epsilon} = \frac{\Delta \rho/\rho_0}{\epsilon} + 1 + 2\nu \quad (3.8)$$

in cui R_0 è la resistenza elettrica del campione non deformato, ΔR è la variazione di resistenza conseguente alla deformazione, ρ è la resistività elettrica e ν è il coefficiente di Poisson [39].

Il comportamento piezoresistivo del materiale può essere attribuito a 3 fenomeni:

- piezoresistività intrinseca dei nanotubi;
- variazione significativa nell'arrangiamento del reticolo conduttivo formato dai nanotubi che può implicare una perdita di contatto tra un nanotubo e l'altro;
- variazione della resistenza di tunneling conseguente ad una variazione di distanza tra due nanotubi adiacenti.

La piezoresistività è una proprietà che dipende poco dal tipo di matrice polimerica ed è dovuta soprattutto al reticolo conduttivo che i nanotubi formano nel sistema. Un'influenza notevole, invece, è dovuta alla viscosità del fuso polimerico che determina le condizioni di processo del composito e la distribuzione e la dispersione dei nanotubi [40]. In **Tabella 3.3** sono elencate le proprietà meccaniche e piezoresistive di alcuni compositi in funzione della matrice polimerica adottata.

Tabella 3.3 Compositi a matrice polimerica contenenti cariche conduttive: proprietà meccaniche e piezoresistive [39].

Composito	Deformazione massima (%)	Sensitività (GF)
Siliconi	>280	1-5
Elastomeri	50-400	>100
Termoplastici	0.6-3.7	1.6-50
Epossidici	2	5-6

Dalla tabella 3.3 si evince che i compositi a matrice elastomerica, rispetto agli altri compositi polimerici, presentano il valore più elevato sia di deformazione meccanica che di sensitività piezoresistiva.

Questa proprietà fa dei compositi polimero/nanotubi materiali che potenzialmente troverebbero largo impiego nella realizzazione di sensori di deformazione ad elevata sensibilità. I sensori di pressione rientrano in questa categoria dal momento che essi rilevano e rispondono ad una sollecitazione meccanica variando la loro resistività e generando quindi un segnale elettrico in risposta ad uno stimolo esterno di deformazione. Il grande interesse verso questi compositi da parte della ricerca è dovuto al fatto che i materiali oggi utilizzati nella produzione di sensori di pressione mostrano limiti di flessibilità, limiti nella sensibilità della risposta in funzione della temperatura, della stabilità a lungo termine e mostrano basse performance di gauge factor. È importante che un sensore di pressione possieda performance come:

- risoluzione spaziale: deve essere capace di misurare la deformazione in un punto;
- risposta in frequenza: la variazione di resistenza elettrica deve seguire il profilo di deformazione;
- sensitività, rappresentata da un elevato gauge factor;
- insensibilità alla temperatura: il funzionamento non deve dipendere dai cambiamenti di temperatura e di umidità dell'ambiente circostante;
- stabilità: deve mantenere la sensibilità di risposta se sottoposto ad applicazione continua.

Tutto questo sarà tenuto presente al fine di valutare il comportamento piezoresistivo del composito SEBS/CNT.

3.2. Metodi di produzione

Le tecniche di produzione dei compositi PNC/CNTs influiscono in maniera significativa sulle caratteristiche e prestazioni finali del materiale poiché determinano la dispersione e la distribuzione dei nanotubi nella matrice, la morfologia e la struttura del nanocomposito. Il metodo di produzione opportuno va quindi scelto in base alla tipologia di polimero da processare (termoplastico, termoindurente o elastomerico) e in base al fine applicativo a cui il nanocomposito è destinato. I tre metodi principalmente utilizzati per la produzione di PNC/CNTs sono: intercalazione del polimero in soluzione (*solution blending*), intercalazione del polimero allo stato fuso (*melt blending*) e polimerizzazione in situ (*in situ polymerization*).

3.2.1. Intercalazione in soluzione

Ad oggi, l'intercalazione in soluzione è il metodo di produzione più utilizzato poiché risulta efficiente e permette di realizzare campioni di nanocompositi di piccole dimensioni. La tecnica prevede tre step: dispersione dei nanotubi e, separatamente, del polimero in un solvente, mescolamento in soluzione dei nanotubi e del polimero tramite agitazione energetica e, infine, evaporazione controllata del solvente con conseguente ottenimento di un film di composito oppure coagulazione. Se ne deduce che la tecnica implica l'uso di un polimero solubile in un solvente che può essere tetraidrofurano (THF), dimetil formammide (DMF), toluene o acetone. Negli stessi solventi vengono dispersi anche i nanotubi, mediante agitazione meccanica o ad ultrasuoni [41]. La dispersione in un solvente dei nanotubi non funzionalizzati o di una miscela polimero/nanotubi mediante semplice agitazione meccanica è molto difficile, soprattutto se si tratta di nanotubi a parete singola. Per realizzare una sospensione metastabile di CNTs in un solvente è possibile utilizzare gli ultrasuoni ad elevata potenza. Si è notato, però, che l'esposizione della soluzione agli ultrasuoni per un lungo periodo di tempo ha un effetto sulla morfologia dei nanotubi dal momento che ne accorcia la lunghezza e ne riduce il fattore di forma impattando negativamente sulle proprietà finali del nanocomposito. Tempo e potenza minimi che degradano i CNTs non sono ancora stati determinati, ma dipendono certamente dalla concentrazione di nanotubi in soluzione e dalla distribuzione dei valori di lunghezza iniziale dei nanotubi stessi. Per disperdere un'elevata quantità di nanotubi, l'alternativa agli ultrasuoni è stata individuata nell'uso di tensioattivi [30]. I più utilizzati sono derivati del sodio dodecilsolfato (SDS) [21]. I tensioattivi però, presentano un'altra criticità poiché rimangono nel nanocomposito finale e possono alterarne le proprietà di trasporto elettronico e fononico [30]. Nella fase di evaporazione del solvente, se l'evaporazione procede lentamente, i nanotubi tendono ad aggregarsi. L'aggregazione può essere ridotta depositando la sospensione polimero/CNTs su un substrato rotante (*spin casting*) o facendola cadere su substrato caldo (*drop-casting*) [30]. Con tutti i dovuti accorgimenti, l'intercalazione in soluzione porta all'ottenimento di un'eccellente dispersione dei CNTs nella matrice. Con questa tecnica sono stati prodotti molti compositi CNT/gomma con diversi tipi di matrici elastomeriche [41], [42], [43].

3.2.2. Intercalazione allo stato fuso

Mentre l'intercalazione in soluzione è una metodologia applicabile solo per matrici polimeriche solubili, l'intercalazione allo stato fuso può essere utilizzata anche per processare polimeri non solubili ed è particolarmente utile nel momento in cui si ha a che fare con polimeri termoplastici. Il processo implica la fusione di pellet polimerici con conseguente formazione di un liquido viscoso. Additivi e cariche (CNTs) possono essere introdotti nel fuso e dispersi grazie all'uso di elevate temperature e sforzi di taglio. Gli sforzi di taglio aiutano a rompere gli aggregati di CNTs e a prevenire la loro ri-aggregazione durante il mescolamento [41]. Dopodiché vengono realizzati i nanocompositi massivi mediante tecniche di stampaggio a compressione, stampaggio a iniezione o estrusione. È molto importante ottimizzare le condizioni di processo poiché i nanotubi possono contribuire ad un aumento della viscosità del fuso, richiedendo l'adozione di sforzi di taglio maggiori che potrebbero portare alla degradazione del polimero. Tra i vantaggi di questa tecnica si possono annoverare sicuramente la velocità e la semplicità e, quindi, la compatibilità con gli standard delle tecniche industriali [21]. Tuttavia, rispetto alla tecnica di intercalazione in soluzione, l'intercalazione allo stato fuso è meno efficiente nella dispersione dei nanotubi e soprattutto è limitata a basse concentrazioni di CNTs dato l'aumento di viscosità che essi comportano se introdotti nel fuso in grandi quantità. Esempi di nanocompositi realizzati efficacemente con questa tecnica sono: MWCNT/PC,

MWCNT/nylon-6, SWCNT/PP [30]. In letteratura è riportata anche la realizzazione mediante intercalazione allo stato fuso di un composito SEBS/CNT in cui i nanotubi sono stati pretrattati con bis(difenil fosfato) (BDP) che ha contribuito a migliorare la loro dispersione nella matrice agendo anche da ritardante di fiamma e da stabilizzante termico [44].

3.2.3. Polimerizzazione in situ

La polimerizzazione in situ è il terzo metodo tradizionale per la produzione di nanocompositi a matrice polimerica. Rappresenta il metodo alternativo da utilizzare nel momento in cui si ha a che fare con polimeri insolubili o termicamente instabili che non risultano processabili con i metodi di intercalazione[21]. Questa tecnologia prevede la dispersione dei nanotubi nel monomero con successiva polimerizzazione secondo determinate condizioni di reazione. Come accade nei metodi di intercalazione, la funzionalizzazione dei nanotubi migliora la dispersione iniziale della carica nel liquido, in questo caso nel monomero, e di conseguenza nel composito [30]. La polimerizzazione in situ può portare o meno alla formazione di legami covalenti tra nanotubi e matrice. Mediante reazioni di condensazione, si può avere la formazione di un legame covalente tra la matrice polimerica e i nanotubi funzionalizzati, dando come risultato una forte interazione carica-matrice. Se il legame covalente non dovesse formarsi, i nanotubi resterebbero comunque adesi alla matrice mediante adsorbimento fisico e crimpaggio delle molecole tramite forze di Van der Waals e interazioni π - π [21]. In base al tipo di polimero e alla distribuzione di peso molecolare desiderata si possono indurre diversi tipi di polimerizzazione come polimerizzazione per trasferimento di catena, polimerizzazione anionica o radicalica o polimerizzazione per apertura di anello [21]. I fattori chiave che interessano questa metodologia di produzione sono molteplici e riguardano parametri come le condizioni di reazione, tipo di monomero, natura e proprietà della carica come anche la sua concentrazione. La maggior parte degli articoli in letteratura riportano, in relazione a questa metodologia, la realizzazione di compositi a matrice termoindurente (in particolare epossidica). Ciò nonostante, con questo metodo sono stati realizzati anche compositi a matrice elastomerica che hanno oltretutto portato ad una buona resa [41].

4. La tecnologia laser sui materiali polimerici

Il termine LASER è l'acronimo di *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* che in italiano indica l'amplificazione di luce mediante emissione stimolata di radiazione. Oltre che al dispositivo, il termine si riferisce anche al fenomeno fisico di amplificazione di un'onda elettromagnetica mediante emissione stimolata [45]. Il principio di funzionamento del laser può essere spiegato in base alla descrizione di tre fenomeni: assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata. Partendo da un atomo in condizioni di equilibrio, ovvero avente gli elettroni disposti nei livelli energetici in modo da minimizzare l'energia potenziale, quando si fornisce energia al sistema questo atomo assorbe energia permettendo agli elettroni di eccitarsi e di passare da un livello energetico inferiore con energia E_1 ad un livello energetico superiore con energia E_2 . L'assorbimento (**Figura 4.1 a**) è possibile solo se il fotone incidente, ovvero quello derivante dall'energia fornita, ha energia maggiore dell'energia che separa il livello elettronico inferiore da quello superiore (equazione 4.1):

$$h\nu = E_2 - E_1 = \Delta E \quad (4.1)$$

dove h è la costante di Planck e ν la frequenza del fotone incidente.

A seguito dell'assorbimento, l'elettrone che si trova nello stato eccitato (ovvero nel livello energetico E_2), dopo un certo periodo più o meno lungo tende a tornare allo stato fondamentale

(livello energetico E_1) emettendo un fotone di energia ΔE tale da rispettare l'equazione 4.1. Questo fenomeno rappresenta l'emissione spontanea (**Figura 4.1 b**). Se invece l'atomo allo stato eccitato viene investito da una radiazione elettromagnetica avente fotoni in risonanza, ovvero aventi frequenza compatibile con uno dei livelli quantici occupati dall'elettrone, il sistema si diseccita emettendo un fotone con energia pari a $\Delta E = h\nu$. Questa volta l'emissione non è spontanea, ma determinata dal fotone in risonanza perciò si definisce il fenomeno emissione stimolata (**Figura 4.1 c**). Si avranno così due fotoni in uscita dal sistema, uno proveniente dalla radiazione in entrata, l'altro è quello emesso dal sistema. Questi due fotoni sono uguali in termini di direzionalità e cromaticità, formano perciò un fascio coerente. Dal momento che il sistema è costituito da più atomi e da più elettroni è facile che s'innesci un processo a catena. Il fotone emesso potrà colpire altri elettroni, diseccitandoli, che a loro volta emetteranno altri due fotoni e così via. Quello che si ottiene è l'amplificazione della radiazione elettromagnetica incidente attraverso emissione stimolata, ovvero la luce laser.

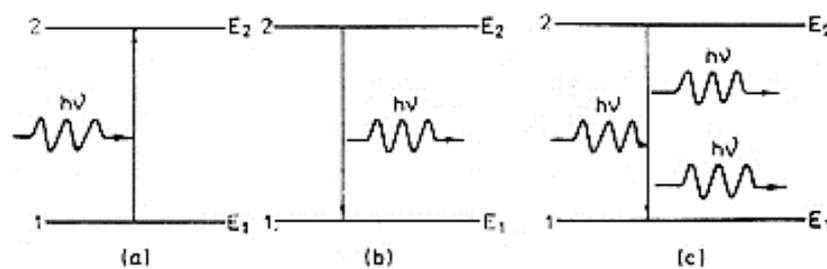


Figura 4.1 Schematizzazione dei fenomeni di: a) assorbimento, b) emissione spontanea, c) emissione stimolata.

I fenomeni di assorbimento, emissione spontanea ed isolata, a seguito dell'interazione radiazione elettromagnetica-materia, si verificano sempre ma uno dei tre può essere più probabile rispetto agli altri. Per avere un sistema laser, si deve rendere più probabile il fenomeno di emissione stimolata e lo si fa attraverso il processo di *inversione di popolazione*. Mediante pompaggio del materiale attivo, ovvero fornendo energia tramite uno stimolo elettrico o luminoso, si induce la popolazione di livelli energetici superiori da parte di elettroni eccitati.

A differenza della luce visibile, la luce laser è costituita da un fascio di fotoni collimato, coerente e monocromatico. I fotoni hanno stessa direzionalità, sono in fase e sono caratterizzati da un'unica e medesima lunghezza d'onda.

Esistono diversi tipi di laser che sostanzialmente differiscono tra loro in base allo stato di aggregazione del mezzo attivo che può trovarsi allo stato solido, liquido o gassoso. Si possono avere infatti, *laser a cristalli ionici* (stato solido) tra cui troviamo il laser a rubino, *laser a semiconduttore* (basati sull'accoppiamento di semiconduttori di tipo p e di tipo n), *laser a liquidi* in cui il materiale attivo è un colorante organico e, infine, *laser a gas* come ad esempio il laser a CO_2 . In base al materiale attivo vengono adottate le modalità di pompaggio, risultando in diverse prestazioni e possibili utilizzi. Un'ulteriore classificazione dei laser può essere effettuata in funzione della lunghezza d'onda della radiazione emessa che può essere compresa nella regione dei raggi X, degli UV, del visibile e dell'infrarosso. I laser possono anche essere classificati in base al regime di funzionamento, suddividendoli in dispositivi a *funzionamento continuo* o *funzionamento pulsato*. Nel caso di funzionamento pulsato viene effettuata un'ulteriore suddivisione sulla base della durata di ogni pulsazione distinguendo tra laser a microsecondi, nanosecondi, picosecondi o femtosecondi. Particolare importanza assume anche

l'ambiente in cui può operare il laser dal momento che esso può emettere radiazioni in atmosfera ambiente, inerte, controllata o in vuoto.

I laser trovano applicazione nel settore delle comunicazioni, militare, chimico, medico e soprattutto nella lavorazione dei materiali. La lavorazione dei materiali mediante laser include: taglio, foratura, saldatura, tempra superficiale, alligazione, rivestimento, piegatura, ablazione e pallinatura. Nella lavorazione laser, la luce del fascio incide sulla superficie del materiale, ma data la riflettività della maggior parte dei materiali, non tutta viene assorbita ma parte di essa viene riflessa. L'assorbimento della luce laser sulla superficie del materiale genera calore e non appena si ferma l'impulso o il fascio laser si sposta su un'altra area, il materiale viene interessato da un trasporto interno di calore [46]. Perciò, nel materiale, è possibile individuare una zona interessata da questo fenomeno di riscaldamento, chiamata *heating affected zone* (HAZ). Uno dei principali vantaggi dell'utilizzo del laser nella lavorazione dei materiali è la possibilità di controllare l'area in cui incide la radiazione, così come la velocità di erogazione dell'energia e la quantità di energia fornita.

In questo lavoro di tesi si ritiene opportuno approfondire esclusivamente il processo di ablazione mediante laser a femtosecondi poiché esso risulta di fondamentale importanza nella realizzazione di piste conduttive su nanocompositi a matrice polimerica.

4.1. Ablazione laser

Rispetto agli altri processi, l'ablazione mediante laser a femtosecondi si è rivelata una tecnica efficiente nel processare qualsiasi tipo di materiale con il minimo danneggiamento termico della superficie che circonda l'area di materiale rimosso. Con *ablazione laser* o *foto-decomposizione ablativa* si intende il processo di rimozione controllata e localizzata di materiale dalla superficie di un substrato indotto dalla luce laser. La rimozione di materiale avviene solo se si supera una certa soglia di intensità della luce. Affinché venga indotta ablazione è necessario che venga depositata un'elevata quantità di energia, mediante fascio laser, su un piccolo volume di materiale. Inoltre, a causa del trasporto di energia che si verifica nel substrato (soprattutto sotto forma di calore diffuso), si ha ablazione solo se l'energia viene depositata in tempi molto brevi. A tal proposito è necessario definire il concetto di *fluenza*. La fluenza è definita come l'integrale dell'intensità della luce sull'intera durata dell'impulso laser, ovvero come l'energia per impulso per unità di area ed è misurata in J/cm^2 .

Il principio fisico alla base del fenomeno di ablazione comprende l'assorbimento della luce laser sul substrato che causa l'eccitazione elettronica delle molecole (**Figura 4.2 a**) [47]. Sovente, l'ablazione nei polimeri viene descritta mediante *modelli fotochimici* o *fototermici*. Nei primi, l'eccitazione elettronica derivante dall'energia fotonica è causa diretta della rottura dei legami molecolari mentre nei modelli fototermici l'energia fotonica assorbita viene rilasciata nel polimero sotto forma di calore determinandone la degradazione termica e causando la rottura dei legami molecolari. Sia il modello fotochimico che quello fototermico, sono a loro volta suddivisi in modelli di superficie e modelli volumici. I modelli di superficie prendono in considerazione solo alcuni monolayers in superficie. Ne risulta che la velocità di spostamento dell'interfaccia tra la fase gassosa e quella condensata dipende esplicitamente dalla temperatura della superficie e dall'intensità del laser. Nei modelli volumici, invece, la profondità di ablazione dipende dal numero di impulsi laser. La necessità di distinguere le due tipologie di modelli di ablazione (fotochimici e fototermici) diventa evidente confrontando i prodotti generati da un laser CO₂ da quelli generati da un laser che emette in campo UV. Infatti, nel primo caso il laser emette nell'infrarosso perciò determina un'eccitazione di tipo vibrazionale, mentre nel secondo caso è di tipo elettronico [48]. Il laser utilizzato in questo

lavoro di tesi è un laser CO₂, di conseguenza l'energia incidente sul substrato viene trasmessa all'interno del materiale sotto forma di calore causando la rottura dei legami chimici del polimero mediante processi termici. In seguito alla decomposizione del substrato si genera un'onda di pressione che, oltre a causare uno spostamento di materiale nella zona interessata, porta alla rimozione dei prodotti di ablazione che possono rimanere in forma condensata o espandersi nell'atmosfera di processo (**Figura 4.2 b e c**).

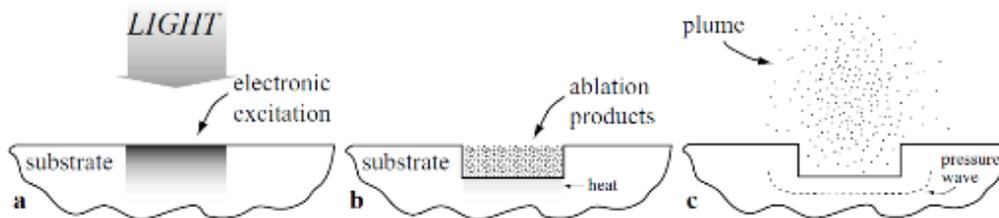


Figura 4.2 Schematizzazione del fenomeno di ablazione polimerica [47].

La curva sperimentale di ablazione (**Figura 4.3**), costruita diagrammando lo spessore rimosso per pulsazione (h) in funzione della fluenza, mostra l'esistenza di una *soglia di fluenza* (Φ_0) affinché si abbia ablazione e la dipendenza della velocità di ablazione dalla fluenza (all'aumentare della fluenza, aumenta la velocità di ablazione) [47].

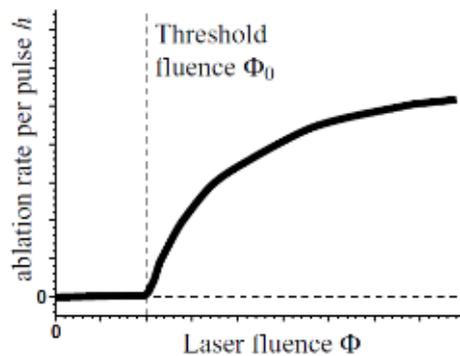


Figura 4.3 Curva sperimentale di ablazione [47].

Il valore della soglia di fluenza dipende significativamente dalla durata delle pulsazioni laser. Tramite pulsazioni più brevi, si ha un trasferimento di energia al substrato più rapido, rendendo più veloce l'asportazione di materiale. Ne consegue che su un determinato polimero, a parità di lunghezza d'onda della luce laser, la soglia di ablazione risulterà minore per un laser a femtosecondi che per un laser a nanosecondi [49]. Ad oggi, è stato appurato che esistono due regimi di ablazione. Per bassa intensità di radiazione e basso numero di pulsazioni (< 20-30 impulsi) si è in regime di *ablazione gentile*. In questo caso il meccanismo di espulsione di materiale in superficie avviene in seguito ad esplosioni di Coulomb. La rimozione di materiale (perlopiù ioni positivi) è ristretta solo ad alcuni nm a pulsazione e genera una superficie liscia con un danneggiamento termico trascurabile a basse velocità di ablazione. Adottando, invece, intensità alte si ha il riscaldamento del plasma generato dagli elettroni liberi e un trasferimento di energia al reticolo più rilevante. Il processo diventa essenzialmente di natura termica e coinvolge elevate velocità di ablazione e violente espulsioni di materiale (perlopiù atomi neutri) determinando un processo di *ablazione severa* [50].

Il processo ablativo, inoltre, causa nel polimero delle modificazioni chimico-fisiche in prossimità delle zone irradiate dal laser. L'interazione del laser con il materiale polimerico, infatti, oltre a causare la rottura dei legami chimici e l'asportazione di materiale, provoca un cambiamento della struttura polimerica introducendo difetti e irregolarità, motivo per cui, in seguito al trattamento laser, il polimero manifesta nuove proprietà chimico-fisiche. In seguito al riscaldamento locale, nella zona HAZ, possono verificarsi fenomeni di diffusione atomica o molecolare, di contaminazione chimica, riorganizzazione della struttura cristallina e trasformazioni di fase. Concludendo, l'ablazione è un processo che ha aperto la strada all'uso della tecnologia laser sui materiali polimerici. I meccanismi chimico-fisici alla base di questo processo non sono ancora del tutto chiari. La strada da percorrere è ancora lunga e l'ablazione polimerica necessita di tutta l'attenzione che merita da parte dei ricercatori.

CAPITOLO II. Materiali e metodi

5. Materiali utilizzati

Il presente lavoro di ricerca è dedicato al nanocomposito poli(stirene-*b*-etilene co butilene-*b*-stirene)/nanotubi di carbonio. Sia la matrice sia i nanotubi sono di tipo commerciale e le loro specifiche sono descritte nei paragrafi seguenti.

5.1. Poli(stirene-*b*-etilene co butilene-*b*-stirene), SEBS

La matrice usata, SEBS, è un copolimero a blocchi appartenente alla categoria degli elastomeri termoplastici. Tale copolimero è costituito da tre blocchi: polistirene (PS), copolimero etilene-butilene (EB), polistirene (PS). Dalla letteratura si apprende che la struttura tipica della catena di un copolimero a blocchi costituente un elastomero prevede due catene corte e rigide agli estremi, che nel caso in esame sono costituite da polistirene, e una lunga catena morbida tra di esse che, nel caso in esame, è rappresentata dal copolimero etilene-butilene. Quindi, il polistirene va a formare dei microdomini rigidi legati tra loro mediante la fase principale costituita dal blocco EB. Grazie alla loro elevata temperatura di transizione vetrosa che è prossima ai 100°C, questi microdomini agiscono da punti di cross-link, ovvero da nodi tra le catene polimeriche detti anche *entanglements*. Se la frazione in volume dei microdomini (Φ_m) è grande, il copolimero a blocchi presenta un elevato modulo elastico. Ne consegue che il modulo elastico di un copolimero a blocchi con microdomini sferici o cilindrici è più basso del modulo elastico di un copolimero costituito da microdomini in forma lamellare. Quando le catene polimeriche costituenti i microdomini rigidi sono legate tra di loro, i microdomini sono stabili e, sottoposti ad ampie deformazioni meccaniche, non sono interessati dallo scorrimento delle catene polimeriche, perciò un copolimero a blocchi con un elevato peso molecolare, sottoposto ad elevati sforzi, presenta una buona elasticità [51].

L'SEBS adoperato, è stato prodotto dalla KRAIBURG TPE sotto forma di granuli, con il nome commerciale di TC7LEZ-920. Le sue specifiche sono riportate in **Tabella 5.1**.

Tabella 5.1 Proprietà di SEBS TC7LEZ-920.

Proprietà	Valore	Unità di misura	Norma
Durezza	72	ShoreA	DIN ISO 7619-1
Densità	0.968	g/cm ³	DIN EN ISO 1183-1
Resistenza a trazione ⁱ	10.6	MPa	DIN 53504/ISO 37
Allungamento a rottura ⁱ	691	%	DIN 53504/ISO 37

ⁱ Diversamente dallo standard ISO 37, i provini S2 sono testati con velocità di avanzamento di 200 mm/min

5.2. Nanotubi di carbonio (CNTs)

I nanotubi di carbonio presenti nel nanocomposito oggetto del presente lavoro di tesi fanno parte della serie NC7000 fornita da NANOCYL. Sono nanotubi multi wall prodotti mediante deposizione chimica da fase vapore. Le loro caratteristiche sono descritte in **Tabella 5.2**.

Tabella 5.2 Specifiche dei nanotubi di carbonio NC7000.

Proprietà	Valore	Unità di misura	Metodo di misura
Diametro medio	9.5	nm	TEM
Lunghezza media	1.5	µm	TEM
Purezza	90	%	TGA
Presenza di ossidi metallici	10	%	TGA
Area superficiale	250-300	m ² /g	BET

5.3. Nanocompositi SEBS/CNTs

Al fine di realizzare i materiali compositi SEBS/CNTs sono stati utilizzati la matrice SEBS TC7LEZ-920 e i nanotubi di carbonio NC7000.

Per studiare il comportamento elettromeccanico dei campioni e l'effetto del trattamento laser su di essi, sono stati analizzati compositi a diverso contenuto di nanotubi: 3% in peso (SEBS-3.0), 4% in peso (SEBS-4.0), 5% in peso (SEBS-5.0), 6% in peso (SEBS-6.0) e 7% in peso (SEBS-7.0). Tutti i materiali sono stati preparati a partire da un masterbatch di SEBS TC7LEZ-920 contenente il 7% in peso di MWCNTs NC7000, realizzato da KRAIBURG TPE tramite miscelazione da fuso.

6. Metodi

6.1. Estrusione e stampaggio a iniezione

Le mescole a diverso contenuto di nanotubi sono state ottenute per diluizione del masterbatch con SEBS vergine tramite miscelazione a caldo mediante l'uso di un estrusore bivate Thermo Haake Eurolab 16 (16/25) mostrato in **Figura 6.1**. Prima di effettuare la miscelazione a caldo, si è eseguita la pesata dei corretti quantitativi e la mescolazione meccanica dei granuli di masterbatch e di SEBS vergine mediante un mescolatore meccanico da laboratorio Haake PolyLab QC. Onde evitare fenomeni di degradazione termica, il profilo di temperatura lungo la vite, la velocità di alimentazione e la velocità di rotazione della vite sono stati di volta in volta modulati a seconda della miscela da estrudere. All'uscita dell'estrusore bivate è stata posizionata una vasca di raffreddamento per il passaggio del materiale estruso ancora caldo e un pellettizzatore per la riduzione in granuli del materiale estruso. Dopodiché si è passati alla realizzazione dei campioni di nanocomposito mediante la tecnica di stampaggio ad iniezione. Il materiale è stato stampato sotto forma di barrette aventi dimensioni di 80x10x4 mm (per l'esecuzione dei test elettromeccanici) mediante pressa Babyplast 6/10P (**Figura 6.1**) e di placchette aventi dimensioni di 115x60x2 mm (per il processo di ottimizzazione dei parametri laser) mediante la pressa Sandretto serie micro 65.



Figura 6.1 A sinistra estrusore bivite Thermo Haake Eurolab 16 (16/25), a destra pressa Babyplast 6/10P.

6.2. Caratterizzazione elettrica

Le misure di resistenza elettrica superficiale statica dei campioni sono state effettuate mediante l'uso di un multimetro Keithley 2700E (**Figura 6.2**), avente fondo scala di 120 M Ω , con il metodo a due fili. La misura di resistenza superficiale statica è stata eseguita su tutti i campioni di nanocomposito a diverso contenuto di nanotubi, dal 3% in peso al 7% in peso e sui campioni con un contenuto in peso di nanotubi del 3% e del 4% trattati con il laser.



Figura 6.2 Multimetro Keithley 2700E.

Per rendere più stabile la lettura della resistenza elettrica superficiale dei campioni in forma di barrette, questi ultimi sono stati opportunamente preparati, come in **Figura 6.3**, inglobando dei fili elettrici nei loro strati superficiali, sfruttando il rammollimento del polimero mediante l'uso di una punta calda. Successivamente queste aree di contatto sono state coperte con uno strato di vernice di argento, realizzando così degli elettrodi tra i quali misurare il valore di resistenza elettrica. La vernice di Ag è stata applicata sulla superficie del campione mediante un pennellino. Tale vernice necessita di 10 minuti per asciugare e di 30 minuti per diventare conduttiva. Particolare attenzione è stata posta nel realizzare gli elettrodi tutti della stessa dimensione (1x1 cm), della stessa forma e situati alla stessa distanza (4 cm) su tutti i campioni come in **Figura 6.4**, al fine di ottenere misure stabili e riproducibili.

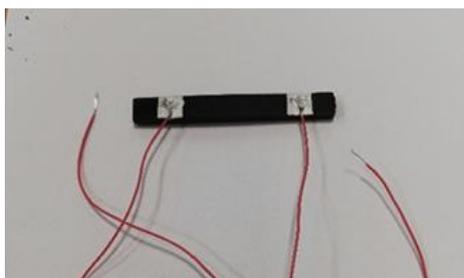


Figura 6.3 Provino opportunamente preparato per le misure di resistenza elettrica.



Figura 6.4 Schematizzazione della realizzazione degli elettrodi (aree grigie) su una barretta.

Per la misura della resistenza elettrica superficiale, il campione è stato collegato al multimetro mediante i fili elettrici, permettendo così la lettura sul display del valore di resistenza.

Misure di resistenza statica sono state effettuate anche sulle placchette di composito contenenti il 3% e il 4% in peso di nanotubi e trattate con il laser, al fine di ottimizzare i parametri per la funzionalizzazione del materiale. Prima della misura della resistenza elettrica, la superficie di ogni provino è stata pulita inizialmente mediante aspirazione canalizzata e poi per mezzo di un getto di aria compressa al fine di eliminare qualsiasi residuo carbonioso debolmente adeso alla superficie, derivante dall'esposizione del materiale al fascio laser, che avrebbe potuto falsare la risposta elettrica. Prima della pulizia, i campioni si sono presentati come mostrato in **Figura 6.5**.

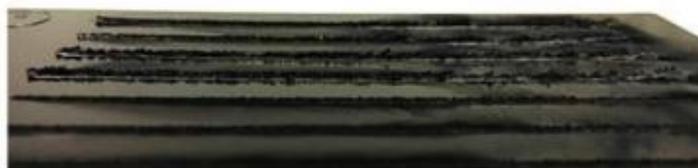


Figura 6.5 Immagine reale della superficie di un campione trattato mediante laser scribing, prima della pulizia. Si osservi la presenza di residuo carbonioso in prossimità delle tracce.

Per valutare se il processo di pulizia della superficie dei campioni fosse o meno necessario, a monte di tutto il processo di misura della resistenza, si è deciso di misurare la resistenza elettrica superficiale per tre trattamenti laser differenti eseguiti su un campione di SEBS caricato con un quantitativo di nanotubi di carbonio pari al 3% in peso. I trattamenti sono stati scelti in modo da risultare rispettivamente in un effetto di ablazione poco intenso (trattamento 1), mediamente intenso (trattamento 2) e molto intenso (trattamento 3). In **Tabella 6.1** sono elencati i valori di resistenza misurati lungo la traccia (R_t) e tra tracce adiacenti (R_i) prima e dopo la pulizia della superficie del campione.

Tabella 6.1 Valori di resistenza elettrica per tre trattamenti diversi, misurati sulla superficie del campione prima e dopo la pulizia.

Trattamento laser	R_t (k Ω /cm)		R_i (k Ω /cm)	
	PRIMA	DOPO	PRIMA	DOPO
1	15.65	57.66	FS	FS
2	1.16	2.71	3200	3900
3	0.15	0.21	0.69	0.78

Dai valori riportati in tabella, emerge in modo chiaro che, prima della pulizia, il campione ha mostrato avere resistenze più basse. Tale effetto è dovuto ai residui carboniosi presenti sulla superficie in seguito all'ablazione, che facilitano e promuovono la conduzione del materiale. In seguito al processo di pulizia, grazie alla rimozione dei residui carboniosi debolmente adesivi, si è osservato un aumento sia del valore di resistenza lungo la traccia che del valore di resistenza intertraccia.

Nel caso delle placchette trattate al laser, la misura della resistenza elettrica superficiale è stata effettuata puntando gli elettrodi del multimetro direttamente sulle estremità della traccia realizzata sul campione. Al fine di rendere stabile il valore di resistenza misurato, in corrispondenza delle estremità delle tracce laser, sono stati realizzati degli elettrodi depositando un puntino di vernice di argento come mostrato in **Figura 6.6**.



Figura 6.6 Elettrodi realizzati sulle tracce laser al fine di misurare la resistenza elettrica.

La misura della resistenza elettrica lungo le tracce laser e tra tracce adiacenti ha permesso di analizzare l'influenza dei diversi parametri laser sulla risposta elettrica del materiale fornendo gli strumenti per l'ottimizzazione degli stessi. In tal modo si è minimizzato il valore di resistenza lungo le tracce e si è ottenuto un valore di resistenza tra le tracce che rendesse possibile la realizzazione di un circuito elettrico per il trasporto di segnale (evitando cortocircuiti).

6.3. Caratterizzazione elettromeccanica

Al fine di studiare il comportamento elettromeccanico dei nanocompositi oggetto di questo lavoro di tesi ci si è serviti di un layout sperimentale opportunamente realizzato. Tale sistema è costituito da un dinamometro Instron 5544, un potenziometro, un multimetro digitale e un sistema di acquisizione dedicato operante in ambiente Labview. Il dinamometro (**Figura 6.7**) è dotato di una cella di carico che copre un range da 0 a 2000 N e di un sistema di afferraggi che permette l'esecuzione della prova in diverse configurazioni (trazione, compressione, flessione). Il sistema può essere gestito sia manualmente, tramite una piccola plancia, sia attraverso un software denominato "Bluehill" che permette di acquisire in tempo reale tutte le variabili che interessano la prova (quali carico, spostamento, sforzo, deformazione etc.) e permette la realizzazione di vari metodi di prova. Il dinamometro è stato equipaggiato con un potenziometro (**Figura 6.8**) connesso al sistema di acquisizione tramite una scheda di acquisizione cDAQ 9178 dotata di moduli per la conversione analogico-digitale.



Figura 6.7 Dinamometro Instron 5544.



Figura 6.8 Potenzimetro.

Per misurare la variazione di resistenza elettrica superficiale del campione in ogni istante e associarne la variazione con la sollecitazione meccanica, al sistema di acquisizione dati, operante in ambiente Labview, è stato collegato un multimetro digitale esterno Keithley 2700E (Figura 6.9).



Figura 6.9 Multimetro Keithley 2700E.

Il sistema di acquisizione dati, operante in ambiente Labview, consente di misurare simultaneamente e di correlare lo spostamento della traversa del dinamometro con la resistenza

elettrica superficiale del campione sottoposto alla prova. In **Figura 6.10** è riportato uno schema del layout sperimentale.

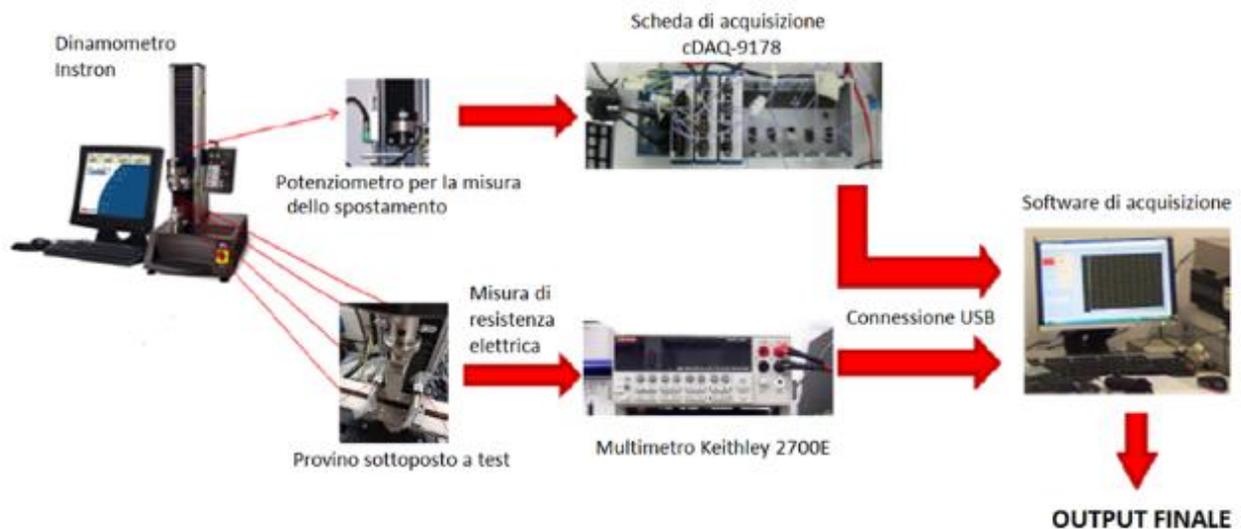


Figura 6.10 Layout sperimentale.

Per la caratterizzazione elettromeccanica sono stati utilizzati dei provini aventi la forma di barrette, su cui sono stati inglobati dei cavi elettrici e realizzati degli elettrodi come descritto nel paragrafo riguardante la caratterizzazione elettrica. Al fine di caratterizzare il comportamento piezoresistivo delle barrette di materiale trattate con il laser, la preparazione dei campioni è stata effettuata nello stesso modo in cui è stata eseguita per i campioni non tracciati, con l'ulteriore accorgimento di creare continuità conduttiva tra la traccia laser e l'elettrodo, inglobando parte dei cavi elettrici anche in prossimità dell'estremità delle tracce come in **Figura 6.11**.

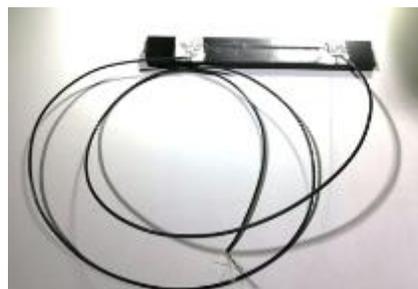


Figura 6.11 Provino funzionalizzato con il laser, opportunamente preparato per la caratterizzazione elettromeccanica.

I provini sono stati posizionati sul dinamometro e collegati ai coccodrilli del multimetro mediante i cavi elettrici. Questo tipo di caratterizzazione è stata eseguita per tutte le tipologie di campioni (al variare del contenuto di nanotubi) prima del trattamento laser e per campioni contenenti il 3% e il 4% in peso di nanotubi dopo il trattamento laser. Sono state eseguite sia prove a rottura che prove cicliche.

La caratterizzazione elettromeccanica è servita a studiare il comportamento piezoresistivo dei campioni prima del trattamento laser, ma, soprattutto, a studiare il comportamento dei campioni laserati permettendo, in particolar modo, di apprezzare l'efficacia del processo di funzionalizzazione sui campioni contenenti il 3% e il 4% in peso di nanocarica.

6.4. Laser CO₂

La funzionalizzazione dei nanocompositi, mediante la tecnica di laser scribing, volta ad ottenere delle piste elettricamente conduttive sulla superficie dei campioni è stata eseguita tramite l'utilizzo di un laser a CO₂ modello Towermark XL prodotto dall'azienda LASIT S.p.a. (**Figura 6.12**).

Il laser emette radiazioni di lunghezza d'onda pari a 10600 nm collocate, quindi, nel medio infrarosso. L'emissione della radiazione avviene con un'erogazione di potenza massima pari a 100 W, in regime pulsato. La modalità di eccitazione del materiale attivo è a radio frequenza, con generatore integrato nel tubo laser. Prima di ogni sessione di trattamento, onde evitare che eventuali residui di materiale derivanti da lavorazioni precedenti andassero ad inibire l'efficacia del laser, la lente focale è stata accuratamente pulita con un panno imbevuto di acetone.



Figura 6.12 Immagine del laser CO₂ modello Towermark XL.

Tutti i trattamenti laser sono stati condotti in un'atmosfera inerte di azoto al fine di determinare unicamente una pirolisi indotta dall'azione fototermica della radiazione ed evitare fenomeni di combustione del materiale. In **Figura 6.13** è mostrata la configurazione tipica del set-up sperimentale adottata in questo lavoro di tesi. Il campione è disposto su un supporto metallico e fermato ad esso con del nastro adesivo per assicurarne l'adesione al supporto e, quindi, la planarità. I braccetti insufflano azoto durante la lavorazione, mentre, il bocchettone più grande è adibito all'aspirazione dei fumi e dei residui prodotti durante l'ablazione dei campioni.

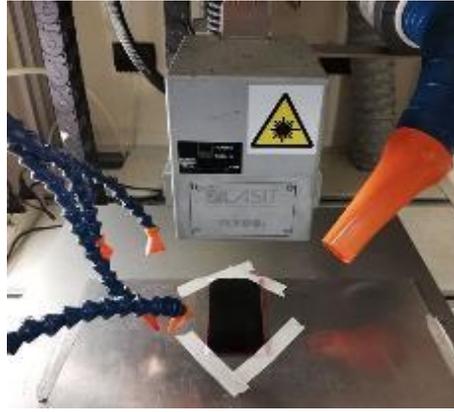


Figura 6.13 Interno apparecchiatura laser, set-up sperimentale.

Un software denominato *Flycad* gestisce la comunicazione tra l'operatore e la macchina. All'interno del software è possibile disegnare il percorso che il fascio dovrà tracciare sul campione. Le modalità con cui il laser interagisce con il campione possono essere variate regolando i parametri di input gestiti dal controllo macchina. Nello specifico è possibile variare i parametri di velocità (v), frequenza (F), potenza (P), numero di ripetizioni (N) e defocalizzazione (D). La velocità è espressa in mm/s e rappresenta la velocità con cui il laser incide sul materiale. La frequenza, misurata in kHz, indica il numero di pulsazioni laser al secondo. Il valore di potenza impostato è espresso in funzione percentuale rispetto alla potenza massima del laser ed è necessario tener presente che la potenza emessa dipende dalle condizioni di pulizia della lente focale e dall'efficienza della sorgente luminosa che decade nel tempo. Pertanto, periodicamente si effettua la costruzione della curva di correlazione (**Figura 6.14**) tra la potenza impostata e quella effettivamente erogata dal dispositivo, quantificata da un misuratore di potenza a due diversi valori di frequenza (5 kHz e 15 kHz).

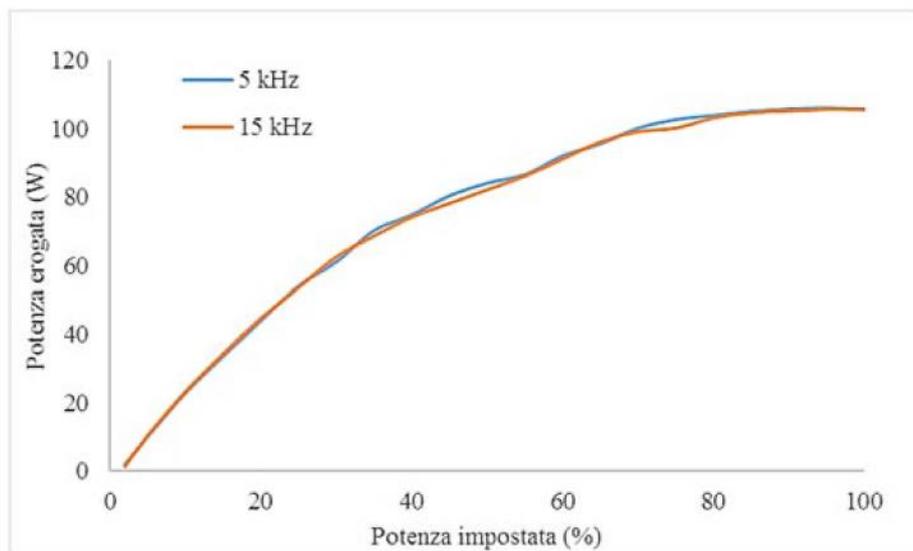


Figura 6.14 Curva di correlazione tra potenza impostata e potenza realmente erogata dal fascio laser.

Il numero di ripetizioni, invece, denota quante volte il laser ripete uno stesso trattamento e infine, la defocalizzazione rappresenta la distanza in altezza dal punto di messa a fuoco del campione.

6.5. Microscopia elettronica a scansione

Al fine di verificare la distribuzione dei nanotubi è stata analizzata la microstruttura dei nanocompositi SEBS/CNT contenenti il 7% e il 3% w.t. di nanotubi, a titolo esemplificativo. Si è scelto di analizzare questi due campioni dal momento che si è partiti da un masterbatch di SEBS contenente il 7% in peso di nanotubi procedendo con la diluizione della miscela fino ad ottenere dei granuli contenenti una quantità minima di nanotubi pari al 3% in peso. Pertanto, se la distribuzione dei nanotubi risultasse omogenea nei suddetti nanocompositi lo sarebbe anche in tutti i nanocompositi prodotti per il presente lavoro di tesi.

Inoltre, si è condotta un'analisi della microstruttura dei campioni funzionalizzati mediante laser. A titolo esemplificativo, l'analisi è stata effettuata solo su campioni di SEBS-3.0 trattati con diversi parametri. Entrambe le analisi sono state eseguite mediante l'utilizzo di un FESEM (Field Emission SEM) Zeiss MERLIN (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany). Prima della prova, i provini sono stati immersi in azoto liquido e fratturati fragilmente. Successivamente sono stati puliti in etanolo sottoposto ad ultrasuoni e metallizzati con platino su tutte le superfici esposte.

6.6. Profilometria

Sono state effettuate analisi al Profilometro confocale Leica DCM81 di tracce laser sui campioni SEBS-3.0 e SEBS-4.0, al fine di valutare la morfologia tridimensionale delle tracce laser. L'analisi è stata effettuata in prossimità della zona del campione indicata in rosso in **Figura 6.15**, appartenente ai trattamenti laser risultati idonei rispettivamente per il nanocomposito SEBS-3.0 e per il nanocomposito SEBS-4.0, per un numero complessivo di 2 immagini per traccia. Per ogni zona si è, quindi, ottenuto il profilo della traccia e un'immagine 3D che mostra la morfologia dell'area ispezionata.



Figura 6.15 Area del campione trattato, sottoposta all'analisi di profilometria.

CAPITOLO III. Risultati sperimentali

7. Preparazione dei nanocompositi SEBS/CNT

Il lavoro sperimentale è iniziato con la preparazione dei materiali compositi partendo dalla diluizione di un masterbatch contenente il 7% w.t. di nanotubi in una matrice polimerica di SEBS vergine secondo il metodo spiegato nel paragrafo 6.1. In **Tabella 7.1** è presentato l'elenco dei materiali preparati, per ciascuno vi è indicato il contenuto di nanotubi presente nella matrice e il nome con il quale ci si riferirà al rispettivo materiale nel corso del presente lavoro di tesi.

Tabella 7.1 Nanocompositi preparati e rispettiva sigla.

CONTENUTO DI NANOTUBI IN MATRICE (% w.t.)	NOME
3	SEBS-3.0
4	SEBS-4.0
5	SEBS-5.0
6	SEBS-6.0
7	SEBS-7.0

I parametri di estrusione sono stati modulati di volta in volta secondo la specifica mescola. All'aumentare del contenuto di nanotubi aumenta la viscosità del fuso e ciò ha comportato la rimodulazione delle temperature lungo il profilo vite, con l'accortezza di evitare fenomeni di degradazione termica della mescola. In **Tabella 7.2** si riportano le temperature lungo il profilo vite per i differenti nanocompositi, i numeri da 2 a 10 identificano le zone dell'estrusore che, progressivamente, a partire dalla tramoggia di alimentazione si avvicinano alla testa dell'estrusore (*die*), zona di uscita del fuso polimerico.

Tabella 7.2 Profilo di temperatura lungo la vite dell'estrusore.

T (°C)	Die	10	9	8	7	6	5	4	3	2
3% CNT	215	215	225	225	230	230	230	230	220	220
4% CNT	215	215	225	225	230	230	230	230	220	220
5% CNT	215	215	225	225	230	230	230	230	220	220
6% CNT	225	225	235	235	240	240	240	240	235	230
7% CNT	225	225	235	235	240	240	240	240	235	230

I granuli ottenuti dal processo di estrusione sono stati impiegati nella produzione di campioni in forma di barrette di dimensioni 80x10x4 mm per le prove elettromeccaniche e di placchette di dimensioni 115x60x2 mm per le prove laser (**Figura 7.1**), mediante il processo di stampaggio ad iniezione.



Figura 7.1 Immagine reale di un campione in forma di barretta (a sinistra) e di uno in forma di placchetta (a destra).

Nelle tabelle seguenti si riportano i principali parametri di stampaggio adottati per ottenere i provini in forma di barrette mediante pressa BabyPlast (**Tabella 7.3**) e placchette (**Tabella 7.4**) mediante pressa Sandretto serie micro 65, ottimizzati in funzione della viscosità del fuso polimerico da iniettare, al fine di ottenere un adeguato riempimento dello stampo da parte del polimero fuso.

Tabella 7.3 Parametri di stampaggio dei provini in forma di barrette.

Pressa Babyplast	P iniezione (bar)	Tempo iniezione (s)	Plastificatore (°C)	Camera (°C)	Ugello (°C)	Stampo (°C)
3% CNT	120	5.6	240	245	250	70
4% CNT	120	5.6	240	245	250	70
5% CNT	120	5.6	240	245	250	70
6% CNT	120	5.6	250	250	250	70
7% CNT	120	5.6	250	250	250	70

Tabella 7.4 Parametri di stampaggio provini in forma di placchette.

Pressa Sandretto	P iniezione (bar)	Tempo iniezione (s)	Profilo di T lungo la vite di plastificazione (°C)	Ugello (°C)	Stampo (°C)
3% CNT	240	2	220/230/240	250	60
4% CNT	240	2	220/230/240	250	60
5% CNT	240	2	220/230/240	250	60
6% CNT	240	2	220/230/240	250	60
7% CNT	240	2	220/230/240	250	60

8. Caratterizzazione elettrica

Il primo passo per la caratterizzazione del comportamento piezoresistivo di questi materiali è stato quello di misurarne la resistenza elettrica superficiale. La misura è stata effettuata su

provini in forma di barrette secondo il metodo descritto nel paragrafo 6.2, su tre campioni per ogni classe di nanocomposito caratterizzato da una data percentuale di CNTs contenuti. In **Tabella 8.1** sono riportati i valori medi delle resistenze misurate per ogni classe di campioni. Le misure di resistenza hanno evidenziato che campioni diversi, contenenti la stessa percentuale di nanotubi, presentano valori diversi di resistenza elettrica superficiale. Ciò è probabilmente dovuto ad una diversa distribuzione del filler nella matrice ed è spiegabile considerando l'*effetto pelle* che si manifesta sulla superficie dei campioni in seguito al processo di stampaggio ad iniezione. Infatti, durante lo stampaggio, soprattutto in fase di raffreddamento del provino, i nanotubi tendono a allontanarsi dalla superficie, che inizia a raffreddarsi per prima a contatto con le pareti dello stampo (riscaldato, ma comunque ad una temperatura inferiore a quella del materiale fuso), andando verso il cuore del campione ancora caldo. Il flusso, che fa sì che i nanotubi si spostano verso il cuore del materiale, è sensibilmente diverso da campione a campione, risultando così in una diversa distribuzione di nanotubi tra provini appartenenti alla stessa classe di nanocomposito.

Tabella 8.1 Valori medi di resistenza elettrica superficiale misurati sui campioni a percentuali di nanotubi diverse.

ID campione	R_0 (k Ω /cm)
SEBS-3.0	3400
SEBS-4.0	86.5
SEBS-5.0	3.25
SEBS-6.0	0.37
SEBS-7.0	0.12

Nel grafico in **Figura 8.1** è mostrata la dispersione dei valori di resistenza misurati, in scala logaritmica, che è confrontata con il valore medio.

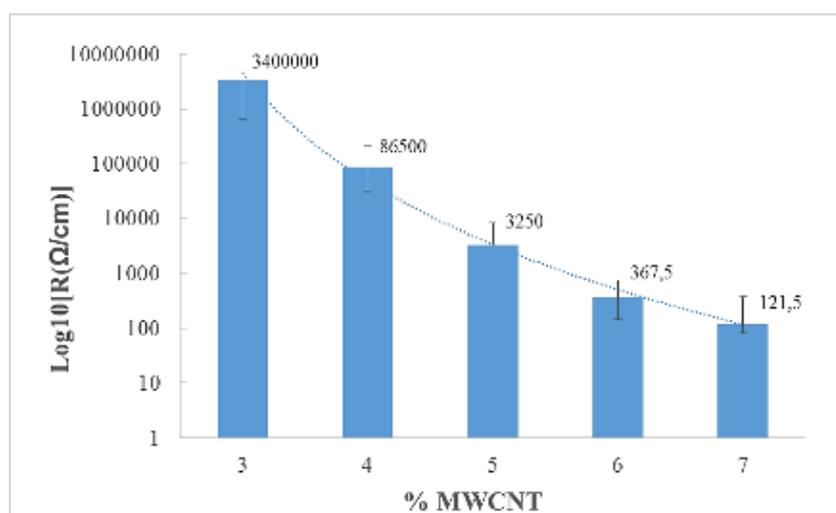


Figura 8.1 Dispersione dei valori di resistenza elettrica superficiale misurata sui nanocompositi aventi un diverso contenuto di carica.

Come si può notare dal grafico alcuni campioni, appartenenti a due classi caratterizzate da un diverso contenuto di filler, presentano dei valori di resistenza elettrica superficiale dello stesso ordine di grandezza, fenomeno anch'esso riconducibile al suddetto effetto pelle.

Nel grafico rappresentato in **Figura 8.2**, invece, è riportata la curva di percolazione costruita correlando i valori medi di resistenza elettrica superficiale misurata con il relativo contenuto di nanotubi caratterizzante i diversi campioni esaminati.

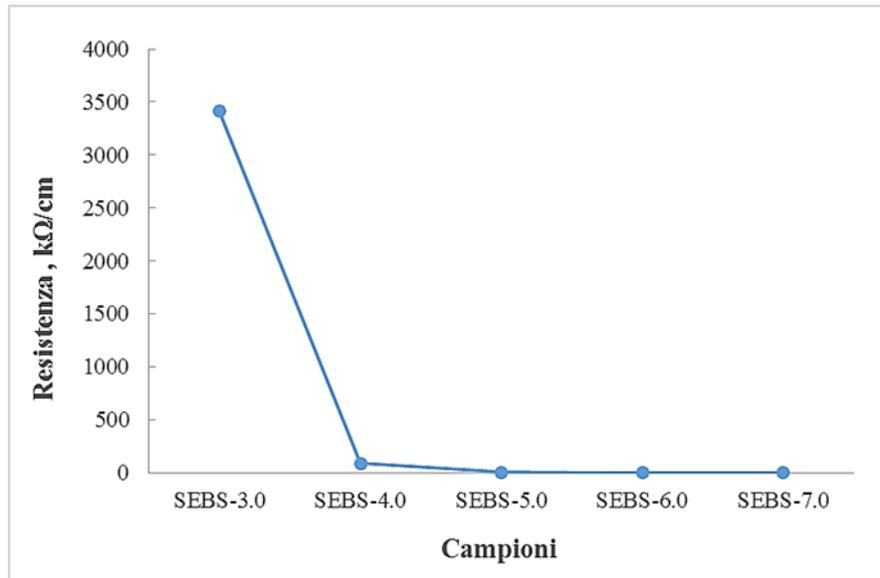


Figura 8.2 Valori di resistenza elettrica superficiale misurati su campioni di SEBS contenenti diversa percentuale di CNTs e relativa curva di percolazione del materiale composito.

Per il nanocomposito SEBS-5.0 la resistenza superficiale misurata è risultata essere di pochi kΩ, pertanto i campioni caratterizzati da un contenuto di nanotubi pari o maggiore al 5% in peso possono essere considerati conduttivi. Inoltre, dalla curva di percolazione, si evince che la soglia di percolazione di questi nanocompositi si colloca tra il 3%-4% w.t. di contenuto di CNTs, in prossimità del punto di flesso della curva.

9. Caratterizzazione elettromeccanica dei campioni condotta prima del trattamento laser

Al fine di valutare il comportamento piezoresistivo dei materiali compositi in esame, per verificarne la possibilità di applicazione come sensori piezoresistivi, si sono eseguite delle prove elettromeccaniche in modalità di flessione a tre punti. Si è provveduto, quindi, a misurare la resistenza elettrica superficiale e relativa variazione percentuale in funzione dello spostamento subito dal provino sottoposto alla prova di flessione. Le prove sono state effettuate su provini in forma di barretta, non ancora trattati mediante laser scribing, come descritto nel paragrafo 6.3.

9.1. Prove a velocità costante

In un primo momento, si sono effettuate prove a velocità costante sui nanocompositi a vario contenuto di nanotubi, dal 3% al 7% in peso. Le prove sono state condotte adottando una

velocità di spostamento della traversa pari a 10 mm/min. Questo tipo di caratterizzazione è stata effettuata al fine di definire il valore di spostamento della traversa del dinamometro da impostare come spostamento massimo nelle prove di caratterizzazione successiva. Di seguito, sono riportati i risultati conseguiti dalle prove dal punto di vista meccanico ed elettrico, per ogni nanocomposito testato.

9.1.1. SEBS-3.0

Dalla curva carico-corsa rappresentata in **Figura 9.1** si può osservare che il carico massimo raggiunto dal campione di SEBS-3.0 è stato di circa 1.8 N.

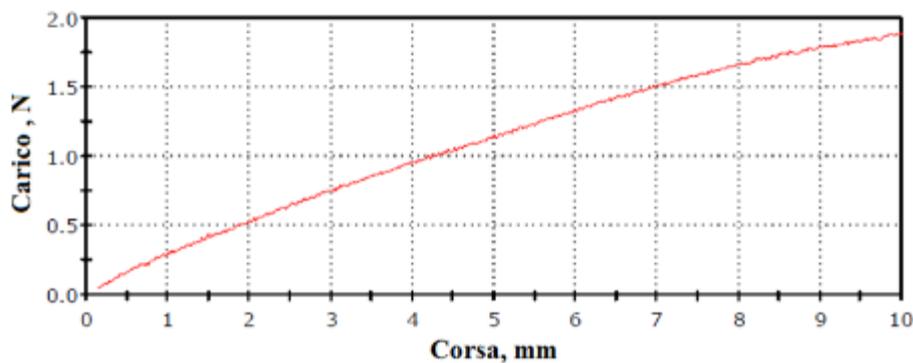


Figura 9.1 Comportamento meccanico di un campione di SEBS-3.0

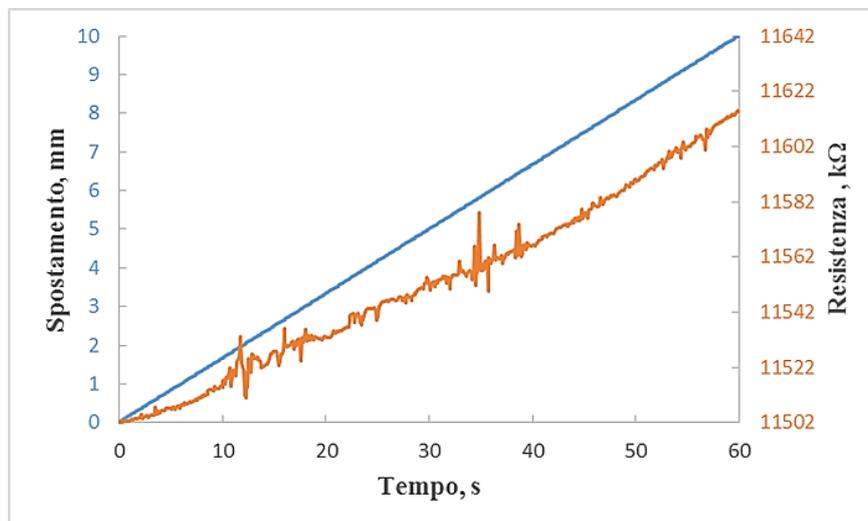


Figura 9.2 Grafico spostamento-tempo-resistenza di un campione di SEBS-3.0.

Il campione contenente il 3% di CNTs ha mostrato un segnare lineare ma molto rumoroso, coprendo valori di resistenza superficiale compresi tra 11.502 MΩ and 11.642 MΩ al crescere dello spostamento (**Figura 9.2**). La variazione percentuale di resistenza, invece, ha raggiunto valore massimo dell'1% e il campione non ha rivelato una buona risposta piezoresistiva, come si evince dal grafico riportato in **Figura 9.3**.

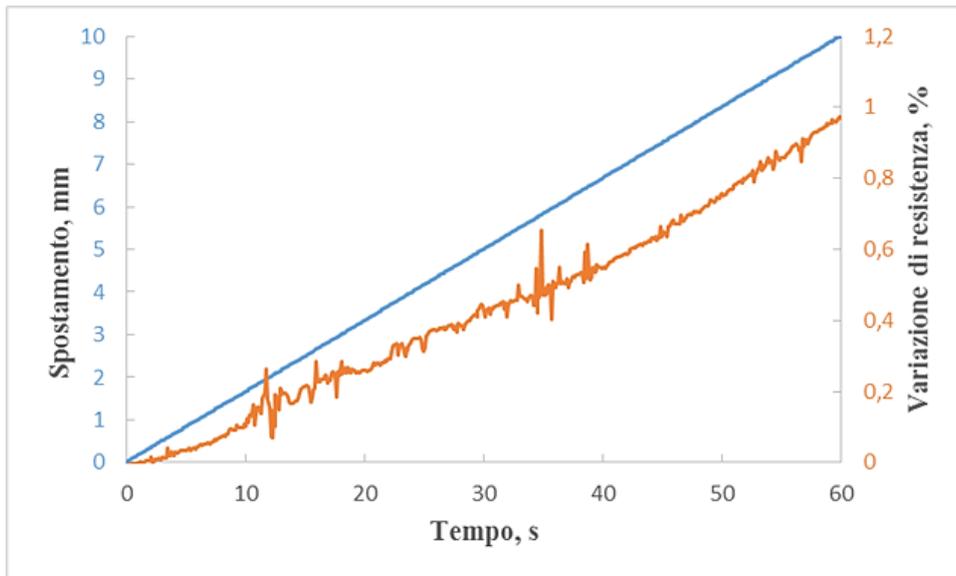


Figura 9.3 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza di un campione di SEBS-3.0.

9.1.2. SEBS-4.0

Il carico massimo raggiunto dal campione di SEBS-4.0 è stato di circa 1.7 N (**Figura 9.4**).

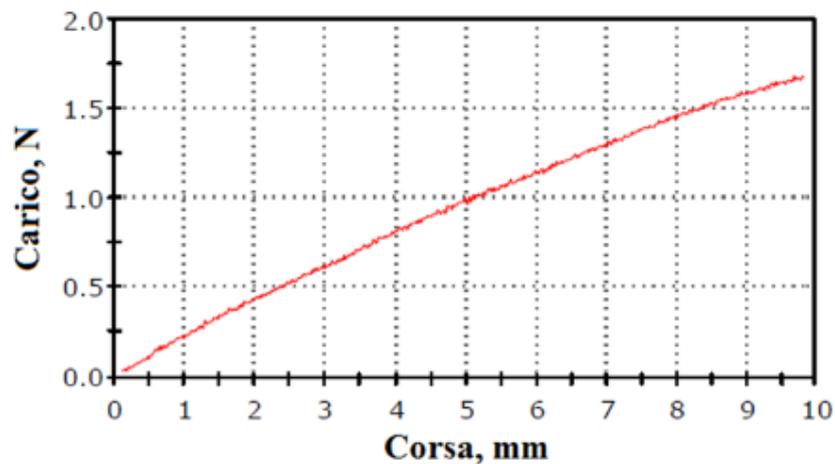


Figura 9.4 Comportamento meccanico di un campione di SEBS-4.0.

Il campione ha mostrato un segnale instabile e rumoroso oltre ad un comportamento non lineare come mostrato in **Figura 9.5**. L'intervallo di variazione dei valori di resistenza di questo campione è dello 0.27%, risultando in una scarsa risposta piezoresistiva (**Figura 9.6**).

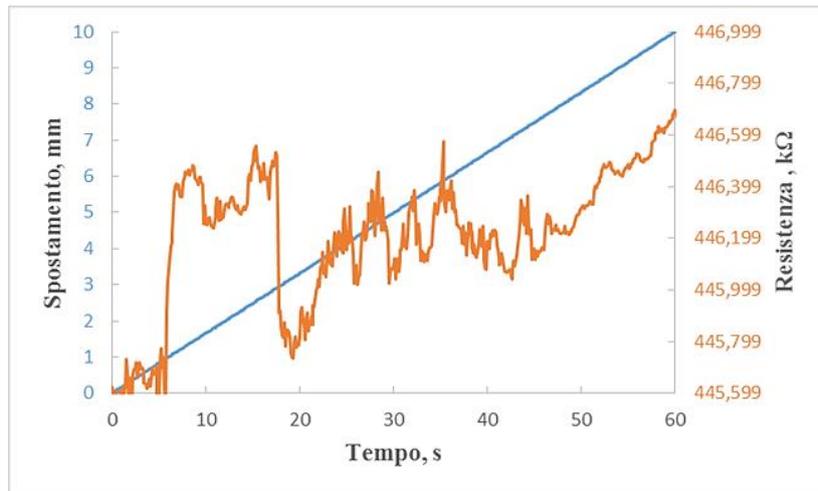


Figura 9.5 Grafico spostamento-tempo-resistenza del nanocomposito SEBS-4.0.

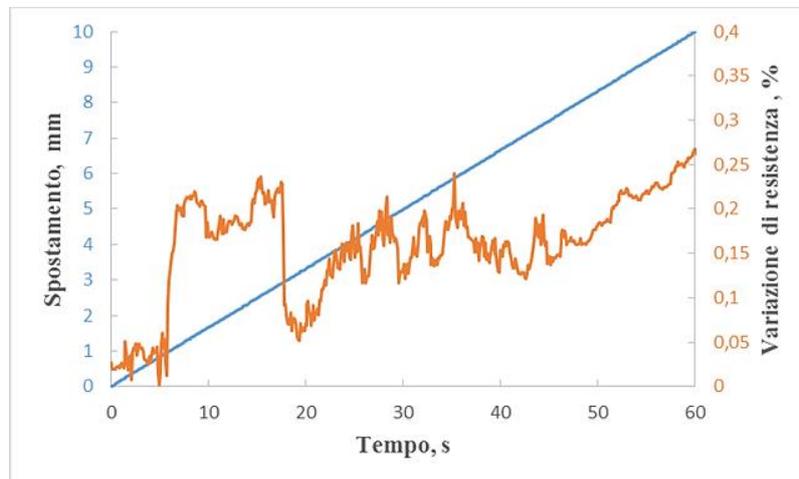


Figura 9.6 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza del campione SEBS-4.0.

9.1.3. SEBS-5.0

Il campione di SEBS-5.0 ha raggiunto un carico massimo di circa 1.9 N, come mostrato nel grafico riportato in Figura 9.7.

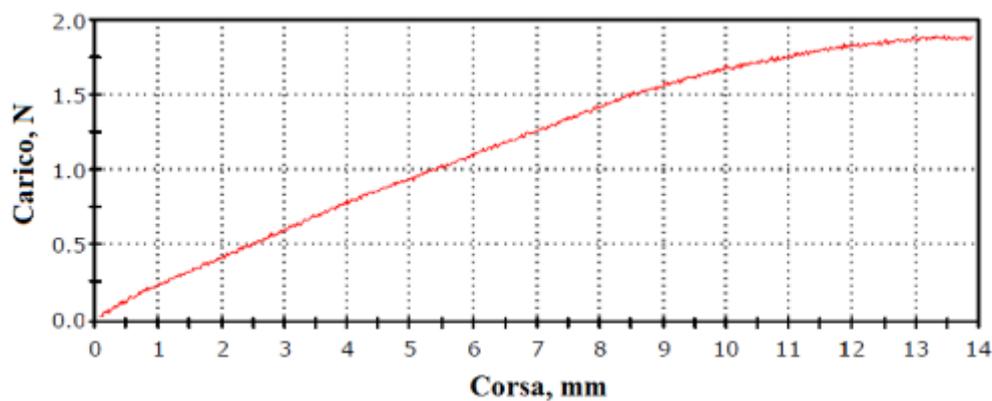


Figura 9.7 Comportamento meccanico del campione SEBS-5.0.

Introducendo nel nanocomposito una percentuale di CNTs pari al 5% in peso, il segnale di resistenza elettrica ha perso di rumorosità e si è rivelato perlopiù lineare come rappresentato nel grafico in **Figura 9.8**. La resistenza elettrica ha subito una variazione lineare con lo spostamento in un range compreso tra lo 0% e l'1.2%. Pertanto, il campione ha esibito una buona risposta piezoresistiva, come si evince dal grafico in **Figura 9.9**.

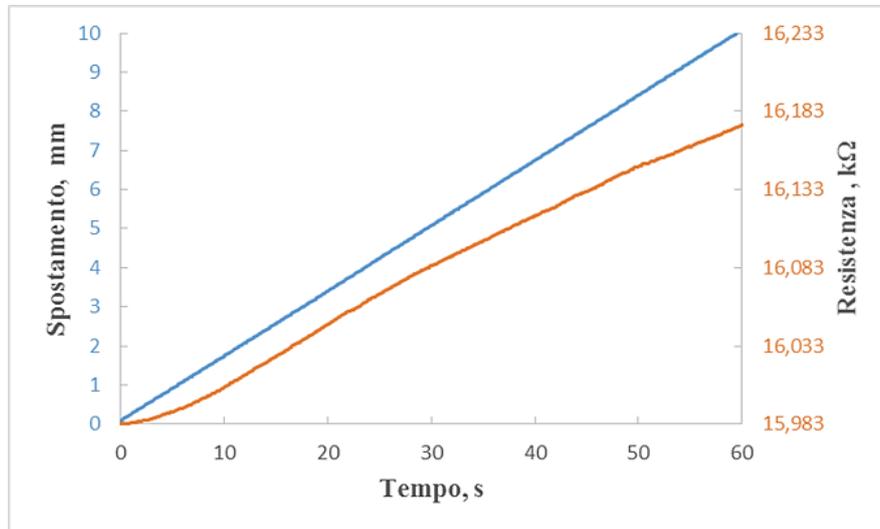


Figura 9.8 Grafico spostamento-tempo-resistenza di un campione di SEBS-5.0.

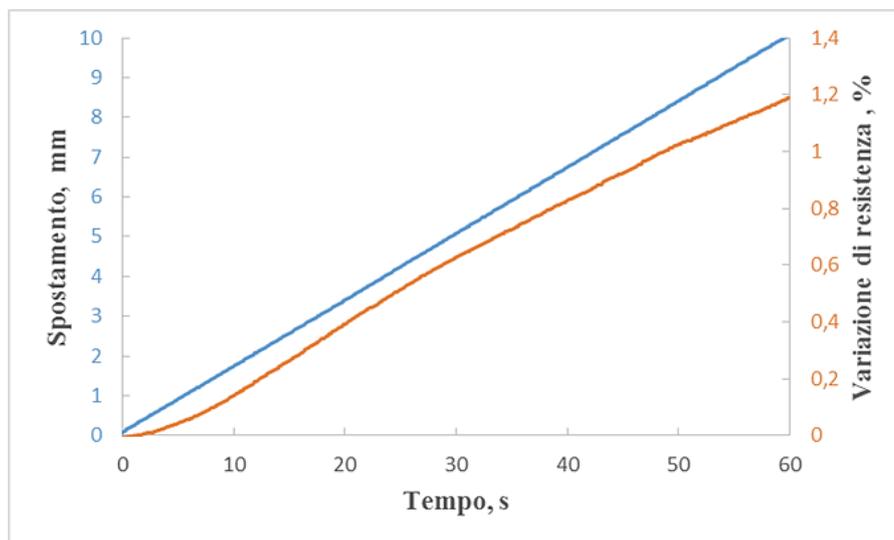


Figura 9.9 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza del campione SEBS-5.0.

9.1.4. SEBS-6.0

Il campione di SEBS-6.0 ha raggiunto un carico massimo di 2 N, come mostrato in **Figura 9.10**. Inoltre, esso ha mostrato un segnale di resistenza elettrica stabile, non rumoroso e con un andamento quasi lineare (**Figura 9.11**). La resistenza elettrica ha raggiunto valori compresi tra 1.362 KΩ e 1.378 KΩ.

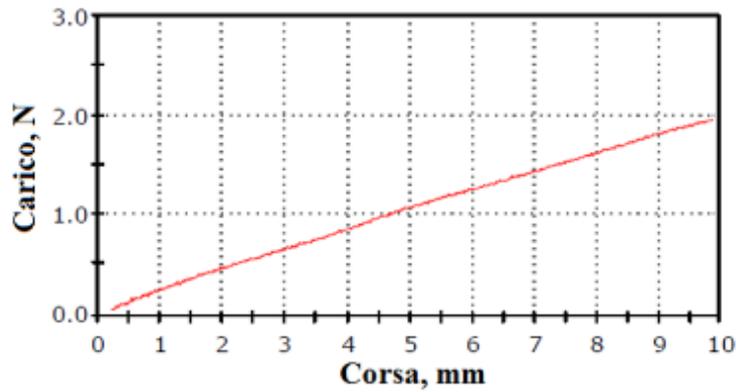


Figura 9.10 Comportamento meccanico di un campione di SEBS-6.0.

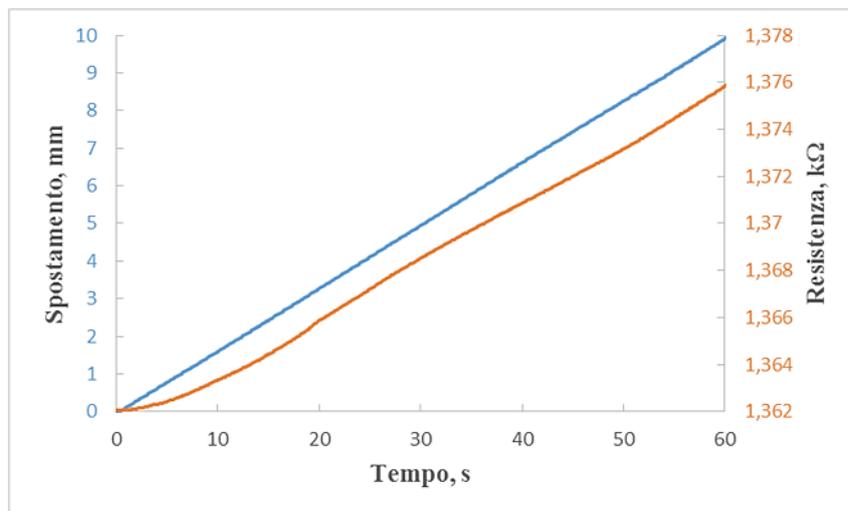


Figura 9.11 Grafico spostamento-tempo-resistenza del campione SEBS-6.0.

Il campione ha raggiunto, inoltre, una variazione di resistenza pari all'1 %, rivelando un buon comportamento piezoresistivo (Figura 9.12).

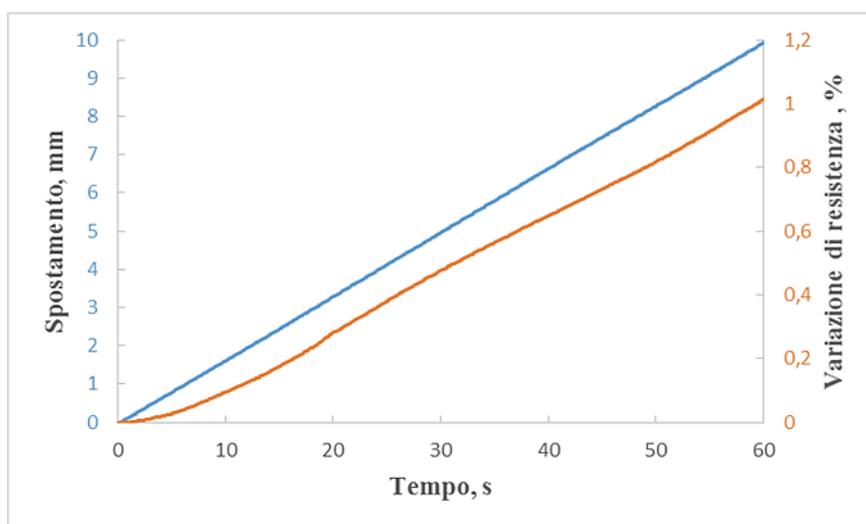


Figura 9.12 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza del campione di SEBS-6.0.

9.1.5. SEBS-7.0

Il carico massimo raggiunto dal campione di SEBS-7.0 è stato di poco più di 2 N (**Figura 9.13**).

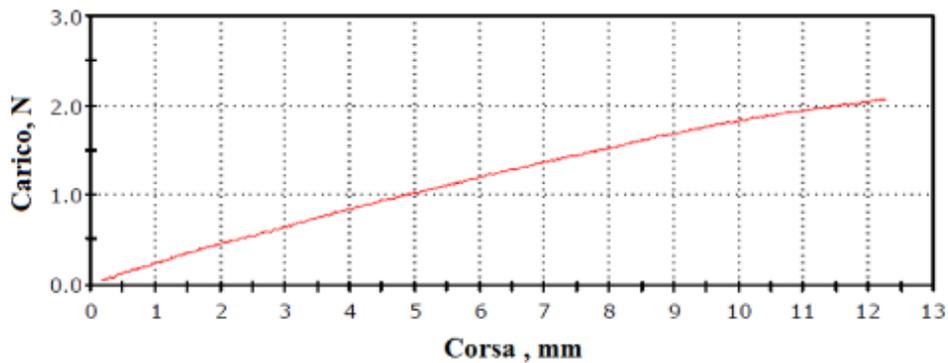


Figura 9.13 Comportamento meccanico di un campione di SEBS-7.0.

Tale campione ha mostrato un segnale perlopiù rumoroso. La resistenza ha un andamento lineare fino ad uno spostamento pari a 4 mm ma, al di sopra di questo valore, si è ottenuta una deviazione dalla linearità (**Figura 9.14**).

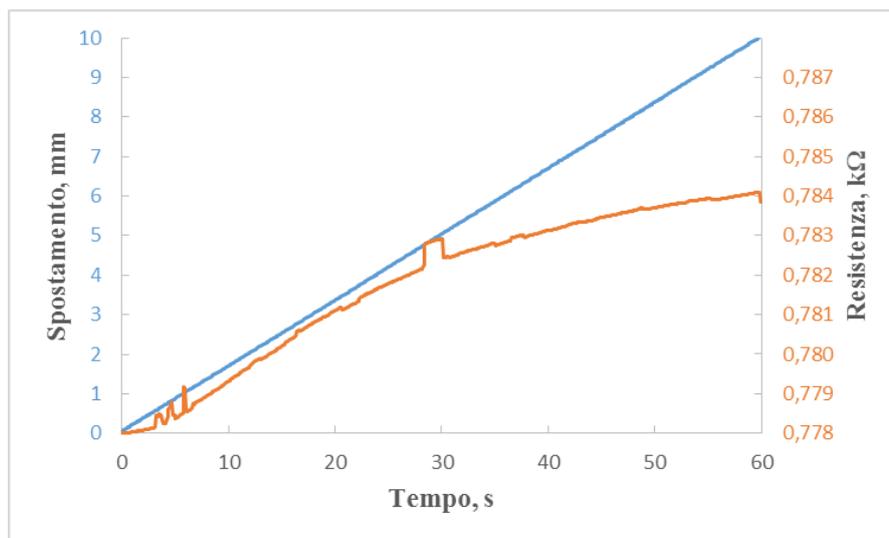


Figura 9.14 Grafico spostamento-tempo-resistenza del campione SEBS-7.0.

La variazione di resistenza del campione ha raggiunto un valore massimo dello 0.8% come mostrato in **Figura 9.15**, pertanto, il nanocomposito ha rivelato un comportamento piezoresistivo scarso.

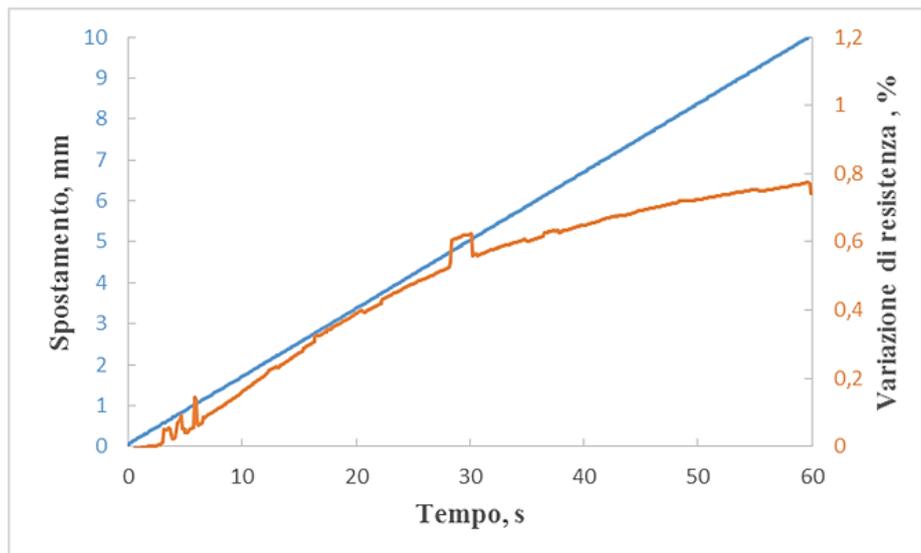


Figura 9.15 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza del campione SEBS-7.0.

9.1.6. Comportamento piezoresistivo osservato nei vari nanocompositi

Analizzando il grafico riportato in **Figura 9.16** è possibile confrontare il comportamento piezoresistivo dei campioni a vario contenuto di nanotubi. In tale grafico si riporta in blu la curva relativa allo spostamento, con valori sull'asse primario delle ordinate (a sinistra del grafico), le restanti curve descrivono la variazione di resistenza elettrica superficiale dei vari nanocompositi e fanno riferimento ai valori riportati sull'asse secondario delle ordinate (a destra del grafico).

I campioni contenenti percentuali di CNTs pari al 3% e al 4% in peso (rappresentati rispettivamente dalla curva arancione e dalla curva grigia) hanno rivelato alti valori di resistenza elettrica e un segnale rumoroso, pertanto non hanno esibito una buona risposta piezoresistiva. Tale comportamento è dovuto al basso contenuto di CNTs che si traduce in un lieve, quasi impercettibile, riarrangiamento configurazionale del reticolo conduttivo.

Il campione contenente il 7% in peso di nanotubi (curva verde) ha raggiunto il minimo valore di resistenza elettrica grazie all'elevata percentuale di nanotubi contenuti ma, ha mostrato un andamento di resistenza elettrica superficiale che al di sopra di 4 mm di spostamento devia dalla linearità. Pertanto, ha rivelato uno scarso comportamento piezoresistivo. La spiegazione a tale comportamento risiede nel contenuto di nanotubi che caratterizza il nanocomposito. Infatti, l'elevata percentuale di nanotubi contenuti impedisce un riarrangiamento significativo del reticolo percolativo all'aumentare dello spostamento imposto.

I campioni di SEBS-5.0 e SEBS-6.0 (rappresentati rispettivamente dalla curva gialla e dalla curva rossa) hanno rivelato un segnale stabile e perlopiù lineare ad indicare un comportamento piezoresistivo migliore di quello esibito dai nanocompositi annoverati in precedenza. Tale fenomeno è dovuto al fatto che ci si trova in corrispondenza di un contenuto di nanotubi poco al di sopra della soglia di percolazione del materiale. In particolare, il miglior comportamento piezoresistivo è stato riscontrato nel nanocomposito SEBS-5.0 dal momento che esso ha mostrato la massima variazione di resistenza elettrica, raggiungendo l'1.2%, valore più alto della variazione di resistenza raggiunta dal campione di SEBS-6.0 che ha toccato un valore pari all'1%.

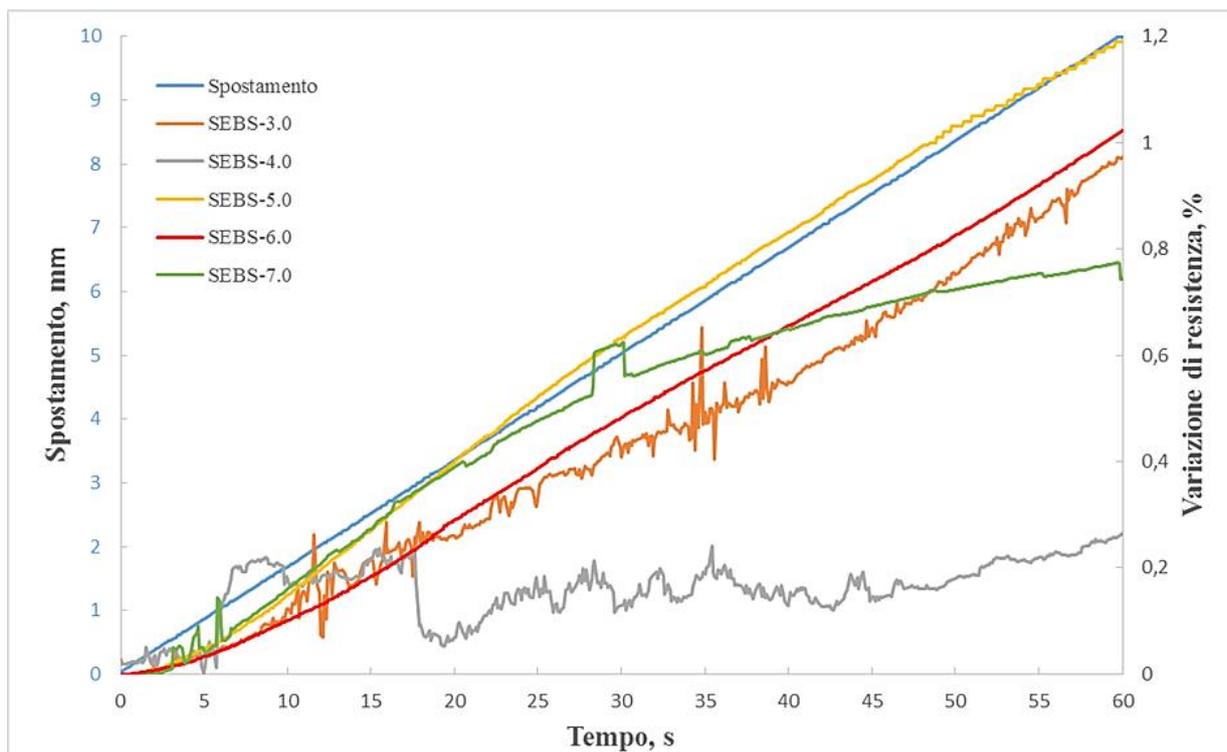


Figura 9.16 Grafico spostamento-tempo-resistenza raffigurante l'andamento della variazione di resistenza di tutti i campioni con diverso contenuto di CNTs.

9.2. Studio del comportamento piezoresistivo al variare delle condizioni di prova

Dal momento che i campioni di SEBS-5.0 e SEBS-6.0, tra tutti i nanocompositi testati, hanno rivelato il miglior comportamento piezoresistivo, al fine di un'ulteriore valutazione per verificare la loro validità d'impiego come sensori piezoresistivi, sono state effettuate delle prove elettromeccaniche impostando il profilo di spostamento meccanico rappresentato in **Figura 9.17**.

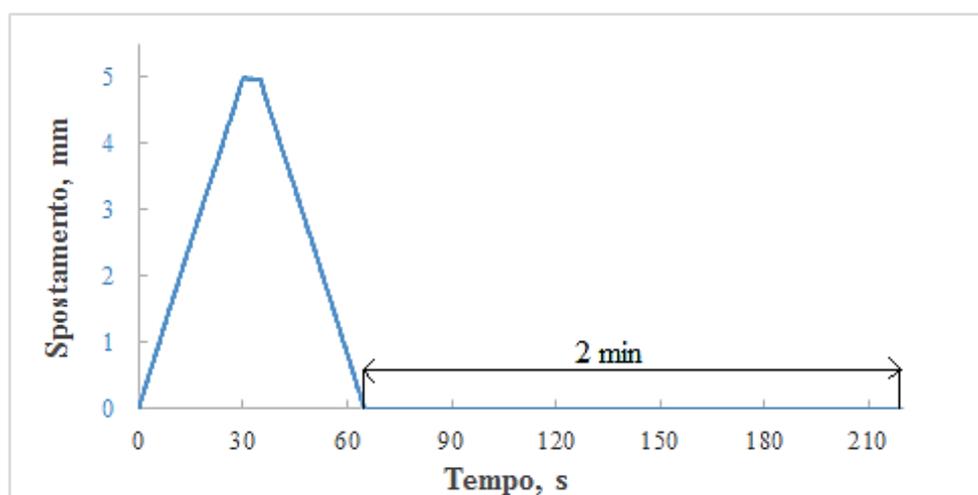


Figura 9.17 Profilo di spostamento meccanico scelto per le prove elettromeccaniche su campioni di SEBS-5.0 e SEBS-6.0.

Le prove sono state impostate al fine di valutare la risposta piezoresistiva del materiale ad un profilo di spostamento leggermente più complesso ma, soprattutto, al fine di valutare gli effetti dei fenomeni di rilassamento tipici degli elastomeri. Tali materiali, per definizione, se sottoposti ad uno sforzo di deformazione, sono capaci di recuperare la configurazione originaria una volta rimosso il carico. Si ricorda al lettore che, i materiali oggetto di studio in questo lavoro di tesi, hanno sì una matrice elastomerica, ma sono costituiti anche da nanotubi di carbonio che formano, nella matrice, un reticolo percolativo. Pertanto, ad un recupero della configurazione iniziale delle catene polimeriche, corrisponde una variazione configurazionale del reticolo percolativo che si traduce in una variazione del valore di resistenza elettrica, in tempi più o meno brevi e dipendentemente dalle condizioni di prova impostate. Ne consegue che i tempi e le modalità di variazione del valore di resistenza elettrica conseguenti ai fenomeni di rilassamento giocano un ruolo di fondamentale importanza nella determinazione del comportamento piezoresistivo del materiale.

Le prove piezoresistive effettuate su questi campioni sono state diverse, caratterizzate da diversi valori di spostamento massimo, tempo di mantenimento del carico in corrispondenza dello spostamento massimo e velocità di spostamento della traversa. Infatti, ogni campione è stato testato impostando uno spostamento massimo di 2 mm, 5 mm e 10 mm e mantenendo il carico per 2 s, 5 s e 10 s una volta raggiunto il valore di spostamento massimo. Al fine di valutare l'impatto dei fenomeni di rilassamento del materiale, a fine prova, si è acquisito il valore di resistenza elettrica per un periodo di 2 min. Inizialmente le prove sono state eseguite impostando una velocità di spostamento della traversa pari a 10 mm/min. Le condizioni di esecuzione dei vari test sono riportate in **Tabella 9.1**.

Tabella 9.1 Descrizione prove elettromeccaniche su SEBS-5.0 e SEBS-6.0.

Nome test	Velocità di spostamento traversa (mm/min)	Spostamento max. traversa (mm)	Tempo di mantenimento (s)
TEST 1	10	2	2
TEST 2	10	2	5
TEST 3	10	2	10
TEST 4	10	5	2
TEST 5	10	5	5
TEST 6	10	5	10
TEST 7	10	10	2
TEST 8	10	10	5
TEST 9	10	10	10

Per ogni test, si sono calcolati vari parametri (elencati in **Tabella 9.2**) utili a correlare il comportamento piezoresistivo del materiale alle condizioni di prova e alla percentuale di nanotubi contenuta nella matrice e, inoltre, utili a confrontare il comportamento piezoresistivo realmente esibito dal campione con il comportamento piezoresistivo ideale (rappresentato in **Figura 9.18**).

Tabella 9.2 Descrizione dei parametri di confronto.

Parametro	Descrizione	Unità di misura
v_1	Velocità di variazione della resistenza nel tratto a spostamento crescente.	Ω/s
v_2	Velocità di variazione della resistenza nel tratto di mantenimento del carico.	Ω/s
v_3	Velocità di variazione della resistenza nel tratto di rimozione graduale del carico, a spostamento decrescente.	Ω/s
v_4	Velocità di variazione della resistenza nei 2 minuti successivi al ritorno dello spostamento a 0 mm.	Ω/s
ΔR_1	Variazione percentuale della resistenza nel tratto a spostamento crescente.	%
ΔR_2	Variazione percentuale della resistenza nel tratto di mantenimento.	%
ΔR_3	Variazione percentuale della resistenza a partire da quando lo spostamento ritorna a 0 mm calcolata nei successivi 2 min.	%
R_a	Variazione percentuale di resistenza calcolata tra il valore di resistenza che il campione assume quando lo spostamento ritorna a 0 mm e il valore di resistenza iniziale.	%
R_b	Variazione percentuale di resistenza tra il valore iniziale e il valore finale.	%
t	Periodo di tempo intercorso tra l'istante in cui lo spostamento ritorna a 0 mm e l'istante in cui la resistenza elettrica ritorna al valore di partenza	s

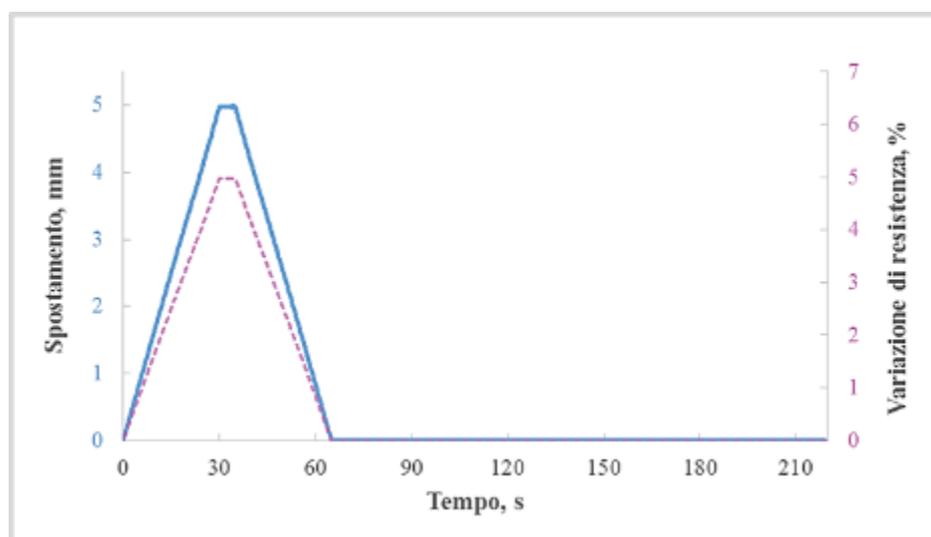


Figura 9.18 Andamento della resistenza nel caso di comportamento piezoresistivo ideale del materiale.

Per ogni materiale, sono state calcolate le velocità di variazione della resistenza elettrica superficiale (indicate con v nel grafico in **Figura 9.19**) e le variazioni percentuali di resistenza elettrica (indicate con ΔR ed R) nei vari tratti della curva, rappresentate nel grafico in **Figura 9.20**. La velocità di variazione della resistenza elettrica superficiale (v) è rappresentata dalla

pendenza della curva resistenza-tempo riportata nei grafici, di conseguenza è stata calcolata come:

$$v = \frac{R_2 - R_1}{t_2 - t_1}$$

dove R_1 ed R_2 rappresentano rispettivamente i valori di resistenza iniziale e finale del tratto considerato e t_1 e t_2 rispettivamente i tempi di inizio e fine del tratto considerato.

Gli intervalli di variazione percentuale della resistenza (ΔR e R) sono stati semplicemente ottenuti sottraendo il valore iniziale al valore finale di variazione di resistenza nel tratto considerato.

Infine, è stato calcolato il periodo di tempo corrispondente alla differenza tra l'istante in cui il profilo di spostamento ritorna nella posizione di partenza (0 mm) e l'istante il cui la resistenza elettrica assume il valore di inizio prova, indice dell'istantaneità di risposta del materiale.

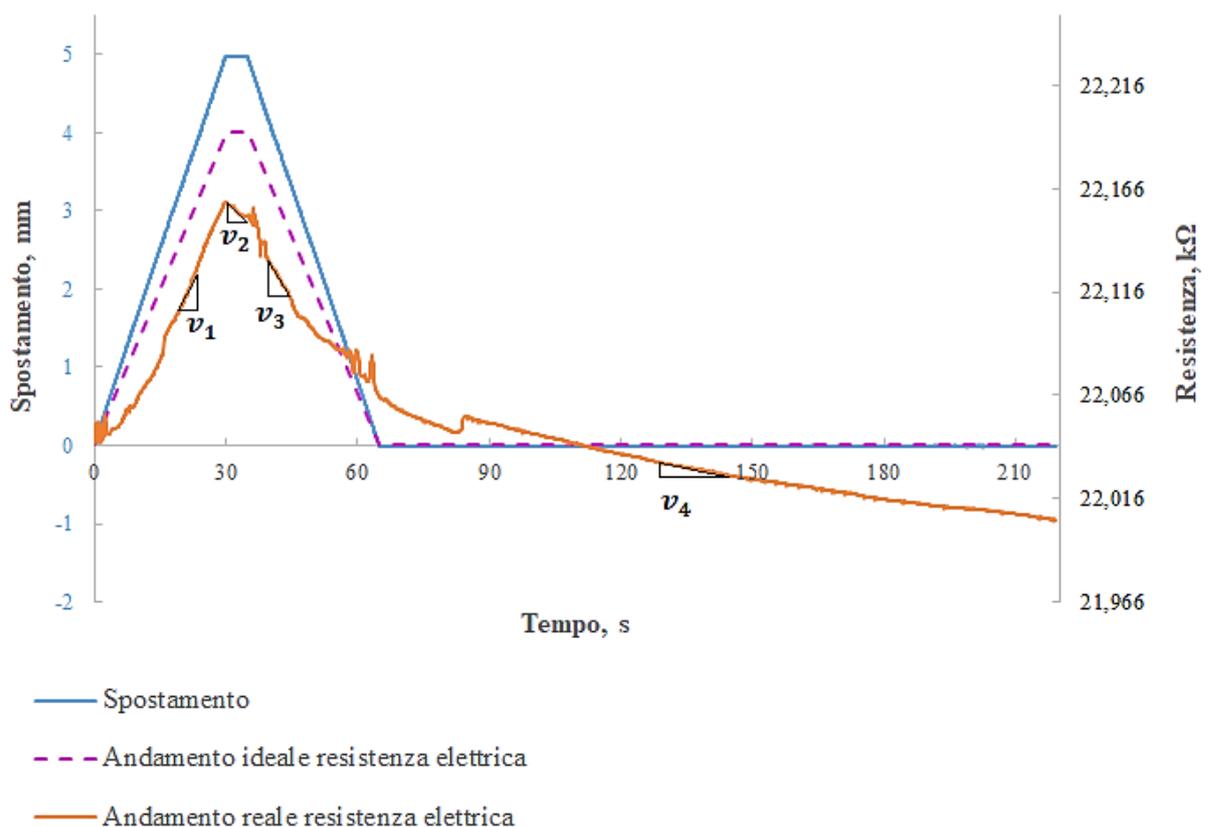


Figura 9.19 Identificazione dei parametri di velocità di variazione della resistenza elettrica nel grafico spostamento-tempo-resistenza.

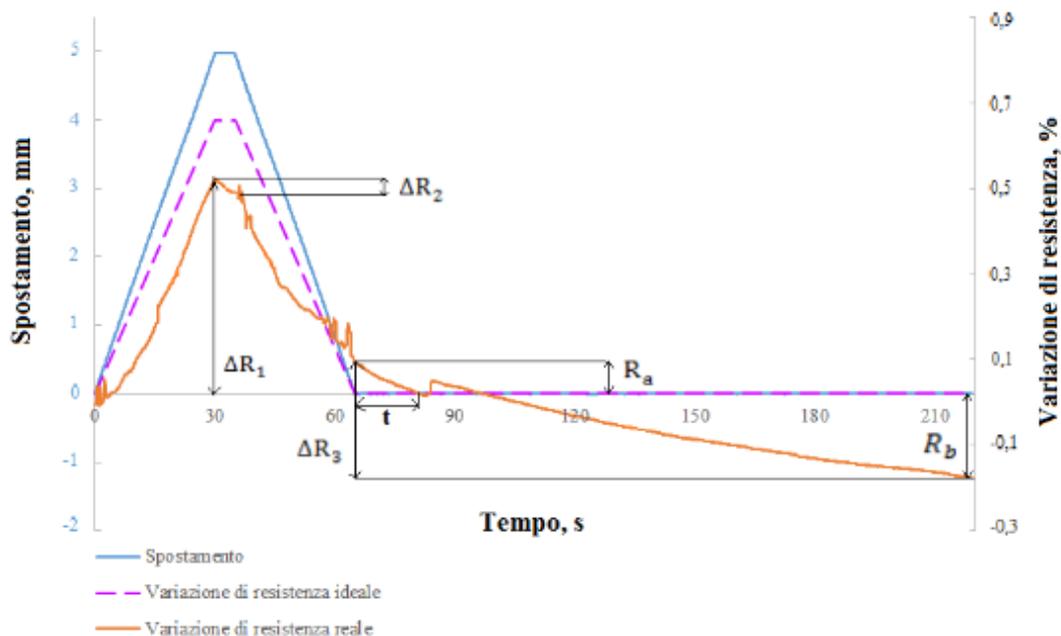


Figura 9.20 Identificazione dei parametri di variazione percentuale di resistenza e tempo di recupero nel grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza.

In Tabella 9.3 e in Tabella 9.4 sono riportati i valori dei parametri calcolati, per ogni composito sottoposto alla prova e impostando una velocità di spostamento della traversa di 10 mm/min, al variare delle condizioni di spostamento massimo della traversa e del tempo di mantenimento.

Tabella 9.3 Valori delle velocità di variazione della resistenza elettrica calcolati al variare delle condizioni di prova e del contenuto di nanotubi del composito testato.

Spost. Max, t di mantenim.	Campione	v_1 (Ω/s)	v_2 (Ω/s)	v_3 (Ω/s)	v_4 (Ω/s)	v_3/v_2
2mm, 2s	SEBS-5.0	-2.09	-2.6	-0.87	-0.21	0.34
	SEBS-6.0	0.17	-0.01	-0.13	-0.02	18.85
2mm, 5s	SEBS-5.0	1.04	-0.81	-1.18	-0.52	1.47
	SEBS-6.0	0.067	-0.08	-0.07	-0.01	0.9
2mm, 10s	SEBS-5.0	1.68	-1.92	-2.30	-0.71	1.20
	SEBS-6.0	0.08	-0.07	-0.78	-0.01	10.68
5mm, 2s	SEBS-5.0	2.57	-2.1	-2.63	-0.57	1.25
	SEBS-6.0	0.17	-0.08	-0.16	-0.02	2.04
5mm, 5s	SEBS-5.0	3.49	-1.31	-2.7	-0.47	2.03
	SEBS-6.0	0.29	-0.1	-0.17	-0.02	1.7
5mm, 10s	SEBS-5.0	1.30	-0.99	-1.30	-0.26	1.31
	SEBS-6.0	0.16	-0.28	-0.26	-0.06	0.92

Spost. Max, t di mantenim.	Campione	v_1 (Ω/s)	v_2 (Ω/s)	v_3 (Ω/s)	v_4 (Ω/s)	v_3/v_2
10mm, 2s	SEBS-5.0	2.30	-3.88	-2.24	-0.63	0.58
	SEBS-6.0	0.32	-0.27	-0.31	-0.05	1.15
10mm, 5s	SEBS-5.0	2.20	-0.92	-1.22	-0.46	1.2
	SEBS-6.0	0.34	-0.25	-0.22	-0.06	0.89
10mm, 10s	SEBS-5.0	6.80	-1.31	-5.22	-0.78	3.98
	SEBS-6.0	0.25	-0.35	-0.35	-0.10	1

Tabella 9.4 Valori delle variazioni percentuali di resistenza elettrica e tempo di recupero calcolati al variare delle condizioni di prova e del contenuto di nanotubi del composito testato.

Spost. Max, t di mantenim.	Campione	ΔR_1 (%)	ΔR_2 (%)	ΔR_3 (%)	R_a (%)	R_b (%)	t (s)
2mm, 2s	SEBS-5.0	-0.32	-0.03	-0.26	-0.47	-0.73	(²)
	SEBS-6.0	0.14	-0.01	-0.14	-0.01	-0.15	0.28
2mm, 5s	SEBS-5.0	0.13	-0.04	-0.22	-0.08	-0.3	4.91
	SEBS-6.0	0.03	-0.03	-0.06	-0.11	-0.17	7.8
2mm, 10s	SEBS-5.0	0.09	-0.09	-0.24	-0.12	-0.36	11.19
	SEBS-6.0	0.07	-0.04	-0.12	-0.06	-0.17	4.3
5mm, 2s	SEBS-5.0	0.34	-0.02	-0.29	-0.03	-0.32	9.2
	SEBS-6.0	0.36	-0.02	-0.18	0.01	-0.18	1.5
5mm, 5s	SEBS-5.0	0.51	-0.03	-0.27	0.08	-0.18	16.6
	SEBS-6.0	0.67	-0.05	-0.18	0.22	0.04	(²)
5mm, 10s	SEBS-5.0	0.42	-0.10	0.36	0.05	-0.31	10.76
	SEBS-6.0	0.22	-0.11	-0.34	-0.11	-0.43	23.78
10mm, 2s	SEBS-5.0	0.98	-0.03	0.44	0.18	-0.24	36.40
	SEBS-6.0	0.58	-0.02	0.20	0.17	-0.03	99.74
10mm, 5s	SEBS-5.0	1.45	-0.06	0.65	0.82	0.22	(²)
	SEBS-6.0	0.92	-0.06	0.37	0.36	-0.01	115.4
10mm, 10s	SEBS-5.0	1.81	-0.08	0.44	0.9	0.46	(²)
	SEBS-6.0	0.42	-0.12	-0.37	-0.17	-0.54	44.27

² Il campione non ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica entro fine prova.

Affinché ci sia poco discostamento dal comportamento piezoresistivo ideale i parametri calcolati devono soddisfare i seguenti requisiti:

- $\frac{v_3}{v_2}$ deve assumere un valore più alto possibile, al fine di avere una netta differenza tra la variazione di resistenza del provino sollecitato con uno spostamento massimo e costante e la variazione di resistenza del provino non più sollecitato;
- v_2 deve tendere a 0, affinché ci sia la minima variazione di resistenza nel tratto di mantenimento del carico;
- ΔR_2 e ΔR_3 devono assumere valori molto piccoli, al fine di minimizzare la variazione di resistenza del provino sollecitato con uno spostamento costante oppure non sollecitato;
- $|R_a|$ e t devono assumere il valore più basso possibile, affinché il provino risponda quasi istantaneamente alla sollecitazione meccanica.

Il primo requisito ha priorità maggiore rispetto agli altri. Nei grafici in **Figura 9.21** e in **Figura 9.22** sono mostrati i valori di v_3/v_2 per ogni coppia di condizioni di prova, rispettivamente per il nanocomposito SEBS-5.0 e SEBS-6.0. Analizzando i valori dei parametri dei due campioni (SEBS-5.0 e SEBS-6.0) e confrontandoli tra di loro nelle stesse condizioni di prova e tra una prova e l'altra si è giunti alla conclusione che i campioni che hanno manifestato un comportamento piezoresistivo che si discosta di molto dal comportamento ideale sono SEBS-5.0 nella prova caratterizzata da uno spostamento massimo di 2mm e un tempo di mantenimento di 10 s e il campione SEBS-6.0 nelle condizioni di spostamento massimo di 10 mm e tempo di mantenimento di 10 s. I campioni che invece hanno manifestato un comportamento che più si avvicina al comportamento ideale sono SEBS-5.0 nella prova in cui sono stati impostati uno spostamento massimo di 10 mm e tempo di mantenimento 10 s e il campione di SEBS-6.0 nella prova caratterizzata da uno spostamento massimo di 2 mm e un tempo di mantenimento di 2 s.

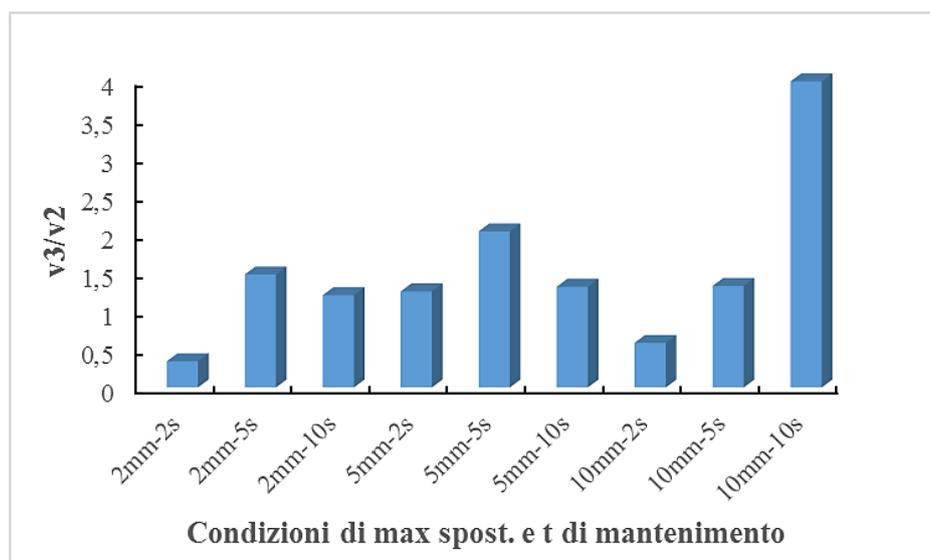


Figura 9.21 Valori del rapporto v_3/v_2 per SEBS-5.0.

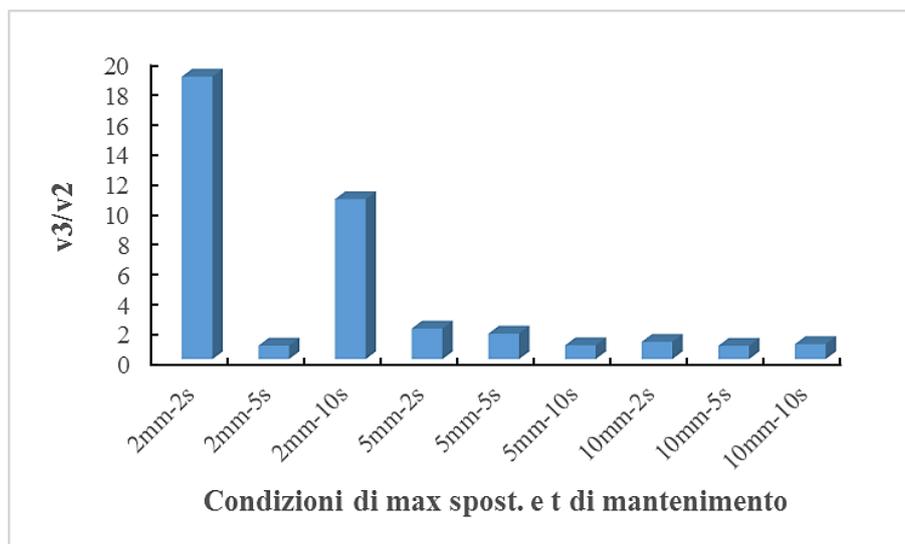


Figura 9.22 Valori del rapporto v_3/v_2 per SEBS-6.0.

Per facilitare al lettore la comprensione di tale valutazione, nei paragrafi a seguire, si riportano i grafici ricavati dalle varie prove e commentati in base ai risultati ottenuti sia dal punto di vista meccanico che dal punto di vista piezoresistivo, prima per i campioni di SEBS-5.0 e poi per i campioni di SEBS-6.0.

Analizzando le curve carico-corsa dei campioni, ottenute dal dinamometro, è chiaramente evidente che, a meno del tratto di mantenimento del carico in corrispondenza dello spostamento massimo, le curve di carico e di scarico non coincidono, risultando in un fenomeno di isteresi meccanica in entrambi i nanocompositi, attribuibile al comportamento viscoelastico del materiale.

9.2.2. SEBS-5.0

Dal punto di vista meccanico, nelle prove caratterizzate da uno spostamento massimo di 2 mm si è raggiunto, in media, un carico massimo pari a 0.37 N, per uno spostamento massimo di 5 mm si è raggiunto un carico massimo di circa 0.9 N in media e per uno spostamento massimo di 10 mm si è raggiunto, in media, un carico massimo di 1.7 N.

Dal punto di vista elettrico, invece, i campioni hanno mostrato avere una resistenza iniziale compresa in un intervallo tra 8.85 k Ω e 22.85 k Ω .

TEST 1 (10 mm/min, 2 mm, 2 s)

Nelle condizioni del test 1(2 mm, 10 mm/min, 2 s), il campione di SEBS-5.0 ha raggiunto un carico massimo pari a 0.35 N, come mostrato nel grafico in **Figura 9.23**, circa 0.02 N al di sotto della media calcolata.

Nel grafico in **Figura 9.24** è mostrata la risposta elettrica del campione con relativo ingrandimento. In tali condizioni di prova, il campione non ha mai recuperato il valore di resistenza elettrica di partenza. Il rapporto v_3/v_2 si è rivelato basso, indicando una variazione di resistenza tra la condizione di recupero della deformazione e la condizione di mantenimento non significativa.

Nel grafico in **Figura 9.25**, invece, si può notare che la variazione di resistenza totale esibita dal campione in seguito al ciclo di deformazione adottato è prossima allo 0.7%.

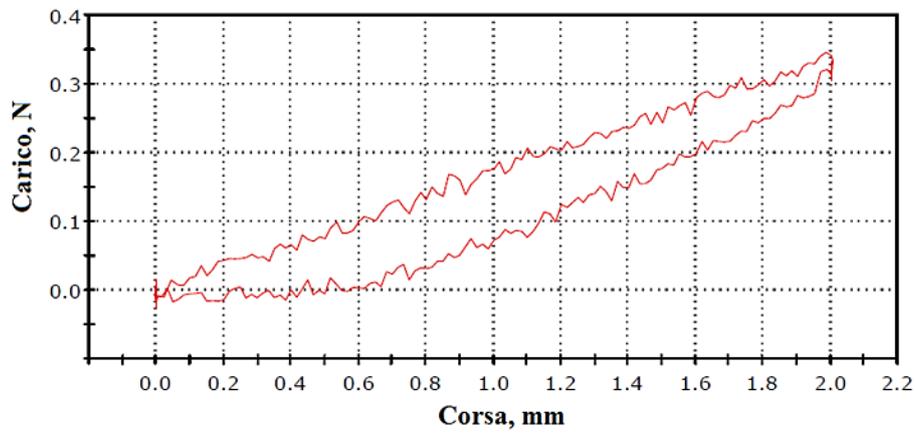


Figura 9.23 Curva corsa-carico del test 1 (10 mm/min, 2 mm, 2 s) su un campione di SEBS-5.0.

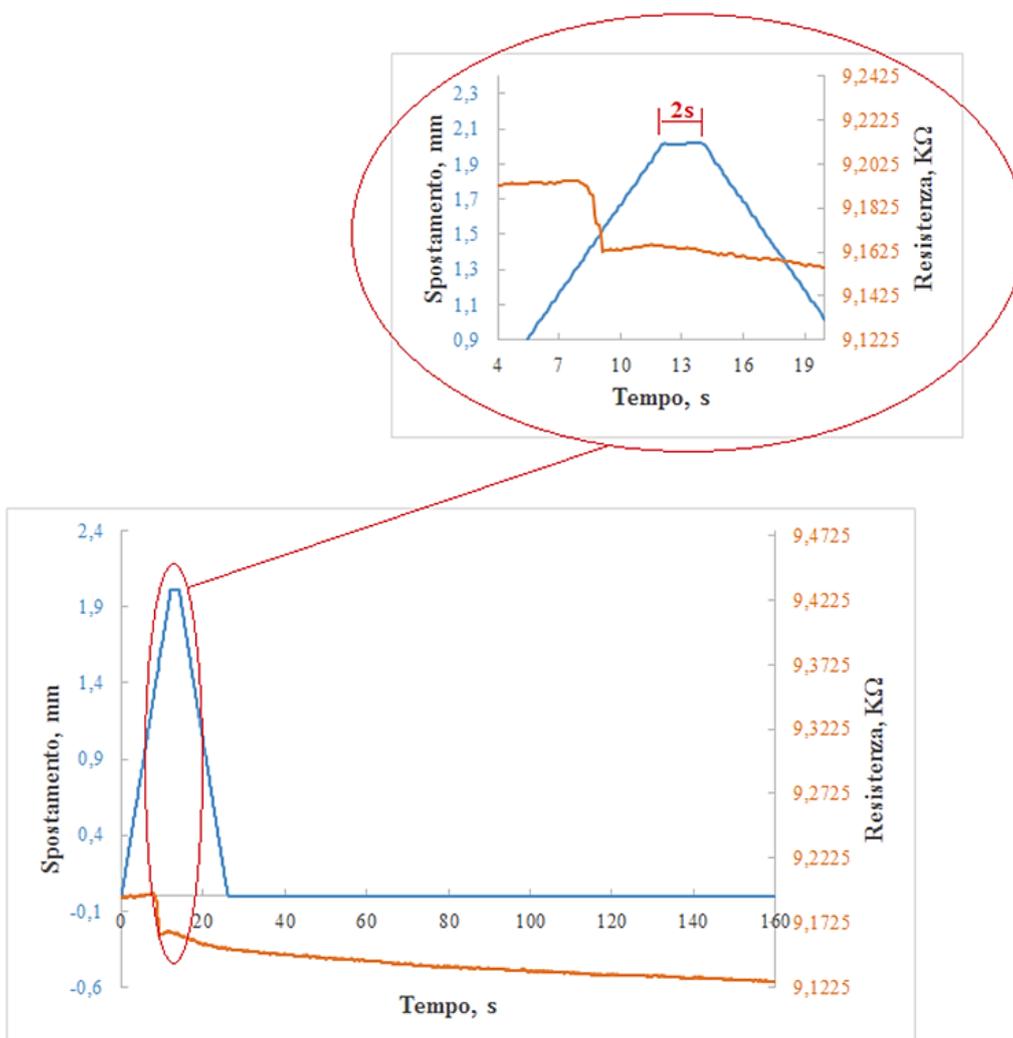


Figura 9.24 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 1(10 mm/min, 2 mm, 2 s) sul campione di SEBS-5.0.

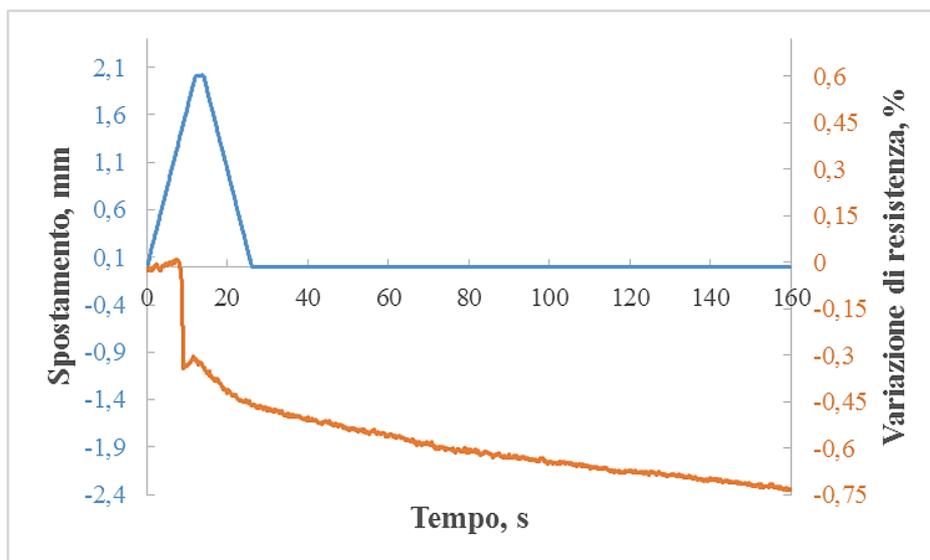


Figura 9.25 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza ottenuto dal test 1 (10 mm/min, 2 mm, 2 s) sul campione di SEBS-5.0.

TEST 2 (10 mm/min, 2 mm, 5s)

Nella prova con condizioni di 10 mm/min di velocità, 2 mm di spostamento massimo e 5 s di tempo di mantenimento, il campione ha raggiunto un carico massimo di 0.39 N come mostrato nel grafico in **Figura 9.26**.

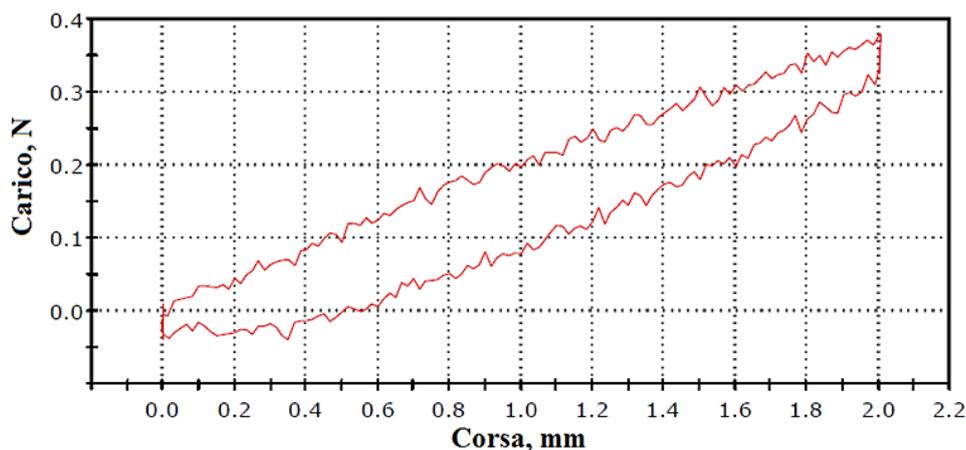


Figura 9.26 Curva corsa-carico di test 2 (10 mm/min, 2 mm, 5 s) su un campione di SEBS-5.0.

In tali condizioni di prova, il campione ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica 5 s prima che la curva dello spostamento ritornasse a 0 mm, ma ha mostrato dei valori di v_1 e v_2 molto simili (**Figura 9.27**).

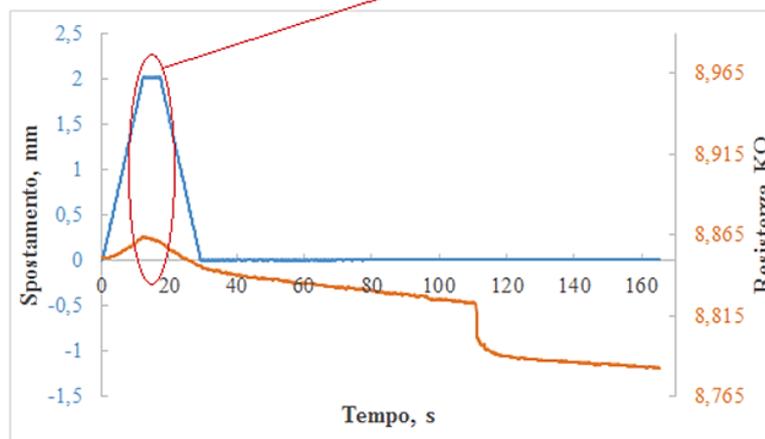
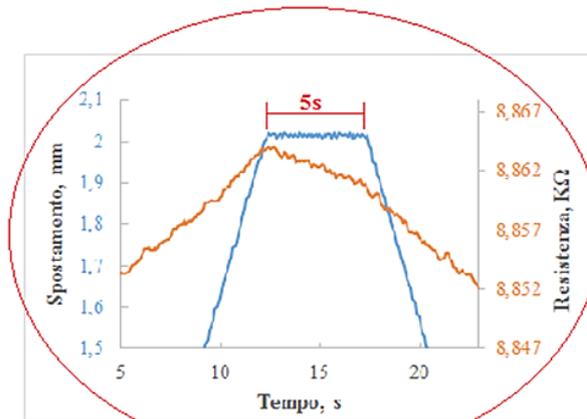


Figura 9.27 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 2 (10 mm/min, 2mm, 5 s) su un provino di SEBS-5.0.

Dal grafico in **Figura 9.28** è possibile notare che il campione ha mostrato una variazione totale di resistenza percentuale dello 0.4%.

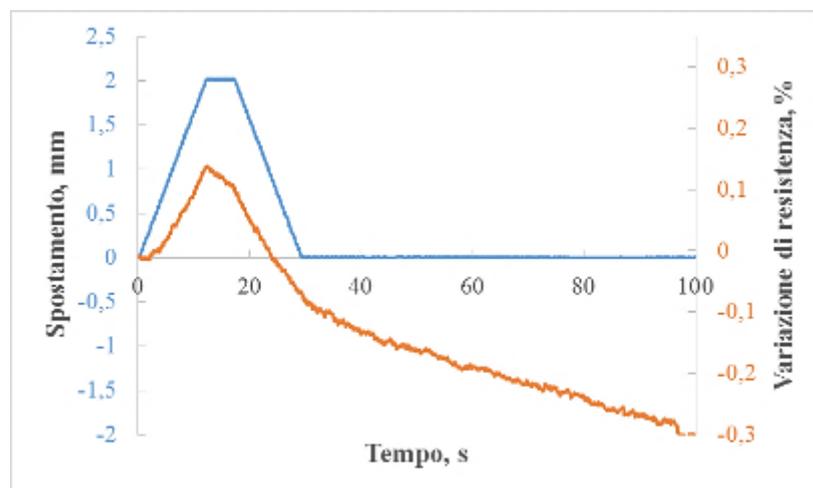


Figura 9.28 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 2 (10 mm/min, 2mm, 5 s) su un campione di SEBS-5.0.

TEST 3 (10 mm/min, 2 mm, 10s)

Nelle condizioni del test 3, come nel test 2, il materiale ha raggiunto un carico massimo pari a 0.39 N, come mostrato nel grafico in **Figura 9.29**.

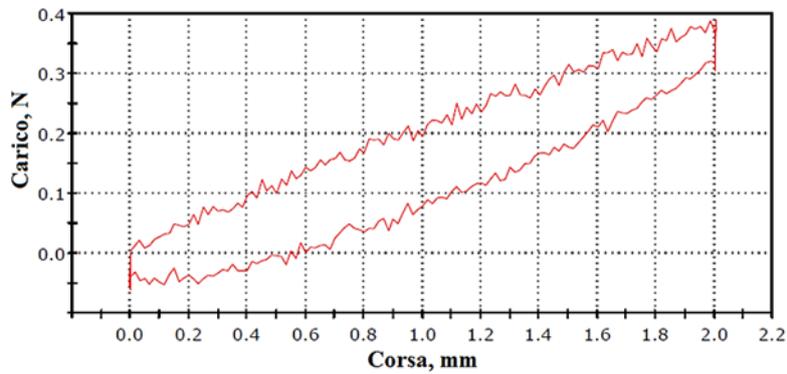


Figura 9.29 Curva corsa-carico ottenuta dal test 3 (10 mm/min, 2mm, 10 s) su un campione di SEBS-5.0.

Dal punto di vista piezoresistivo, il campione ha mostrato un valore di v_2 piuttosto alto che rende il comportamento del materiale non vicino al comportamento piezoresistivo ideale (**Figura 9.30**).

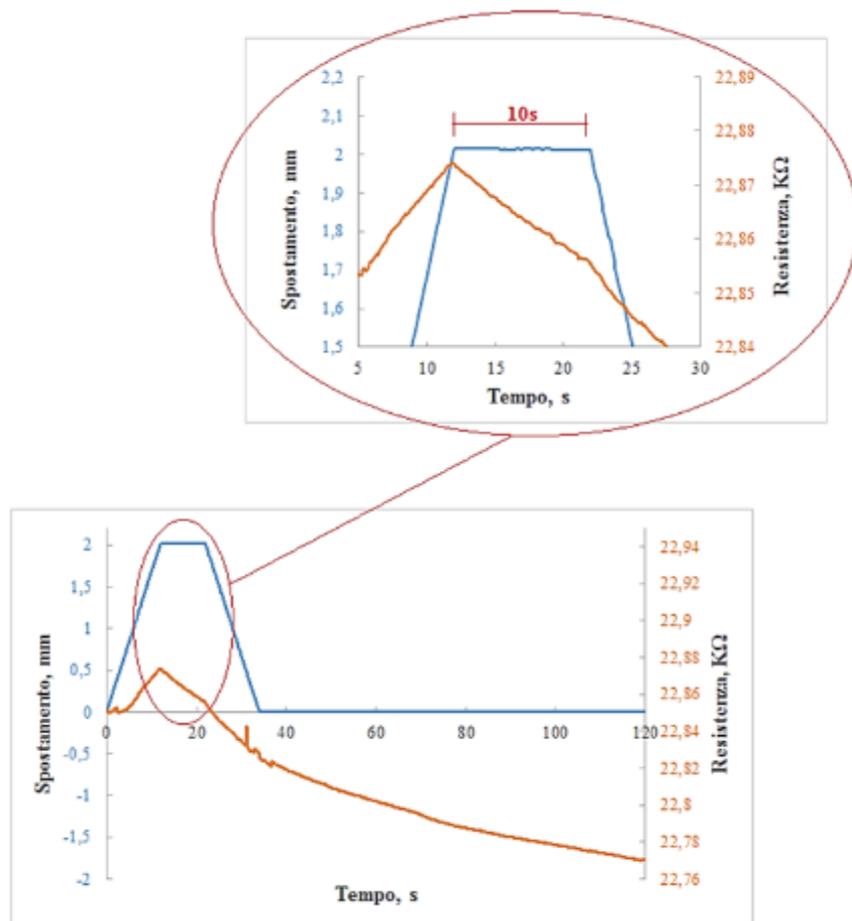


Figura 9.30 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento del test 3 (10 mm/min, 2mm, 10 s) su un campione di SEBS-5.0.

Inoltre, i valori di v_1 e v_3 calcolati sono molto diversi tra loro, indicando una notevole differenza della velocità di variazione della resistenza superficiale tra il tratto a spostamento crescente e il tratto a spostamento decrescente. Il campione ha mostrato avere anche un basso rapporto v_3/v_2 , dato da un alto valore del parametro v_2 e un recupero del valore iniziale di resistenza superficiale molto precoce come mostrato in **Figura 9.30** e in **Figura 9.31**. Dal momento che, in prossimità del tratto di mantenimento del carico si è registrata una notevole variazione di resistenza, in tali condizioni di prova, il materiale non ha rivelato un buon comportamento piezoresistivo.

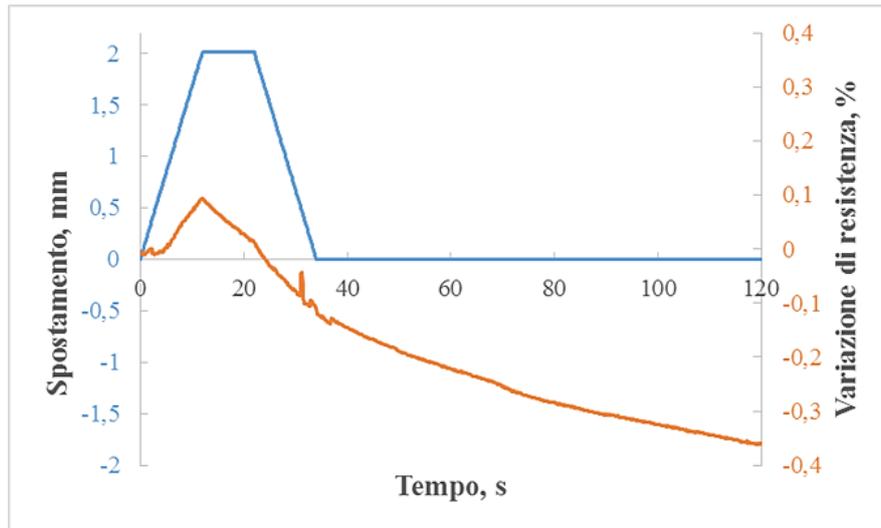


Figura 9.31 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 3 (10 mm/min, 2mm, 10 s) sul provino di SEBS-5.0.

TEST 4 (10 mm/min, 5 mm, 2 s)

Il carico massimo raggiunto dal provino di SEBS-5.0 nelle condizioni del test 4 è stato di 0.9 N (**Figura 9.32**).

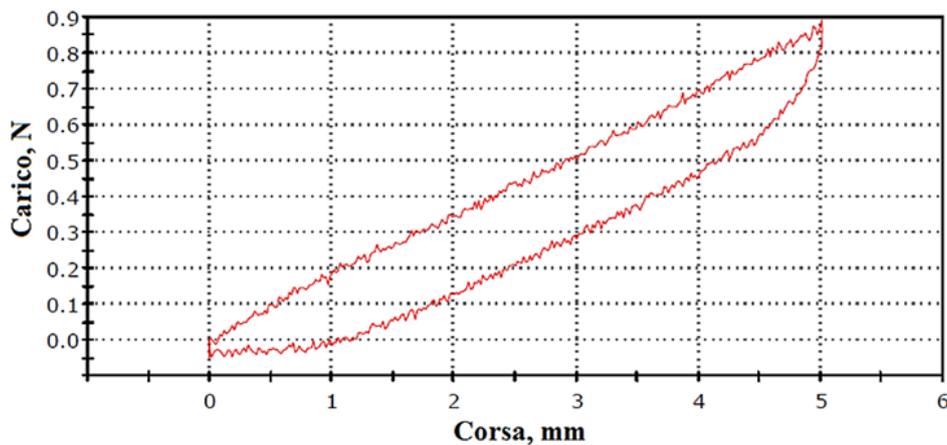


Figura 9.32 Curva corsa-carico di test 5 (5 mm, 10 mm/min, 5 s) su SEBS-5.0.

Il campione ha esibito una buona risposta piezoresistiva in corrispondenza dei tratti a spostamento crescente e decrescente. Ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica solo 4 s prima che lo spostamento ritornasse a 0 mm (**Figura 9.33**).

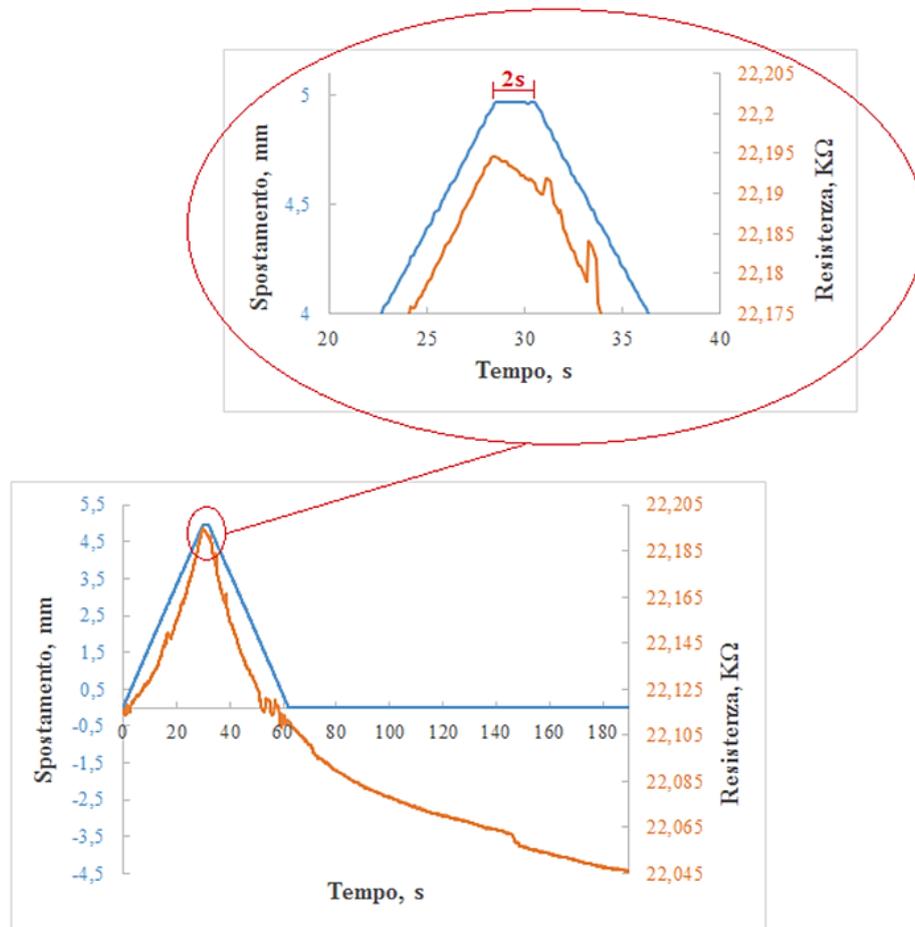


Figura 9.33 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 5 (10 mm/min, 5mm, 5 s) su SEBS-5.0.

Nonostante ciò, il suo comportamento piezoresistivo non è stato ritenuto accettabile poiché, nei 2 minuti successivi al ritorno a 0 mm dello spostamento e riservati al monitoraggio dei fenomeni di rilassamento, ha mostrato una riduzione della resistenza elettrica di un valore quasi pari al suo incremento come si evince dal grafico riportato in **Figura 9.34**.

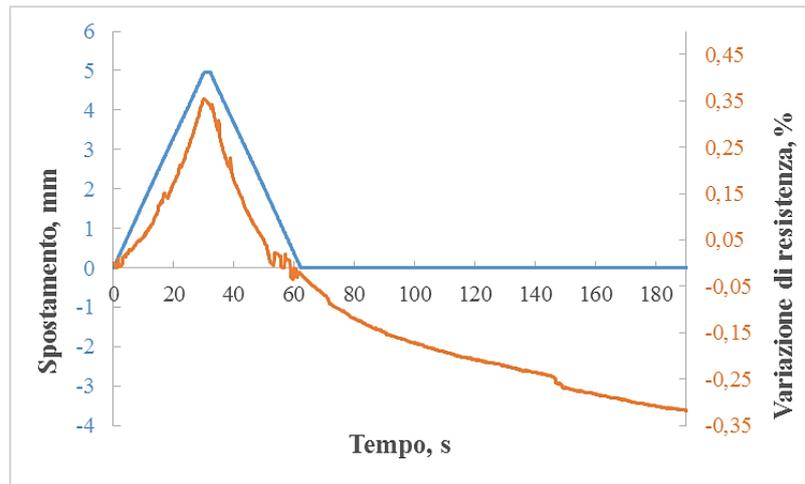


Figura 9.34 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza relativo al test 5 (5 mm, 10 mm/min, 5 s) su un SEBS-5.0.

TEST 5 (10 mm/min, 5 mm, 5 s)

Il carico massimo raggiunto in condizioni di prova caratterizzate da una velocità di spostamento di 10 mm/min, spostamento massimo di 5 mm e tempo di mantenimento di 10 s, è stato di circa 0.9 N (**Figura 9.35** Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.).

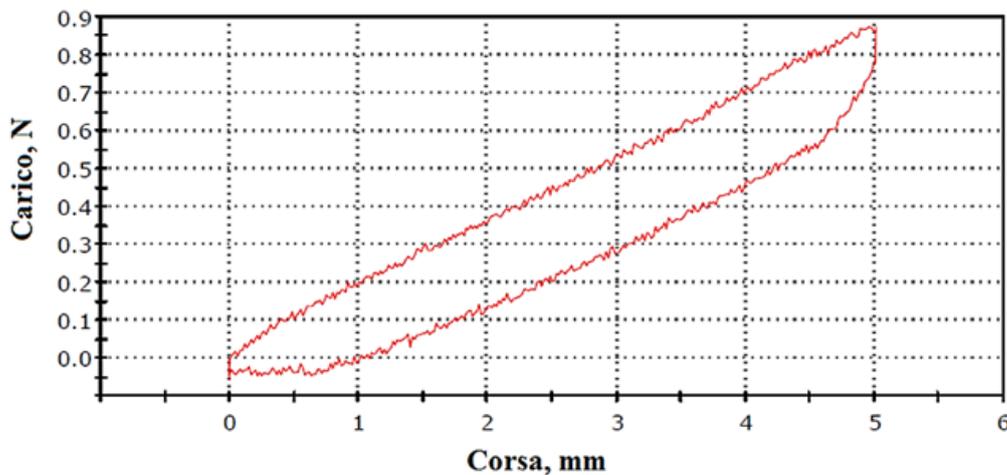


Figura 9.35 Curva corsa-carico ottenuta dal test 5 (10 mm/min, 5 mm, 5 s) su un campione di SEBS-5.0.

Come si evince dal grafico in **Figura 9.36** il campione ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica 43 s dopo che lo spostamento è ritornato a zero.

Il valore calcolato per ΔR_2 è risultato basso, ma il valore di R_a è risultato di circa 0.25 %, definendo non ottimale il comportamento piezoresistivo del campione in tali condizioni (**Figura 9.37**).

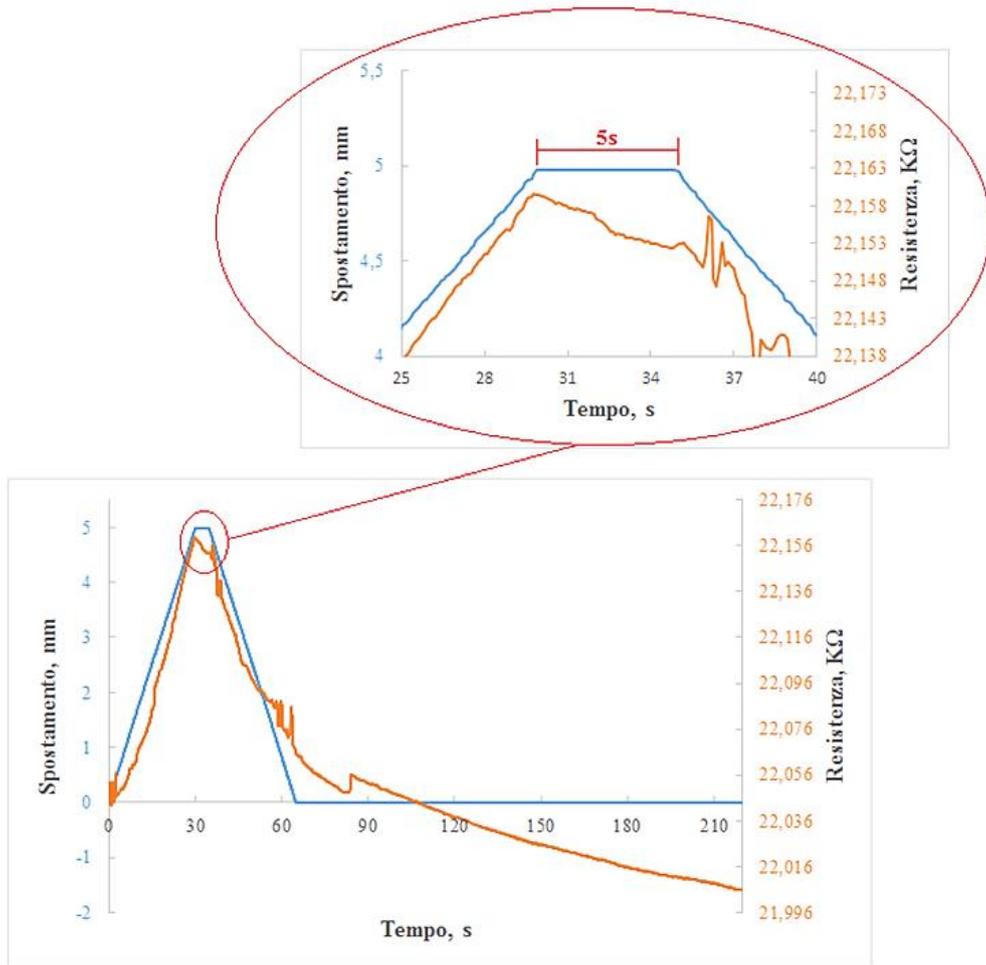


Figura 9.36 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 5 sul provino di SEBS-5.0.

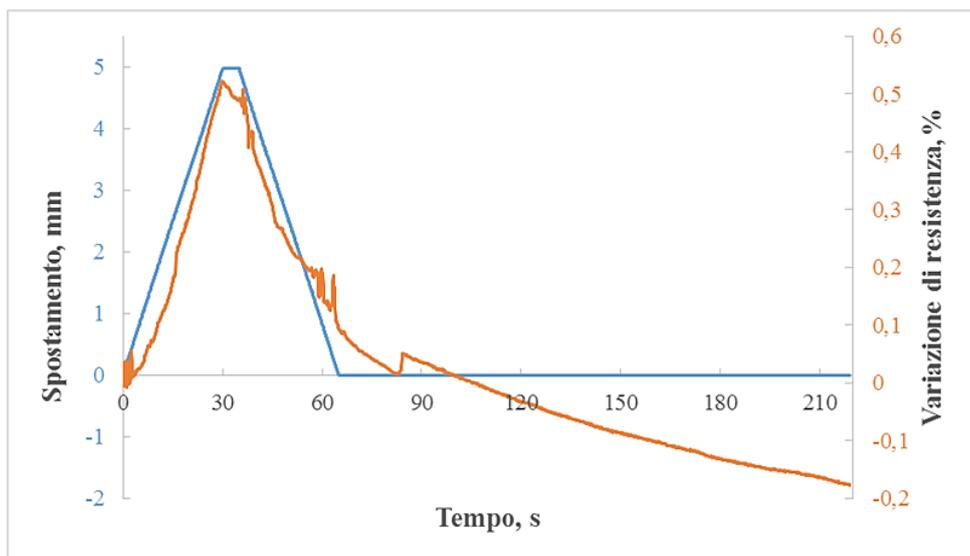


Figura 9.37 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 5 (10 mm/min, 5mm, 5 s) su SEBS-5.0.

TEST 6 (10 mm/min, 5 mm, 10 s)

Il carico massimo raggiunto dal campione di SEBS-5.0 nelle condizioni di prova del test 6 è stato di 0.95 N (Figura 9.38).

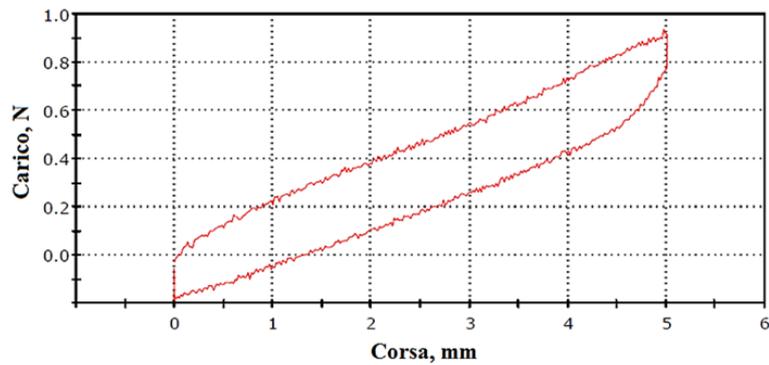


Figura 9.38 Curva corsa-carico di test 6 (10 mm/min, 5 mm, 10 s) su un campione di SEBS-5.0.

Come mostrato in Figura 9.39, nel tratto corrispondente al mantenimento del carico in corrispondenza del massimo spostamento, il campione ha subito una brusca diminuzione di resistenza elettrica.

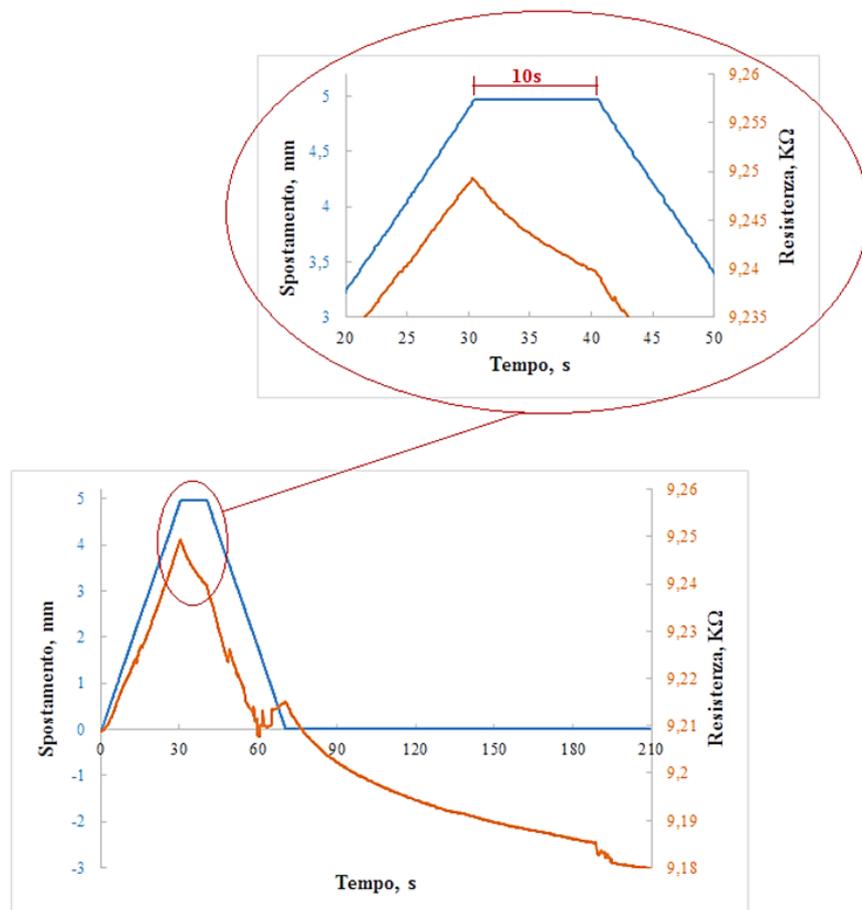


Figura 9.39 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 6 (10mm/min, 5mm, 10s) su un provino di SEBS-5.0.

Inoltre, il campione ha recuperato il suo valore iniziale di resistenza elettrica circa 24 s prima che il profilo di spostamento ritornasse allo zero. Inoltre, ha mostrato un valore di R_b piuttosto elevato (**Figura 9.40**).

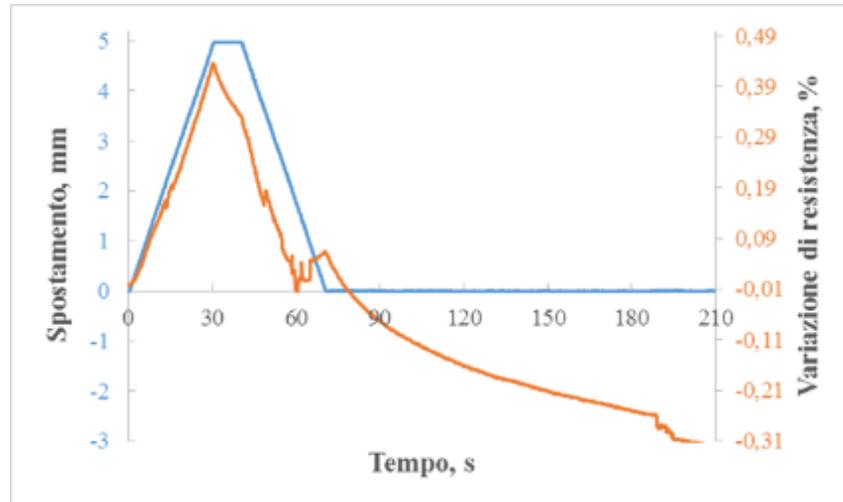


Figura 9.40 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 6 (10 mm/min, 5mm, 10 s) su un campione di SEBS-5.0.

TEST 7 (10 mm/min, 10 mm, 2 s)

Come mostrato in **Figura 9.41**, il campione di SEBS-5.0 nella prova elettromeccanica effettuata impostando una velocità di 10 mm/min, spostamento massimo di 10 mm e un tempo di mantenimento di 2 s ha raggiunto un carico massimo pari a 1.65 N.

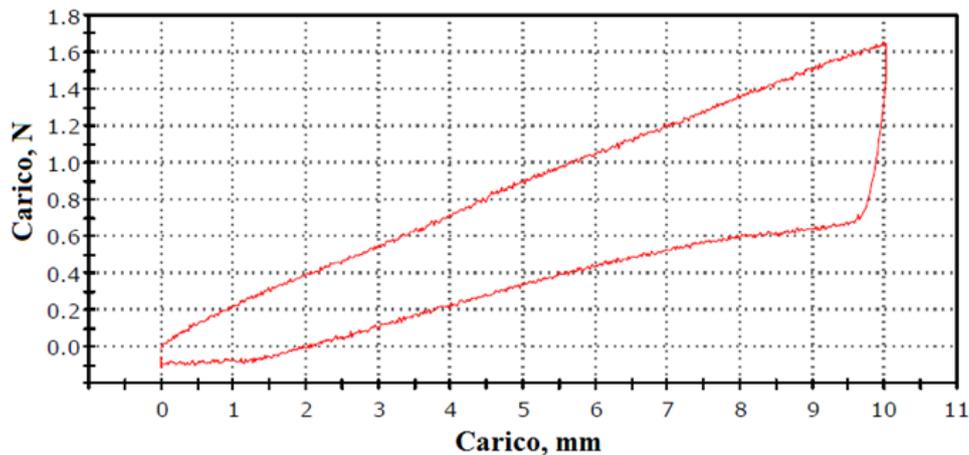


Figura 9.41 Curva corsa-carico di test 7 (10 mm/min, 10 mm, 2 s) su SEBS-5.0.

Secondo il grafico mostrato in **Figura 9.42**, il campione ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica superficiale dopo 36 s del ritorno a 0 mm del profilo di spostamento.

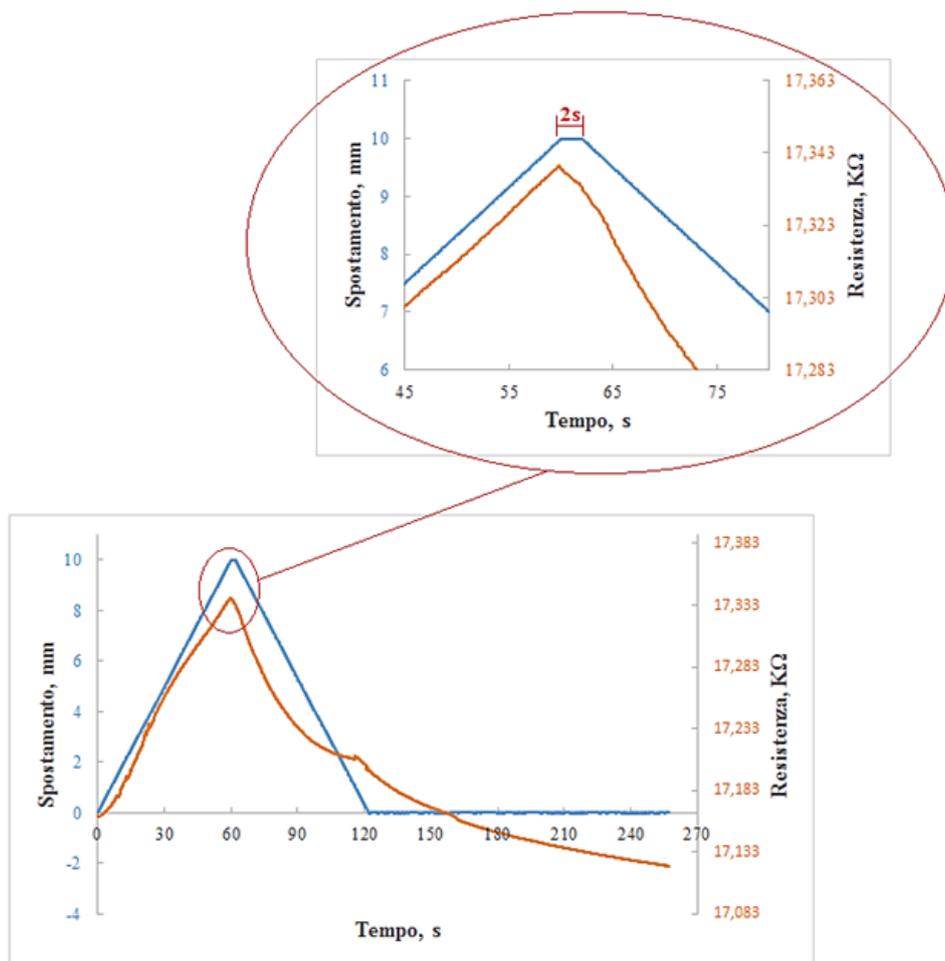


Figura 9.42 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 7 (10 mm/min, 10 mm, 2 s) su un campione di SEBS-5.0.

Inoltre, il valore di R_b calcolato non è risultato sufficientemente basso da decretare un comportamento piezoresistivo del materiale prossimo al comportamento ideale (**Figura 9.43**).

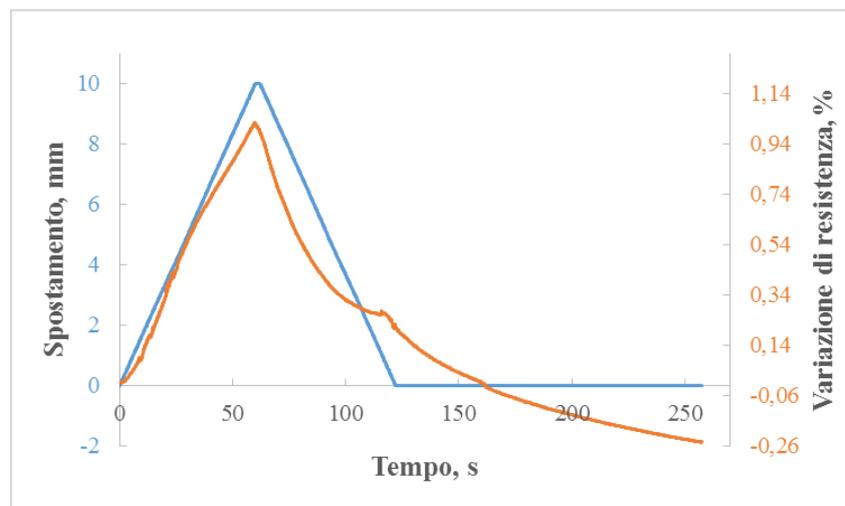


Figura 9.43 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 7 (10mm/min., 10 mm, 2s) su un provino di SEBS-5.0.

TEST 8 (10 mm/min, 10 mm, 5 s)

Il carico massimo raggiunto nel test 8 è stato pari a circa 1.8 N.

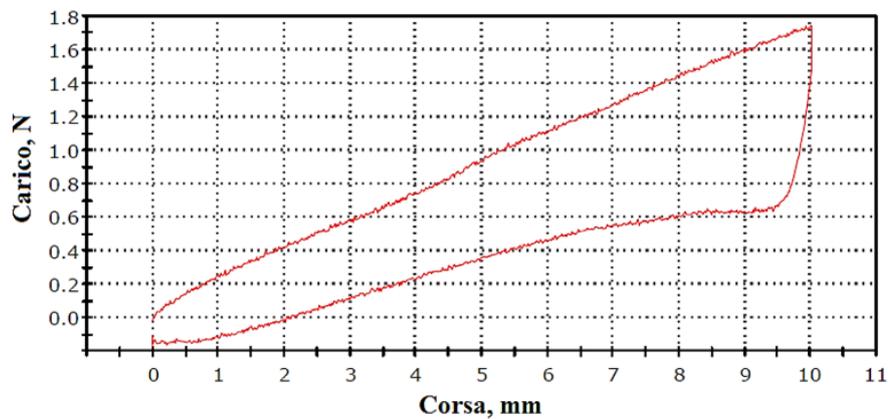


Figura 9.44 Curva corsa-carico di test 8 (10 mm/min, 10 mm, 5 s) su un provino di SEBS-5.0.

Come si può notare nel grafico in **Figura 9.45** il campione non è riuscito a recuperare il valore di resistenza iniziale nemmeno nei 2 min di riposo riservati appunto al recupero.

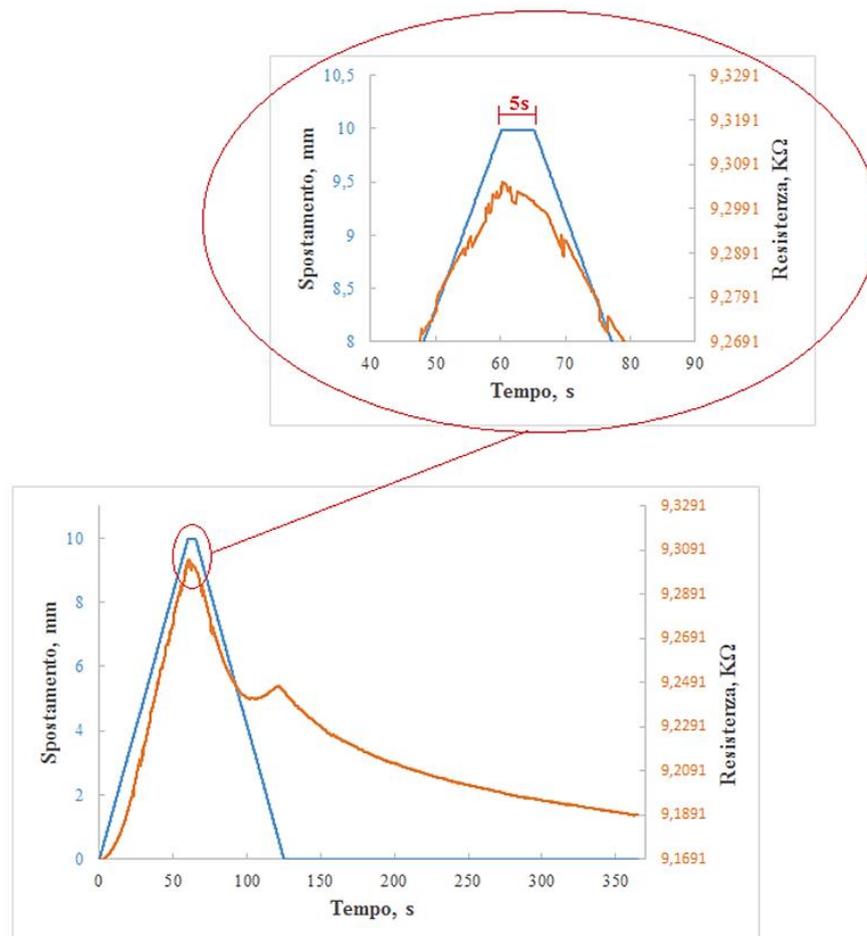


Figura 9.45 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 8 (10 mm/min, 10 mm, 5 s) su un campione di SEBS-5.0.

In corrispondenza del punto di ritorno a 0 mm del profilo di spostamento, è stato calcolato un valore di R_a di circa 1% al di sopra del valore di resistenza iniziale (**Figura 9.46**).

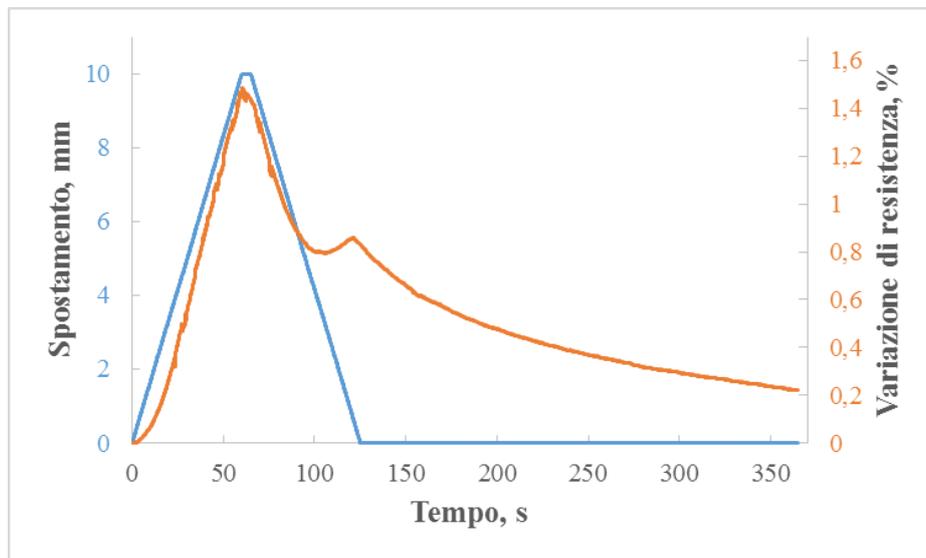


Figura 9.46 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 8 (10 mm/min, 10 mm, 5 s) su un campione di SEBS-5.0.

TEST 9 (10 mm/min, 10 mm, 10 s)

In condizioni di velocità pari a 10 mm/min, spostamento massimo di 10 mm e tempo di mantenimento di 10 s, il campione di SEBS-5.0 ha raggiunto un carico massimo del valore di 1.7 N (**Figura 9.47**).

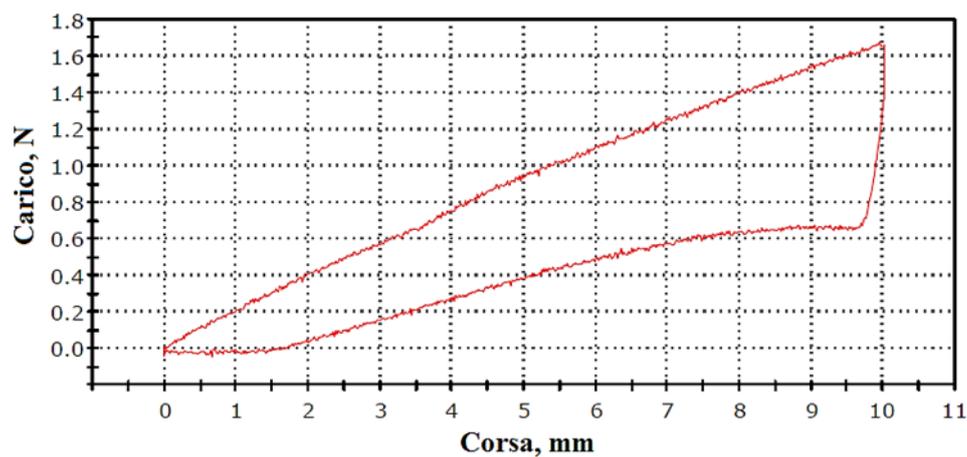


Figura 9.47 Curva corsa-carico di test 9 (10 mm/min, 10 mm, 10 s) su SEBS-5.0.

Nel grafico in **Figura 9.48**, guardando l'andamento della variazione di resistenza (curva di color arancione) si nota che il campione non ha recuperato il valore di resistenza iniziale entro i 2 minuti riservati ai fenomeni di rilassamento.

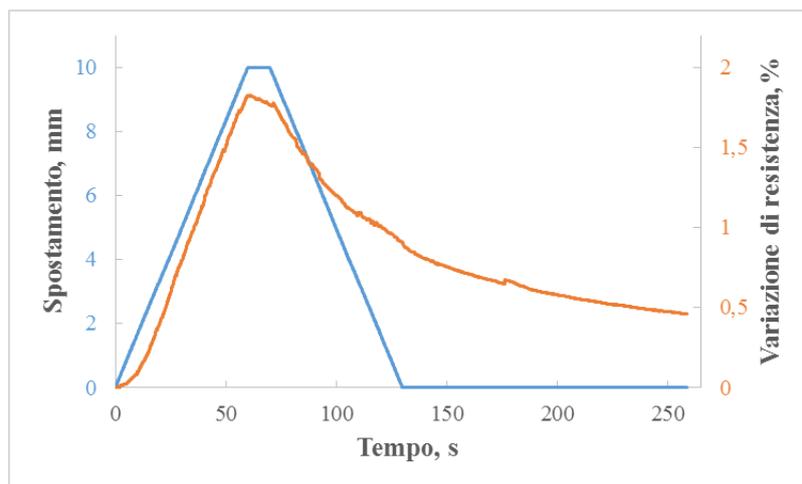


Figura 9.48 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 9 (10 mm/min, 10 mm, 10 s) su un campione di SEBS-5.0.

In tali condizioni si è ottenuto un basso valore di v_2 a significare che nel tratto di mantenimento del carico in corrispondenza dello spostamento massimo il campione non ha avuto una brusca variazione di resistenza (**Figura 9.49**).

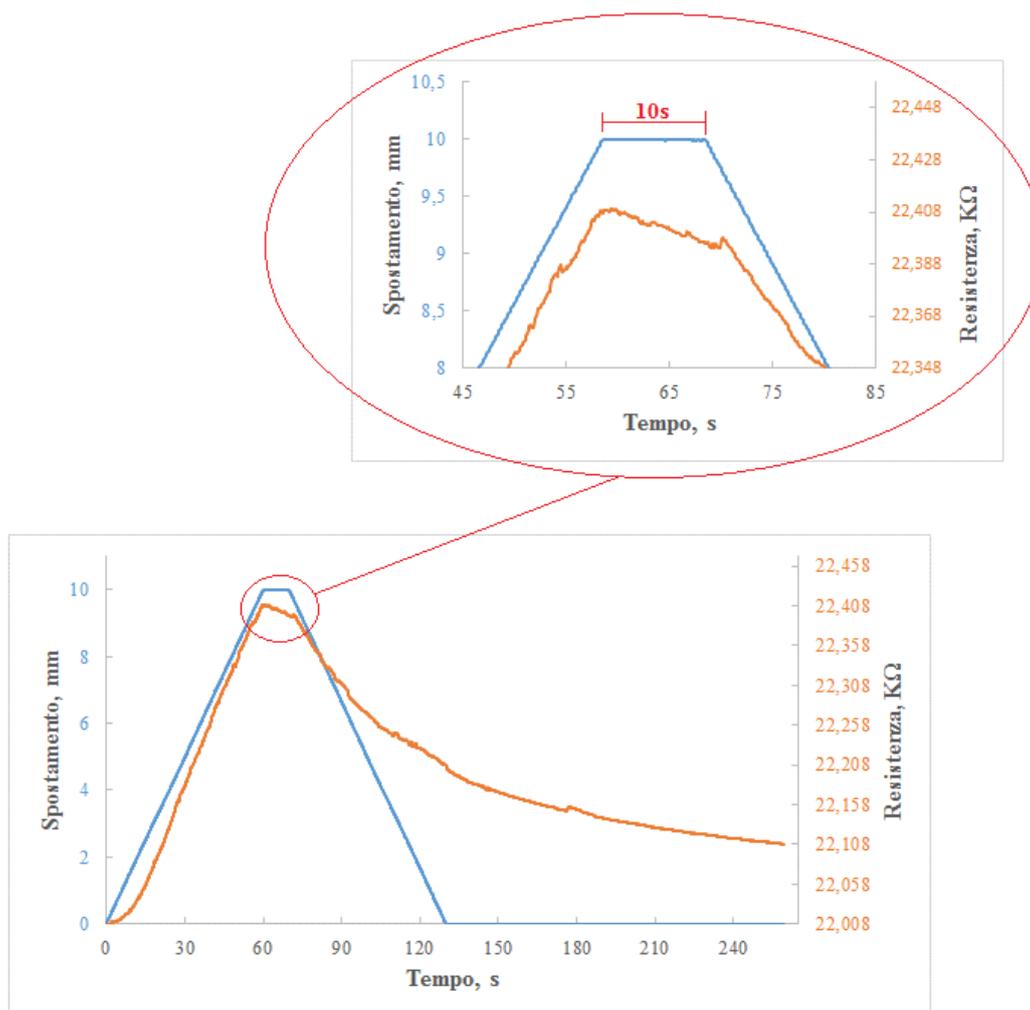


Figura 9.49 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento ottenuto dal test 9 eseguito su un provino di SEBS-5.0.

Considerazioni conclusive

Analizzando i valori calcolati per i vari parametri di confronto (riassunti in **Tabella 9.3** e in **Tabella 9.4**), tenendo conto delle condizioni secondo cui è stata eseguita ciascuna prova, e confrontandoli tra di essi, si è giunti alla conclusione che le condizioni di prova in cui il composito SEBS-5.0 ha mostrato un comportamento piezoresistivo prossimo al comportamento ideale sono state:

- velocità = 10 mm/min
- spostamento massimo = 10 mm
- tempo di mantenimento = 10 s.

Il requisito da soddisfare con maggiore priorità è basato sul valore del rapporto V_3/V_2 (che deve risultare il più alto possibile); nelle condizioni di prova previste dal test 9, questo requisito è risultato pari a 3.98, ovvero il più elevato tra tutti i valori calcolati per gli altri test eseguiti. Nonostante il campione abbia dimostrato di non recuperare, entro fine prova, il valore iniziale di resistenza elettrica, si è comunque ritenuto opportuno designare le condizioni del test 9 come ottimali dal momento che questo tipo di imprecisione sarebbe ben gestibile mettendo a punto un buon sistema di gestione elettronica alla base del sensore.

9.2.3. SEBS-6.0

Dal punto di vista meccanico, nelle prove caratterizzate da uno spostamento massimo di 2 mm si è raggiunto, in media, un carico massimo pari a 0.46 N, per uno spostamento massimo di 5 mm si è raggiunto un carico massimo di circa 1.1 N in media e per uno spostamento massimo di 10 mm si è raggiunto, in media, un carico massimo di 1.8 N. Confrontando questi valori con quelli calcolati per il nanocomposito SEBS-5.0 si è avuta la conferma che il filler (nel caso in esame i nanotubi) ha un effetto di rinforzo sulla matrice. Infatti, i valori medi di carico massimo calcolati per il nanocomposito SEBS-6.0 sono risultati essere maggiori (seppur di pochissimi N) di quelli calcolati per il nanocomposito SEBS-5.0, ad indicare che all'aumentare della percentuale di filler si osserva un miglioramento delle proprietà meccaniche.

Dal punto di vista elettrico, invece, i campioni hanno mostrato una resistenza iniziale compresa in un intervallo tra 1.36 k Ω e 3.37 k Ω , ovvero valori di resistenza minori di quelli osservati per il nanocomposito SEBS-5.0.

TEST 1 (10 mm/min, 2 mm, 2s)

Il grafico di output del dinamometro, in **Figura 9.50**, mostra che il carico massimo raggiunto da un campione di SEBS-6.0 nelle condizioni del test 1 è stato dello 0.1 al di sopra della media.

Come indicato dal grafico in **Figura 9.51**, il campione ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica superficiale in un tempo record di 0.29 s, praticamente in maniera istantanea.

Il campione ha, inoltre, mostrato un basso valore di ΔR_2 e un valore altissimo del rapporto V_3/V_2 (**Figura 9.52**).

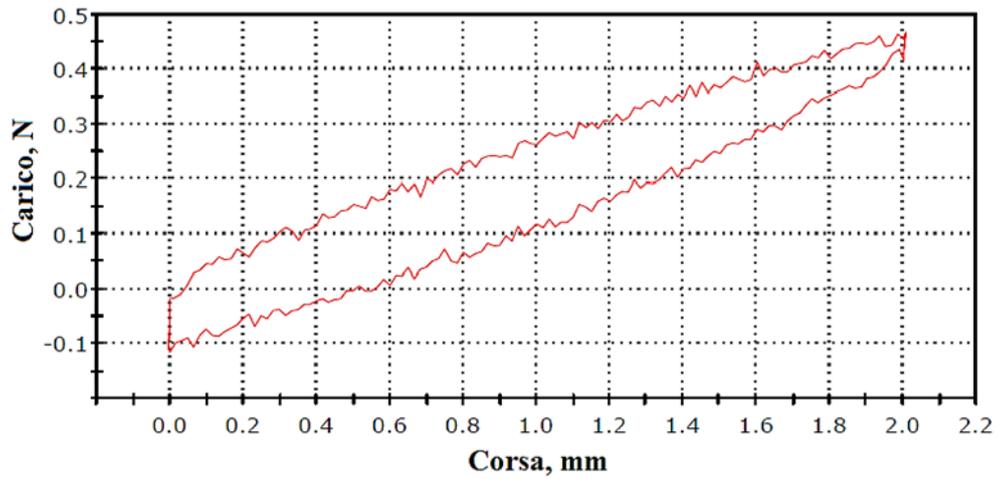


Figura 9.50 Curva corsa-carico di test 1 (10mm/min, 2mm 2s) su un campione di SEBS-6.0.

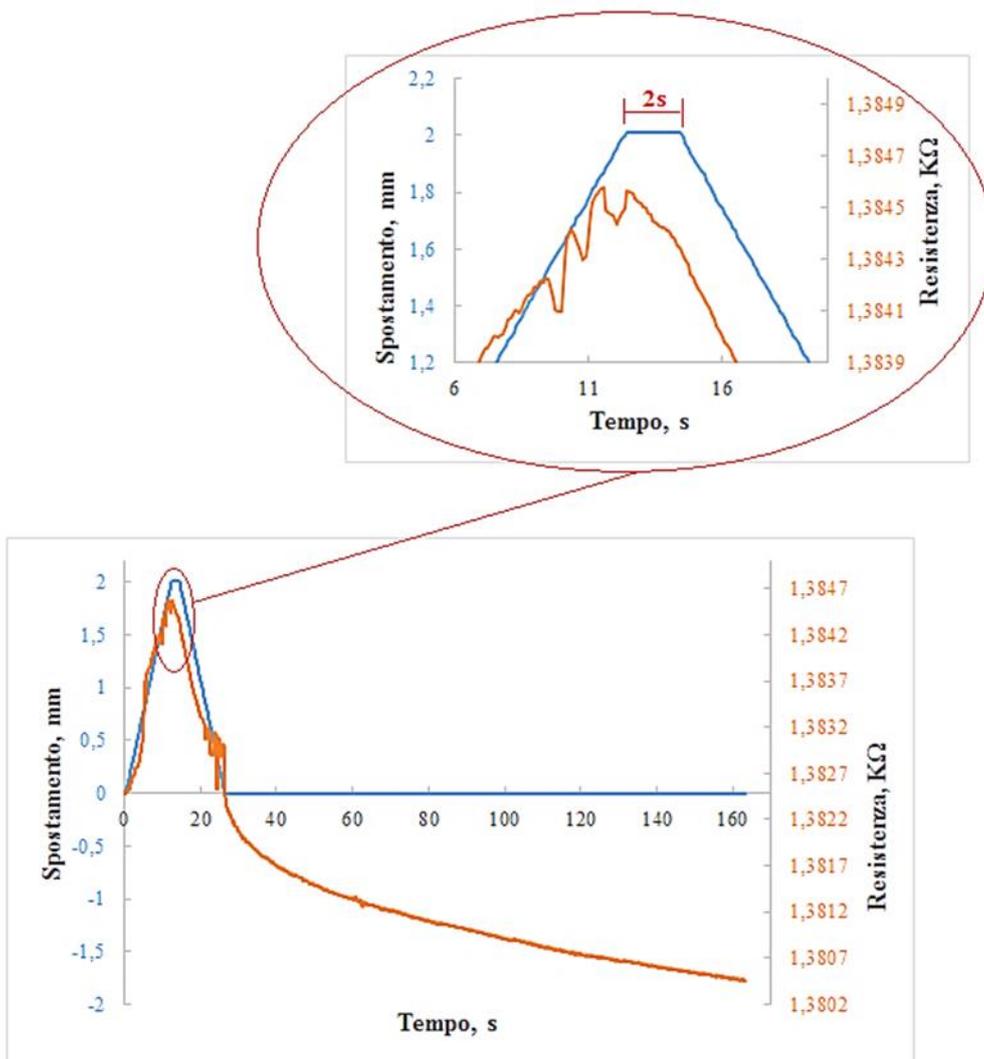


Figura 9.51 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 1 (10 mm/min, 2mm, 2 s) sul provino di SEBS-6.0.

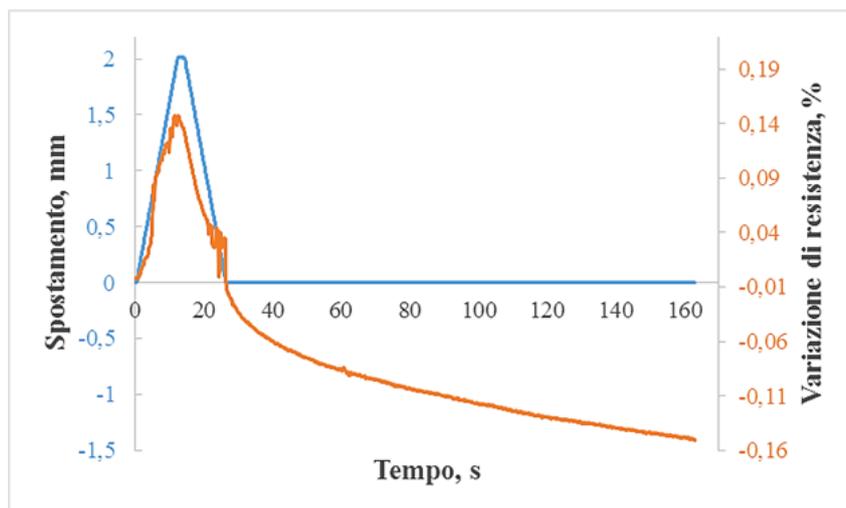


Figura 9.52 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 1 (10 mm/min, 2mm, 2 s) su un campione di SEBS-6.0.

TEST 2 (10 mm/min, 2 mm, 5 s)

Nelle condizioni del test 2, il campione ha raggiunto un carico massimo di 0.02 N al di sopra della media (**Figura 9.53**).

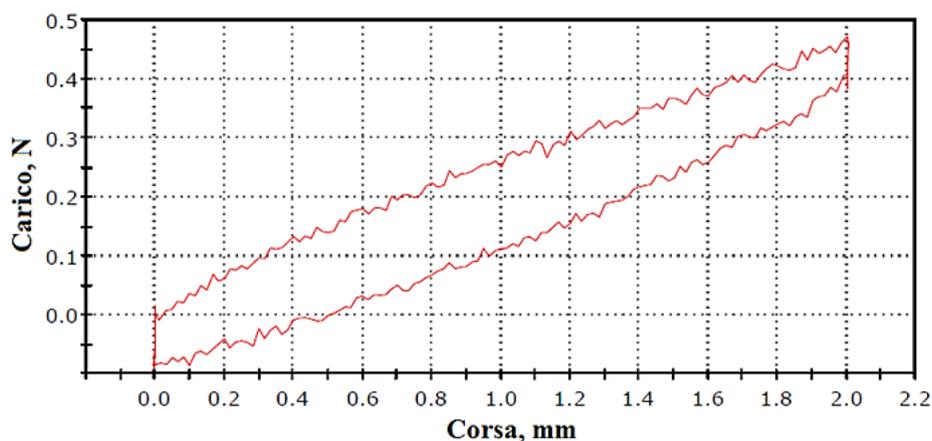


Figura 9.53 Curva corsa-carico del test 2 (10 mm/min, 2mm 5 s) su un campione di SEBS-6.0.

Dal grafico in **Figura 9.54** è possibile notare che il campione recupera il valore iniziale di resistenza elettrica anticipatamente al ritorno a 0 mm del profilo di spostamento, precisamente 12 s prima.

Inoltre, il campione ha mostrato un basso valore del rapporto V_3/V_2 e una variazione di resistenza elettrica superficiale dello 0.3 %, motivi per cui non ha esibito un buon comportamento piezoresistivo (**Figura 9.55**).

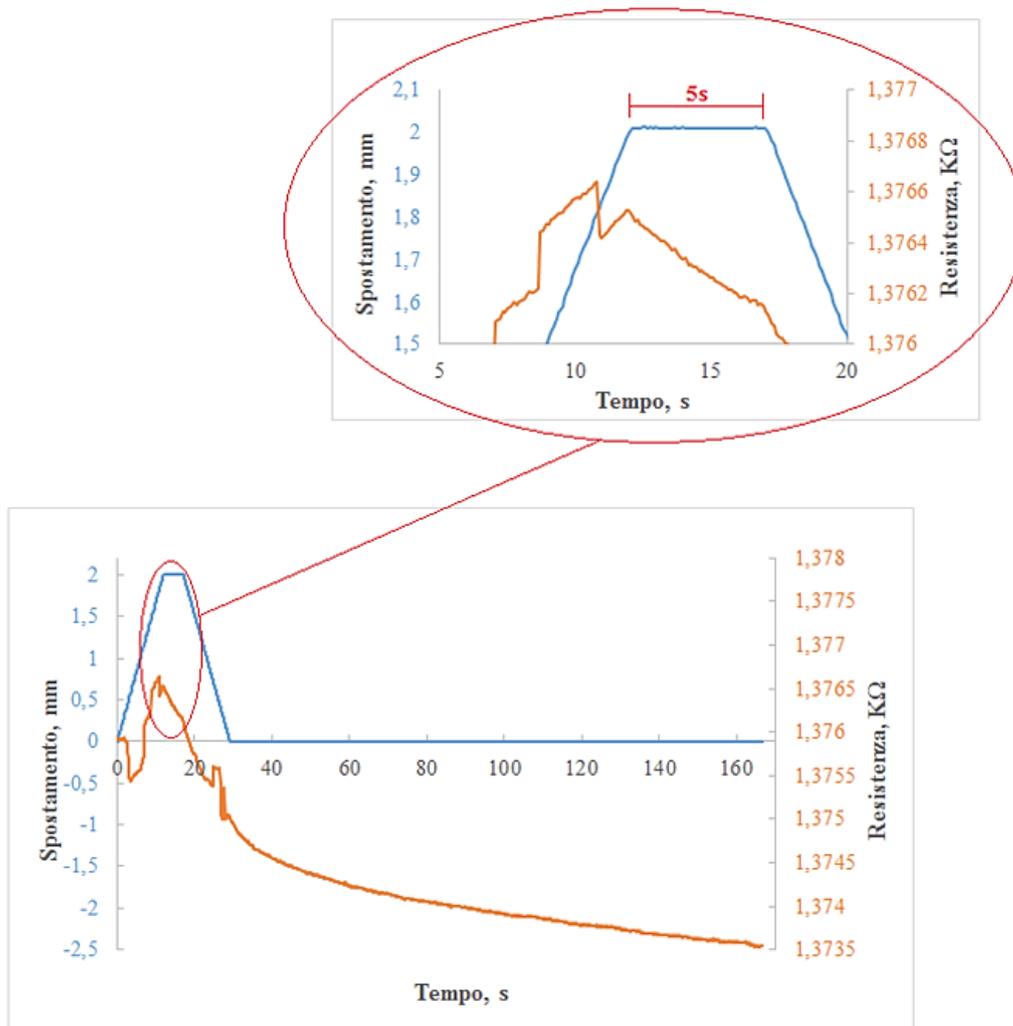


Figura 9.54. Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 2 (2 mm, 10 mm/min, 5 s) su SEBS-6.0.

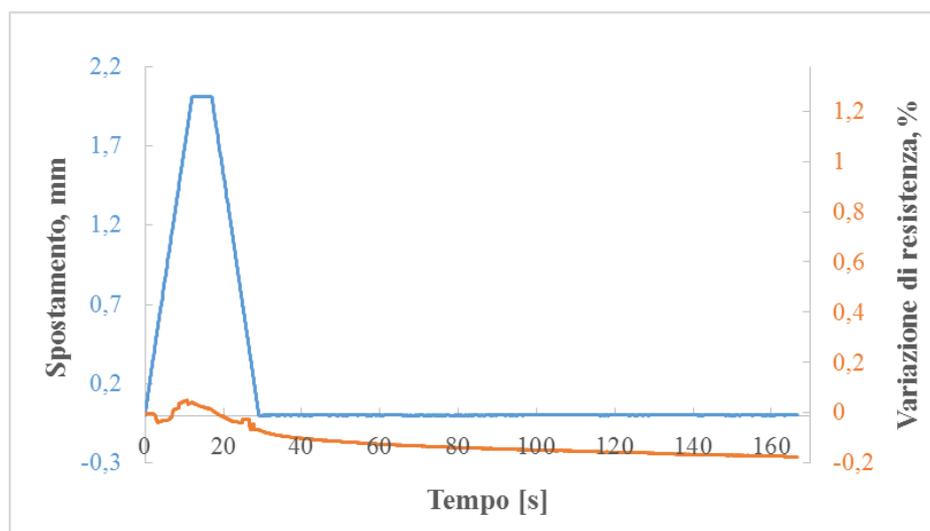


Figura 9.55 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 2 su SEBS-6.0.

TEST 3 (10 mm/min, 2 mm, 10 s)

In tali condizioni, il campione ha raggiunto un carico massimo pari a 0.44 N, come indicato in **Figura 9.56**.

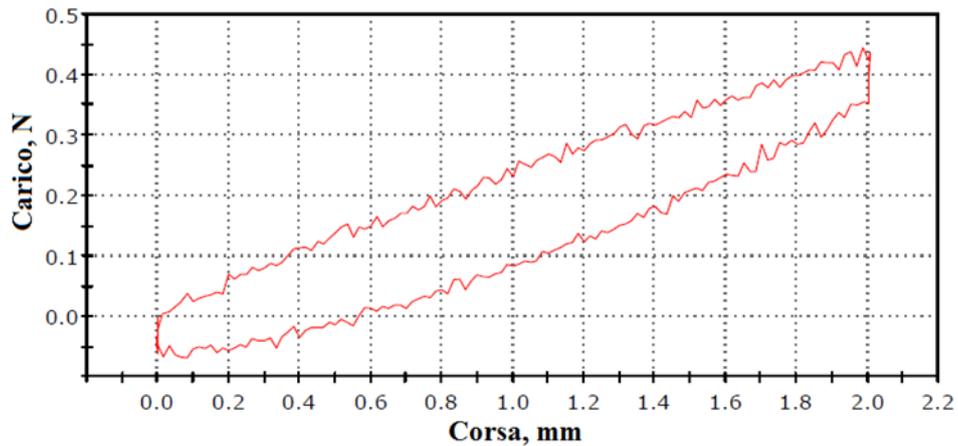


Figura 9.56 Curva corsa-carico di test 3 (10 mm/min, 2mm, 10 s) su SEBS-6.0.

Nel tratto di mantenimento in corrispondenza dello spostamento massimo, si è avuto un calo di resistenza elettrica superficiale di 1 solo Ohm, come mostrato nell'ingrandimento di **Figura 9.57**.

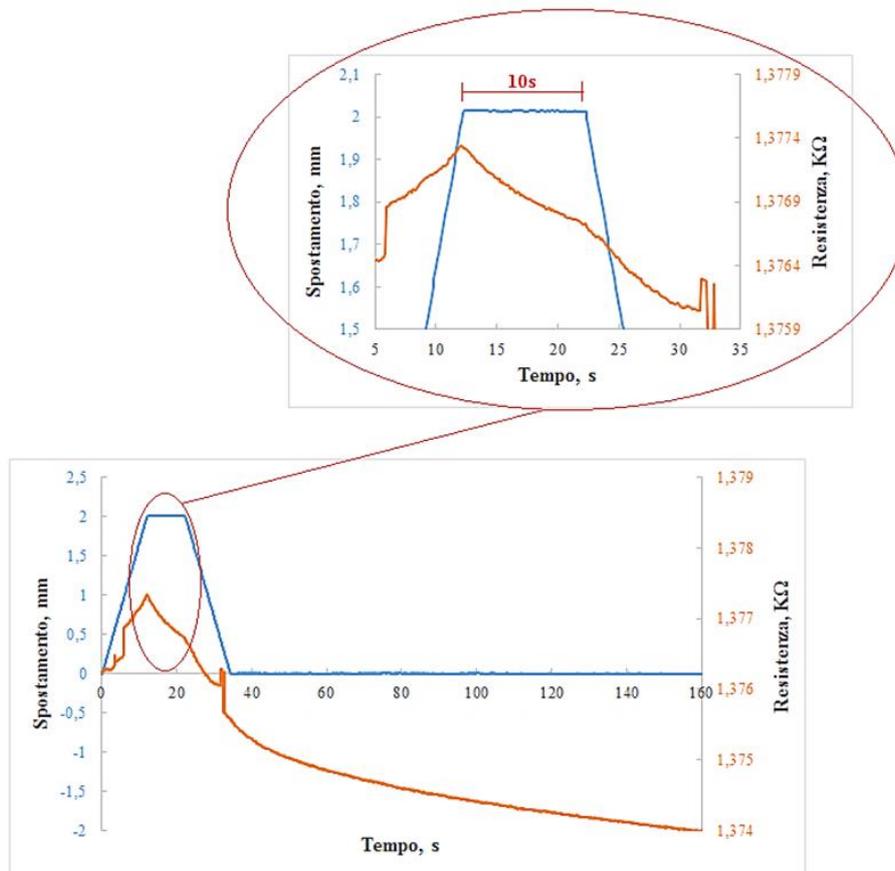


Figura 9.57 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 3 (10 mm/min, 2 mm 10 s) sul provino di SEBS-6.0.

Come si evince dal grafico in **Figura 9.58**, il campione ha mostrato una bassa variazione di resistenza elettrica superficiale.

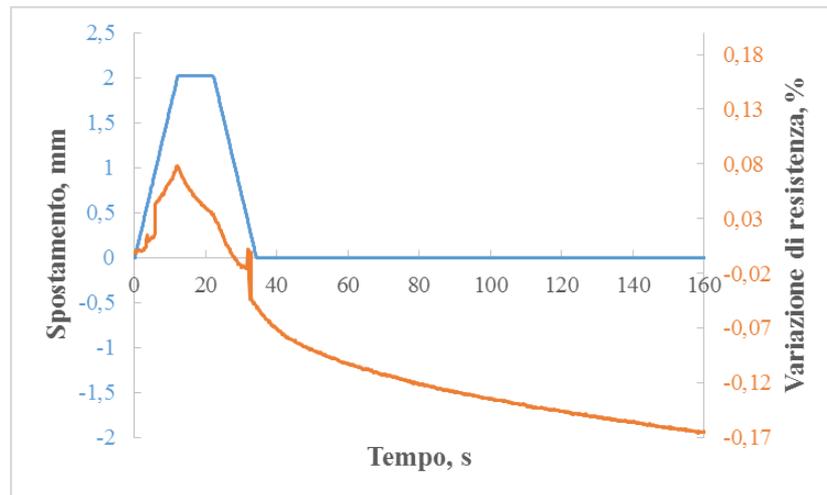


Figura 9.58. Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza del test 3 (10 mm/min, 2 mm, 10 s) su un campione di SEBS-6.0.

TEST 4 (10 mm/min, 5 mm, 2 s)

In tali condizioni di prova, il campione ha raggiunto un carico massimo di 0.05 N al di sopra del carico massimo medio calcolato (**Figura 9.59**).

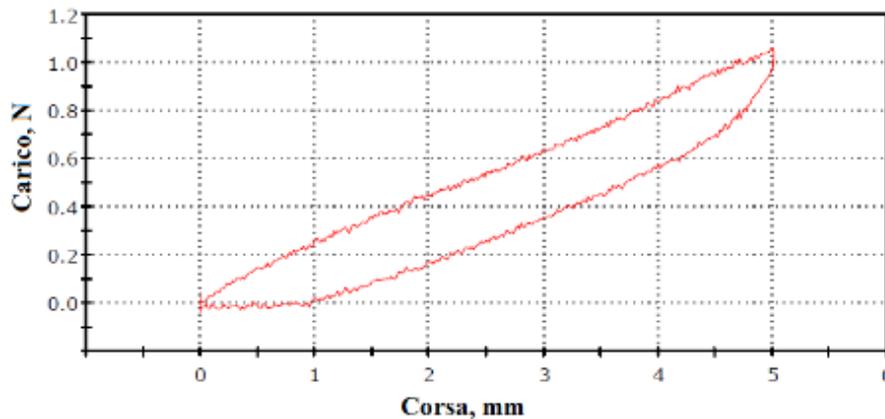


Figura 9.59 Curva corsa-carico relativa al test 4 (10 mm/min, 5 mm, 2 s) sul provino di SEBS-6.0.

Il campione ha mostrato una leggera riduzione di resistenza elettrica superficiale in corrispondenza del tratto di mantenimento del carico, come si evince dall'ingrandimento in **Figura 9.60**.

Nel grafico in **Figura 9.61** è evidente il basso valore di ΔR_2 esibito dal campione in esame e il recupero del valore iniziale di resistenza elettrica in 3 s a partire dal ritorno a zero del profilo di spostamento. I valori calcolati per v_1 e v_2 sono risultati simili, indicando una similitudine del comportamento elettromeccanico tra il tratto a spostamento crescente e il tratto di mantenimento.

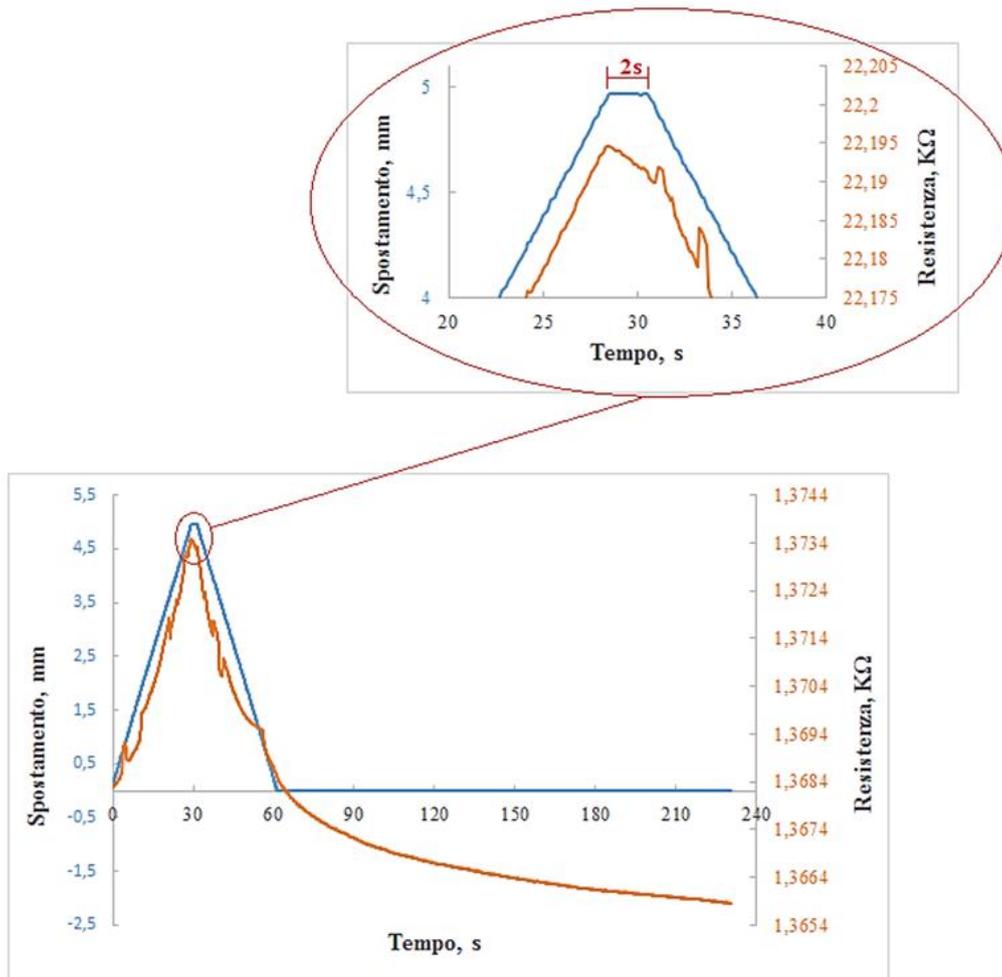


Figura 9.60 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento ottenuto dal test 4 su SEBS-6.0.

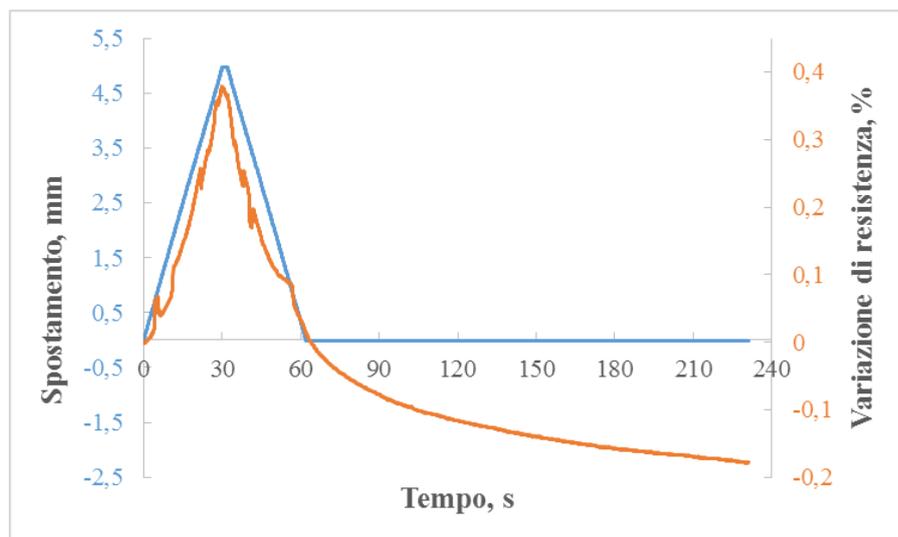


Figura 9.61 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 4 su SEBS-6.0.

TEST 5 (10 mm/min, 5 mm, 5 s)

Nel test 5, il campione di SEBS-6.0 ha raggiunto un carico massimo di 1N, come rappresentato nel grafico in **Figura 9.62**.

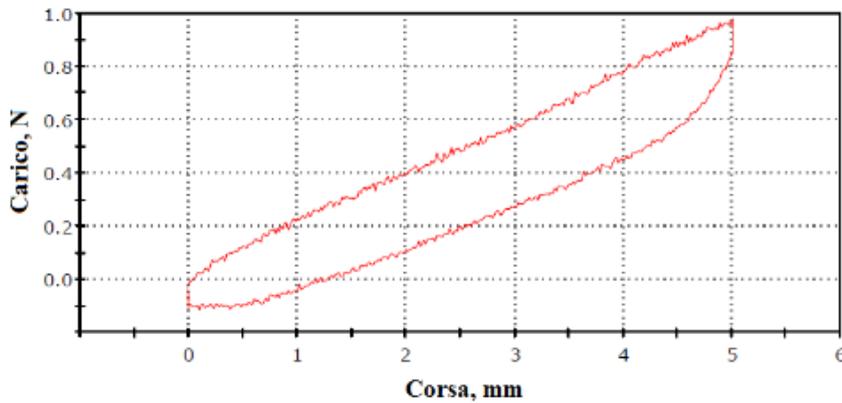


Figura 9.62 Curva corsa-carico di test 5 (5 mm, 10 mm/min, 5 s) su SEBS-6.0.

Il campione non ha mostrato un buon comportamento piezoresistivo, come si evince guardando il grafico in **Figura 9.63**.

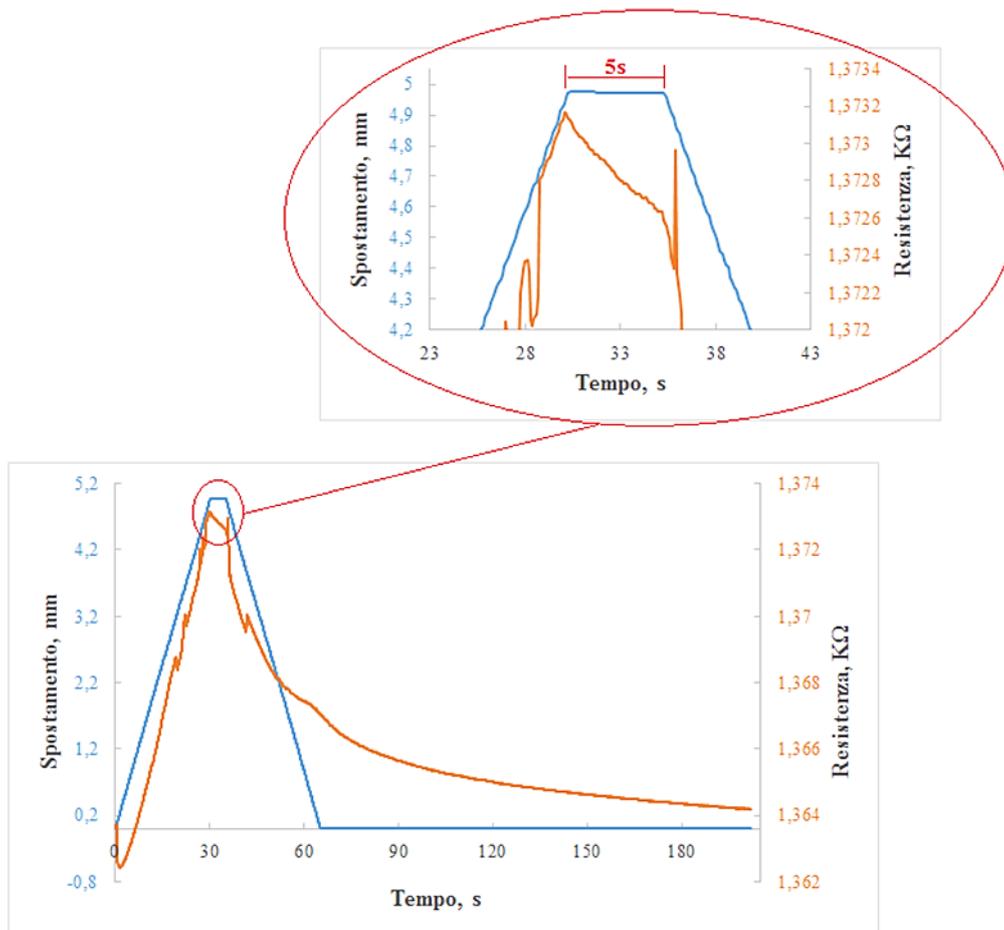


Figura 9.63 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 5 su SEBS-6.0.

All'incrementare dello spostamento della traversa (nella parte iniziale della curva) è corrisposta una diminuzione della resistenza elettrica superficiale. Il campione non ha recuperato il valore di resistenza di partenza entro fine prova (**Figura 9.64**).

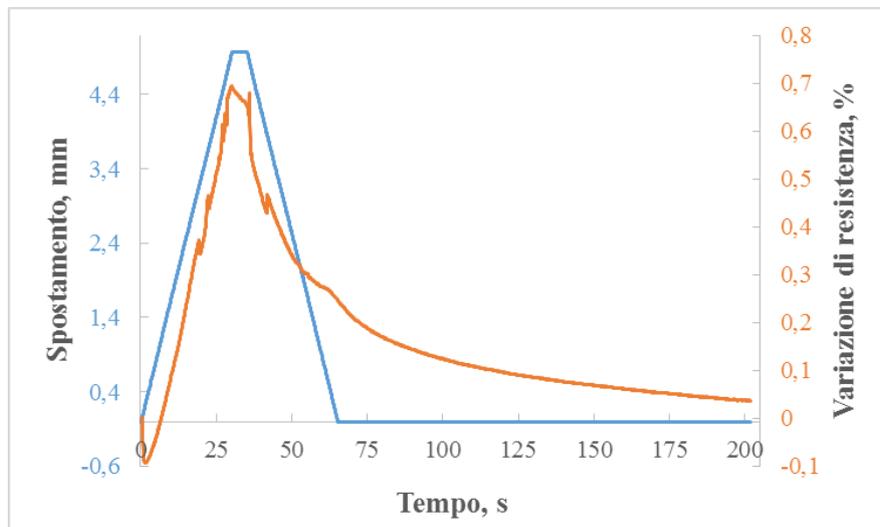


Figura 9.64 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza del test 5 su un campione di SEBS-6.0.

TEST 6 (10 mm/min, 5 mm, 10 s)

Come indicato nel grafico in **Figura 9.65**, nelle condizioni del test 6 il campione ha raggiunto un carico massimo pari ad 1 N.

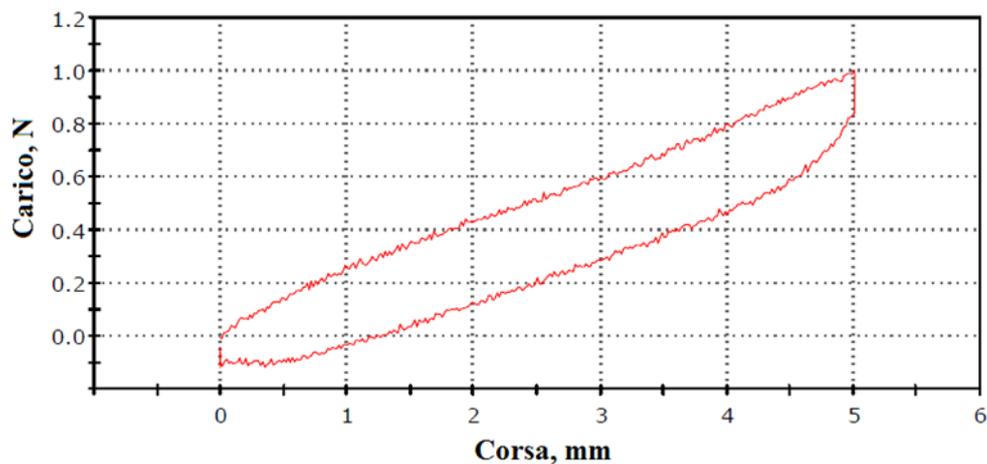


Figura 9.65 Curva corsa-carico di test 6 (5 mm, 10 mm/min, 10 s) su SEBS-6.0.

Inoltre, il campione ha mostrato un alto valore di R_b , come mostrato in **Figura 9.66** *Figura 9.66*. In **Figura 9.67**, invece, si può notare come le condizioni di velocità pari a 10 mm/min, spostamento massimo di 5 mm e tempo di mantenimento di 10 s, non sono ottimali per un buon comportamento piezoresistivo del campione dal momento che durante il periodo di mantenimento del carico in prossimità dello spostamento massimo si è verificato un brusco calo

del valore di resistenza. Lo stesso fenomeno si è verificato anche in corrispondenza del tratto a spostamento decrescente.

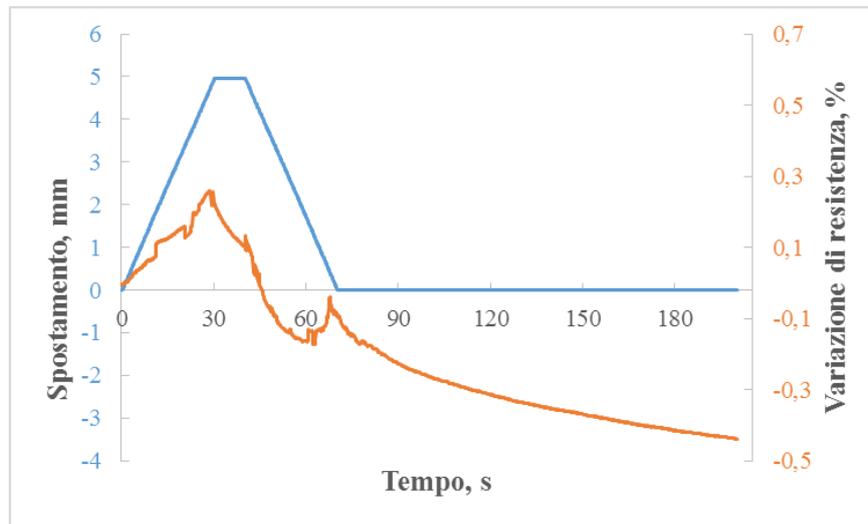


Figura 9.66 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 6 (5 mm, 10 mm/min, 10 s) su un campione di SEBS-6.0.

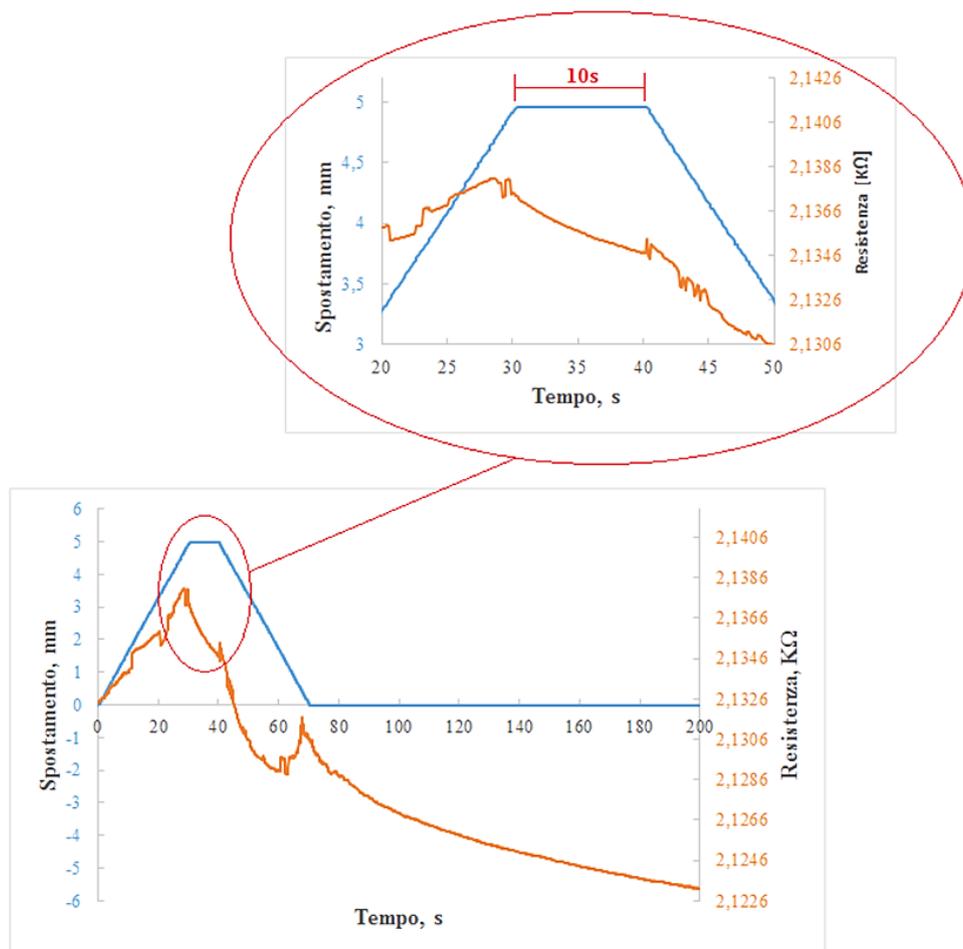


Figura 9.67 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 6 (10 mm/min, 5 mm 10 s) sul provino di SEBS-6.0.

TEST 7 (10 mm/min, 10 mm, 2 s)

Il campione di SEBS-6.0, in tali condizioni, ha raggiunto un carico massimo di 1.8 N (Figura 9.68).

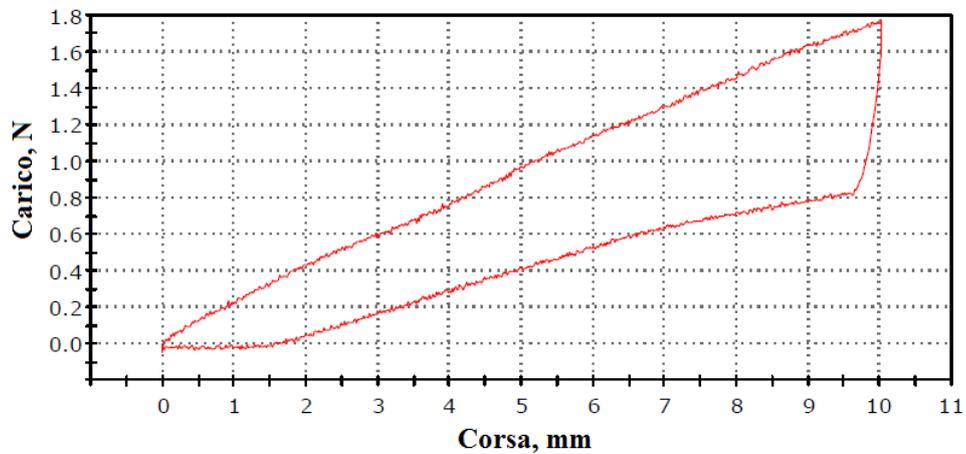


Figura 9.68 Curva corsa-carico di test 7 (10 mm/min, 10 mm, 2 s) su SEBS-6.0.

Dai grafici in Figura 9.69 e in Figura 9.70 si evince che il campione ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica in tempi molto lunghi. In corrispondenza del ritorno a 0 dello spostamento, la resistenza ha assunto un valore di circa lo 0.22 % superiore al valore iniziale.

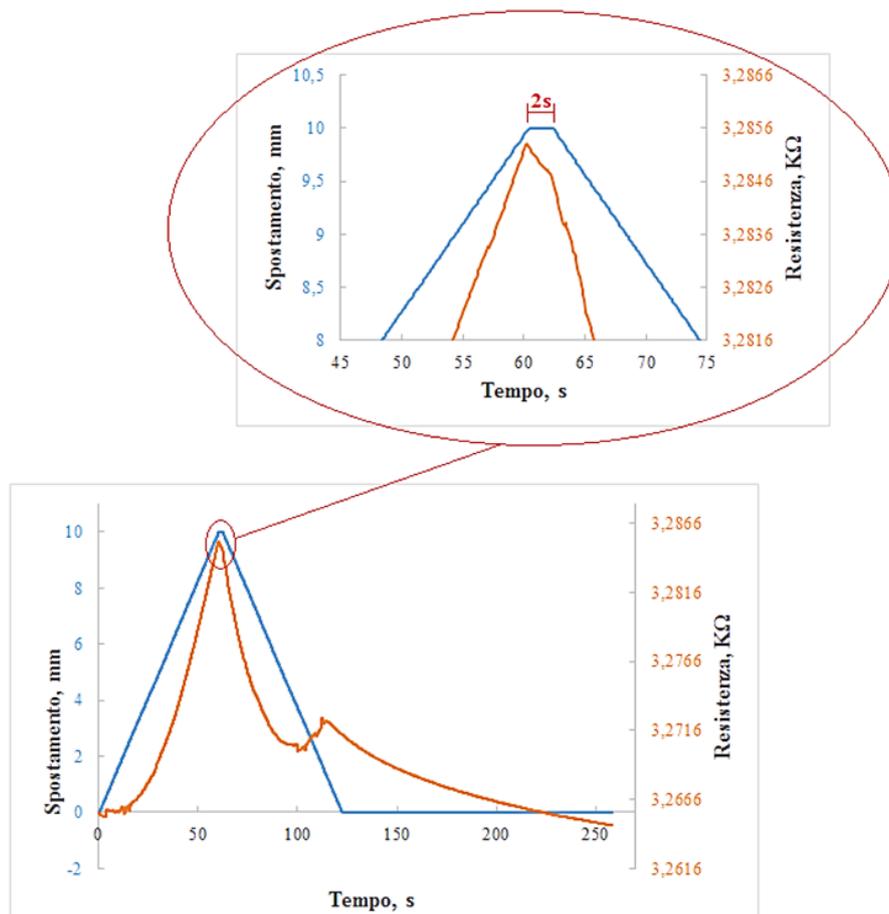


Figura 9.69 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 7 (10 mm/min, 10 mm, 2 s) su SEBS-6.0.

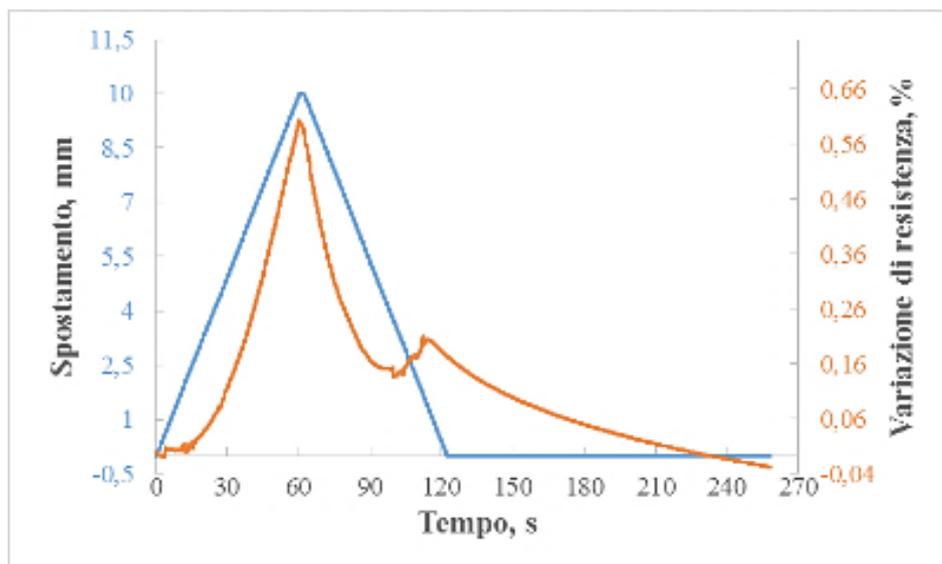


Figura 9.70 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 7 (10 mm/min, 10 mm, 2 s) su un campione di SEBS-6.0.

TEST 8 (10 mm/min, 10 mm, 5 s)

Il campione ha raggiunto un carico massimo di 1.75 N (Figura 9.71).

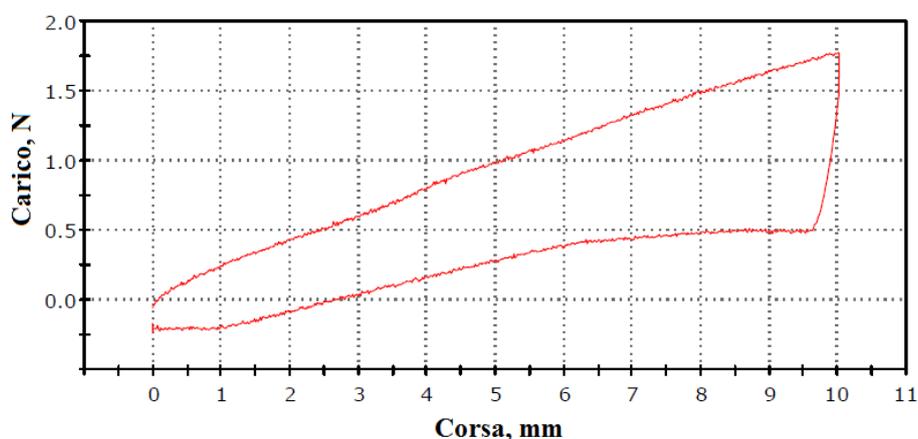


Figura 9.71 Curva corsa-carico di test 8 (10 mm/min, 10 mm, 5 s) su SEBS-6.0.

In tali condizioni, il campione ha mostrato un valore di R_a piuttosto elevato, come si evince dalla Figura 9.72.

Inoltre, il campione ha recuperato il valore iniziale di resistenza elettrica solo nella parte finale della prova (Figura 9.73).

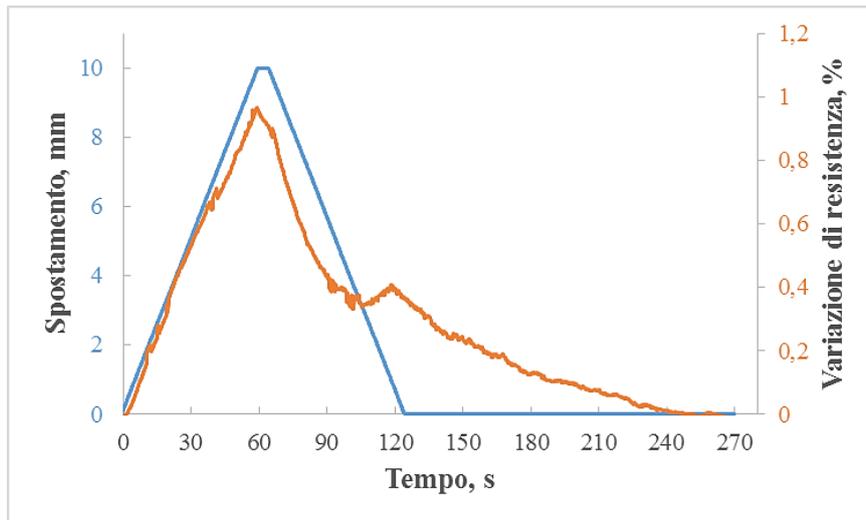


Figura 9.72 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 8 su un campione di SEBS-6.0

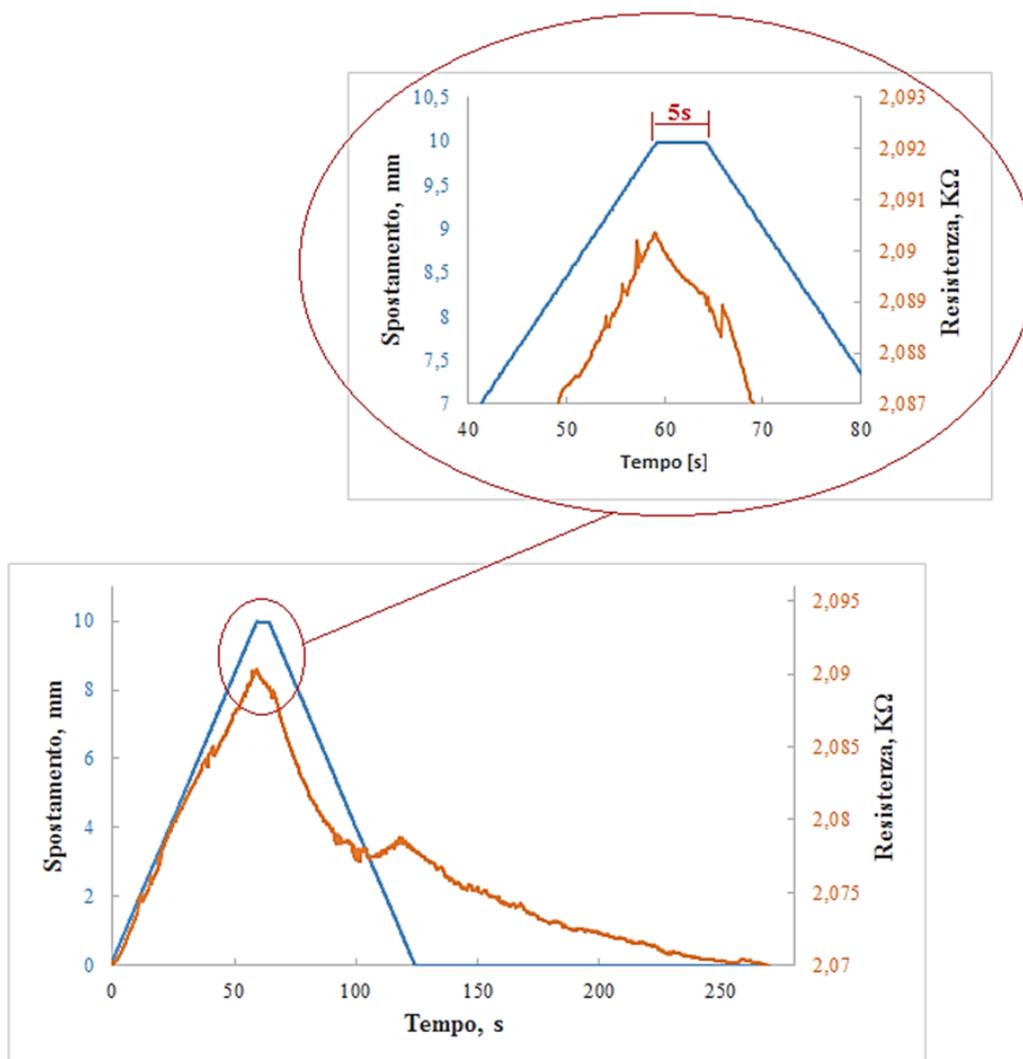


Figura 9.73 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento per test 8 (10 mm/min, 10 mm, 5 s) sul provino di SEBS-6.0.

TEST 9 (10 mm/min, 10 mm, 10 s)

In tali condizioni, il campione ha raggiunto un carico massimo di 1.8 N, come rappresentato nel grafico in **Figura 9.74**.

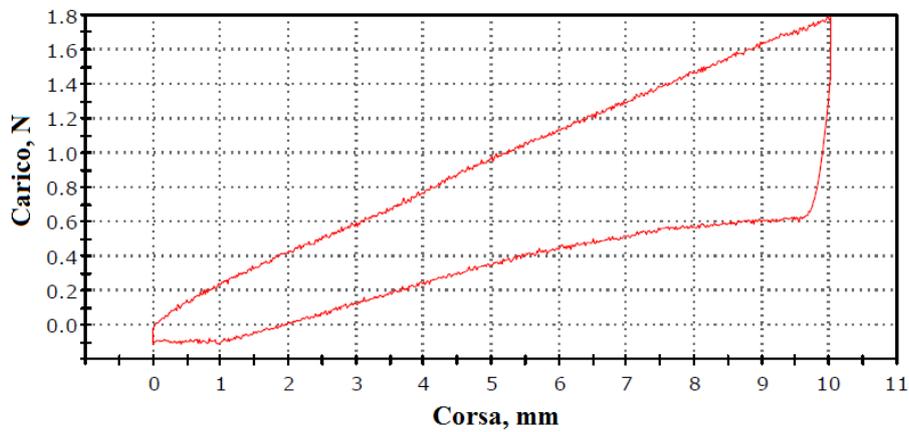


Figura 9.74 Curva corsa-carico relativo al test 9 (10 mm/min, 10 mm, 10 s) sul provino di SEBS-6.0.

Il valore di resistenza iniziale è stato raggiunto 44 s prima che il profilo di spostamento tornasse a 0 mm (**Figura 9.75**).

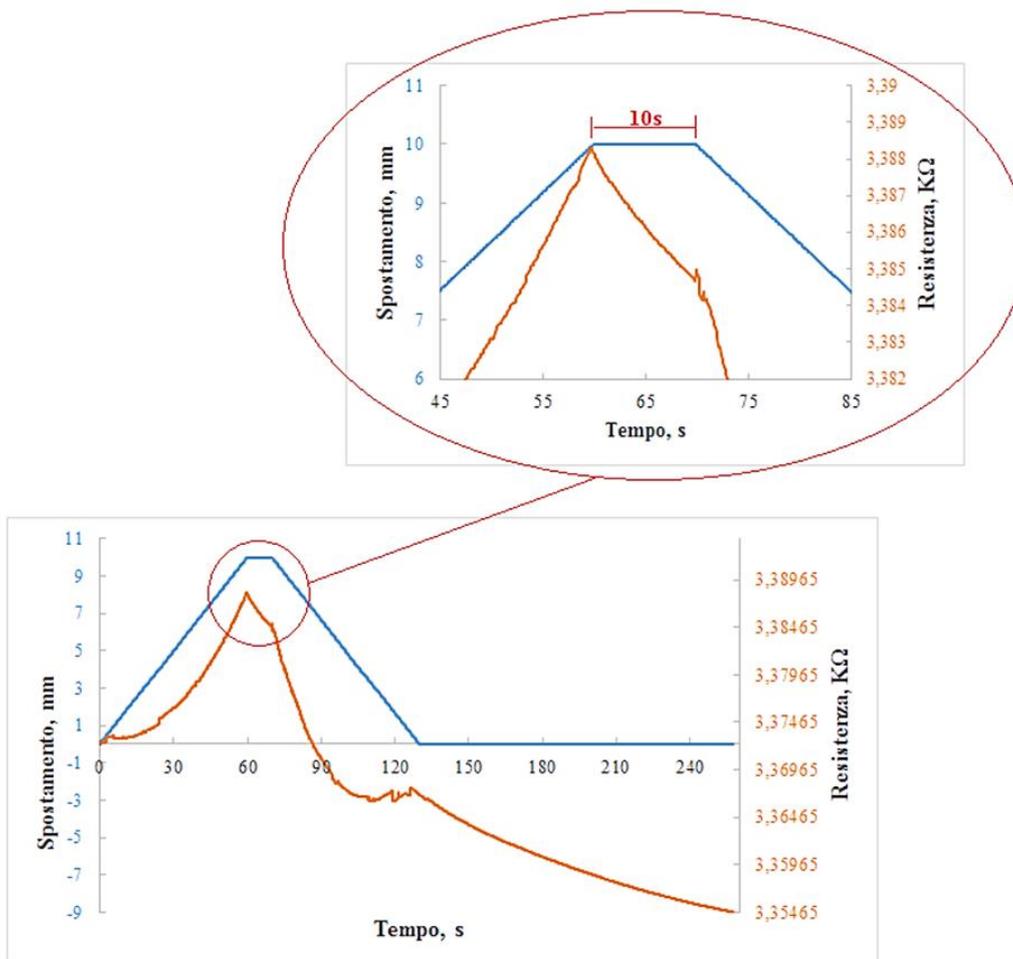


Figura 9.75 Grafico spostamento-tempo-resistenza e relativo ingrandimento relativo al test 9 su un campione di SEBS-6.0.

In corrispondenza del tratto di mantenimento, si è avuto un brusco calo del valore di resistenza che ha portato all'ottenimento di un valore di v_2 piuttosto elevato (**Figura 9.76**).

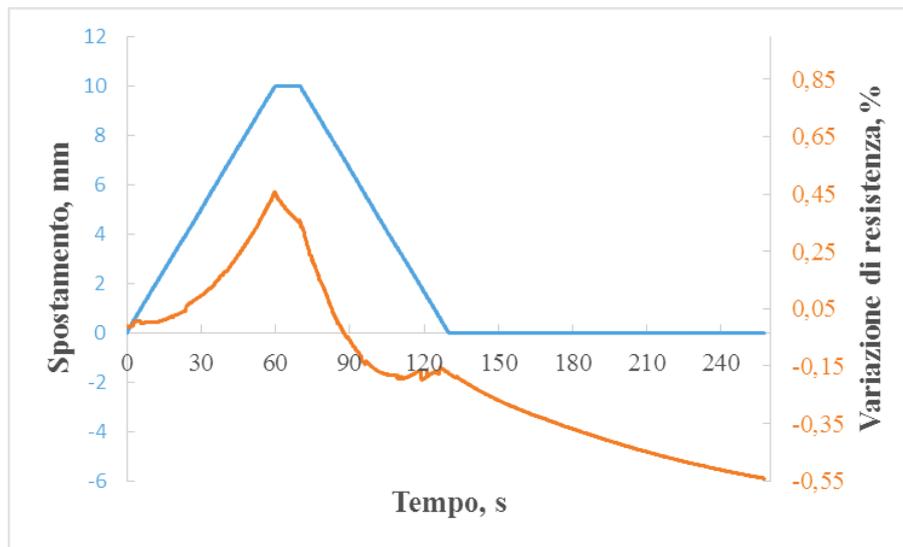


Figura 9.76 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza per test 9 su un campione di SEBS-6.0.

Considerazioni conclusive

Analizzando i valori calcolati per i vari parametri, nelle varie condizioni (riassunti in **Tabella 9.3** e in **Tabella 9.4**), e confrontandoli tra di essi, è emerso che le condizioni di prova in cui il composito SEBS-6.0 ha mostrato un comportamento piezoresistivo prossimo al comportamento ideale sono state:

- velocità = 10 mm/min
- spostamento massimo = 2 mm
- tempo di mantenimento = 2 s.

Anche in questo caso, è necessario ricordare al lettore che il requisito da soddisfare con maggiore priorità è basato sul valore del rapporto v_3/v_2 (che deve risultare il più alto possibile). Nelle condizioni di prova caratterizzanti il test 1 questo requisito è risultato essere pari a 18.85, il più alto in assoluto. Pertanto, tali condizioni sono state individuate come ottimali. Inoltre, al ritorno a zero del profilo di spostamento si è osservato il ritorno della resistenza elettrica al suo valore iniziale, quasi istantaneamente.

Individuate le condizioni in cui i due nanocompositi (SEBS-5.0 e SEBS-6.0) hanno esibito un buon comportamento piezoresistivo, si è deciso di indagare l'effetto di un eventuale aumento della velocità di spostamento della traversa sulla risposta piezoresistiva del materiale. Le prove sono state effettuate conservando le condizioni di spostamento massimo e tempo di mantenimento ritenute ottimali per ciascun nanocomposito, e variando solo la velocità di spostamento della traversa impostandola prima pari a 50 mm/min e poi pari a 100 mm/min.

Si sono effettuate, quindi, le prove elettromeccaniche elencate e definite in **Tabella 9.5**.

Tabella 9.5 Descrizione delle prove eseguite variando la velocità di spostamento della traversa.

Nome test	Campione sottoposto al test	Velocità spostamento traversa (mm/min)	Spostamento massimo (mm)	Tempo di mantenimento (s)
TEST 10	SEBS-5.0	50	10	10
TEST 11		100	10	10
TEST 12	SEBS-6.0	50	2	2
TEST 13		100	2	2

TEST 10 SU SEBS-5.0 (50 mm/min, 10mm, 10 s)

Impostando una velocità di spostamento della traversa del dinamometro pari a 50 mm/min, il campione SEBS-5.0 ha raggiunto un carico massimo pari a circa 2.4 N (**Figura 9.77**).

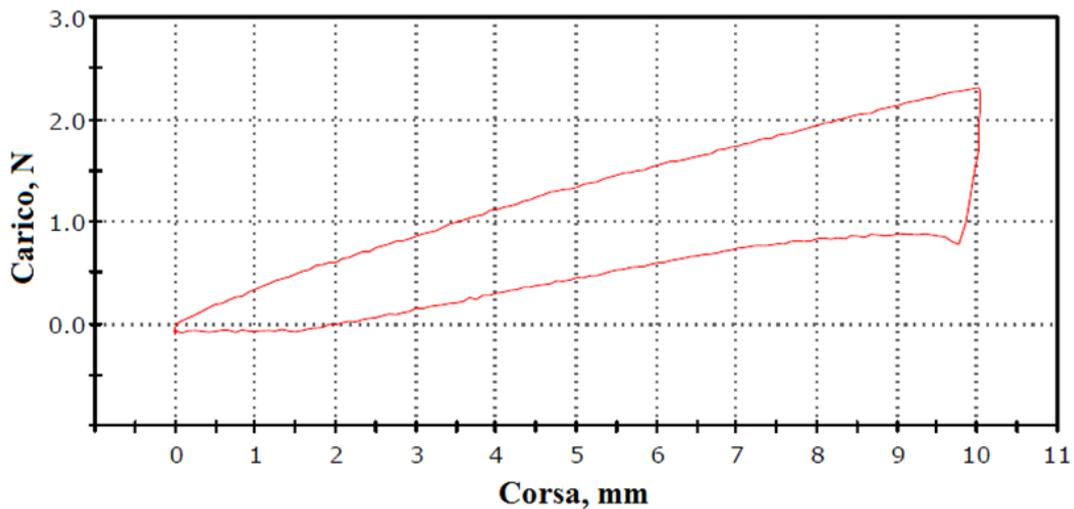


Figura 9.77 Curva corsa-carico ottenuta dal test 10 su un campione di SEBS-5.0.

Passando da una velocità di spostamento della traversa di 10 mm/min ad una velocità di 50 mm/min si verifica un brusco calo del valore di resistenza elettrica superficiale in prossimità del tratto di mantenimento (**Figura 9.78**), il che comporta un sensibile incremento del valore calcolato per il parametro v_2 .

Inoltre, si ha un'incremento del valore di R_a che passa dall'essere pari a 0.8 % al risultare pari a 1.8%, come indicato in **Figura 9.79**.

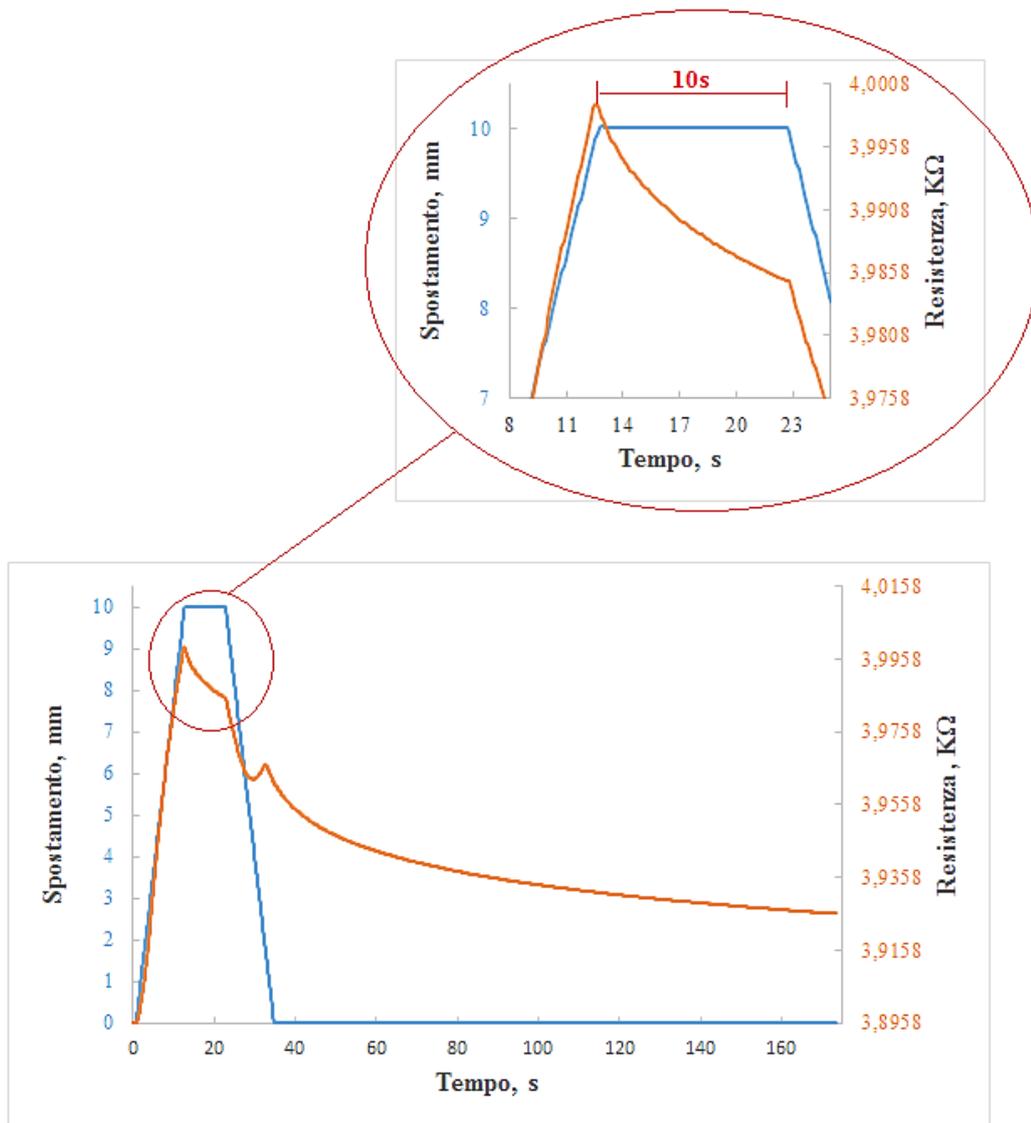


Figura 9.78 Curva spostamento-tempo-resistenza ottenuto dal test 10 su un campione di SEBS-5.0.

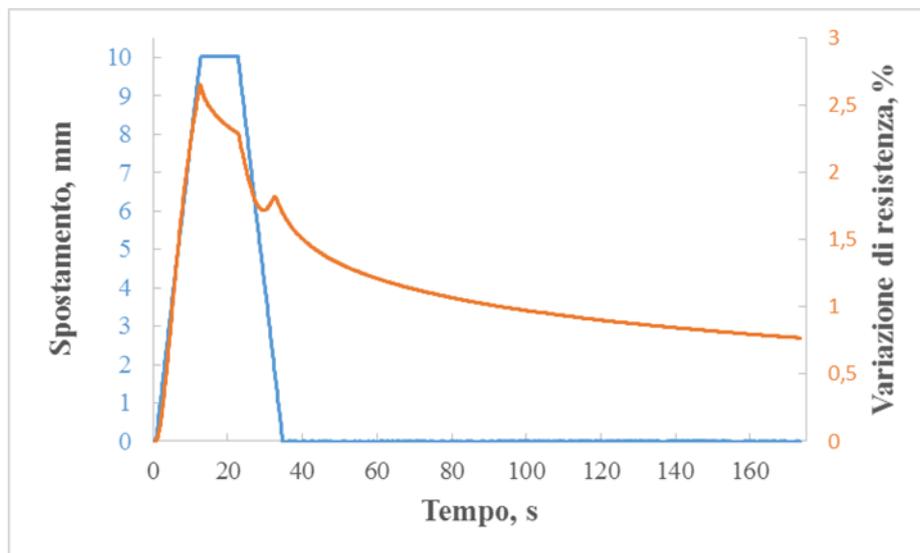


Figura 9.79 Curva spostamento-tempo-variazione di resistenza del test 10 su un provino di SEBS-5.0.

TEST 11 SU SEBS-5.0 (100 mm/min, 10 mm, 10 s)

Adottando una velocità di spostamento della traversa di 100 mm/min, il campione SEBS-5.0 nelle condizioni del test 11, ha raggiunto un carico massimo di 2.9 N (**Figura 9.80**). Dal grafico in **Figura 9.81** si evince chiaramente che il campione, entro fine prova, non ha recuperato il valore di partenza di resistenza elettrica superficiale.

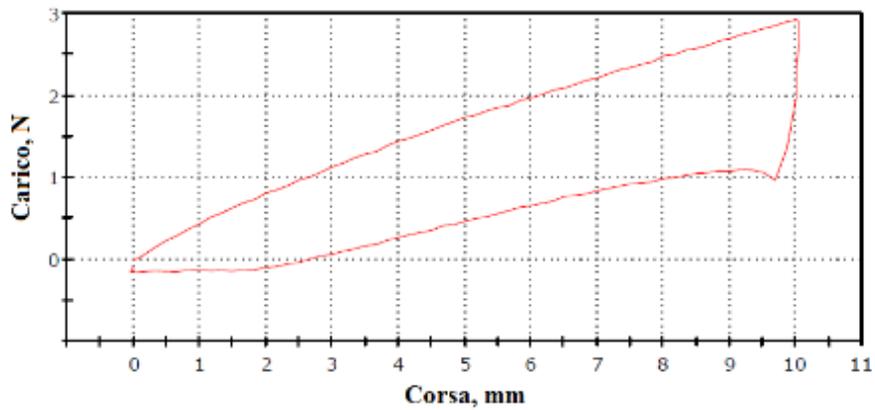


Figura 9.80 Curva corsa-carico ottenuta dal test 11 eseguito su un campione di SEBS-5.0.

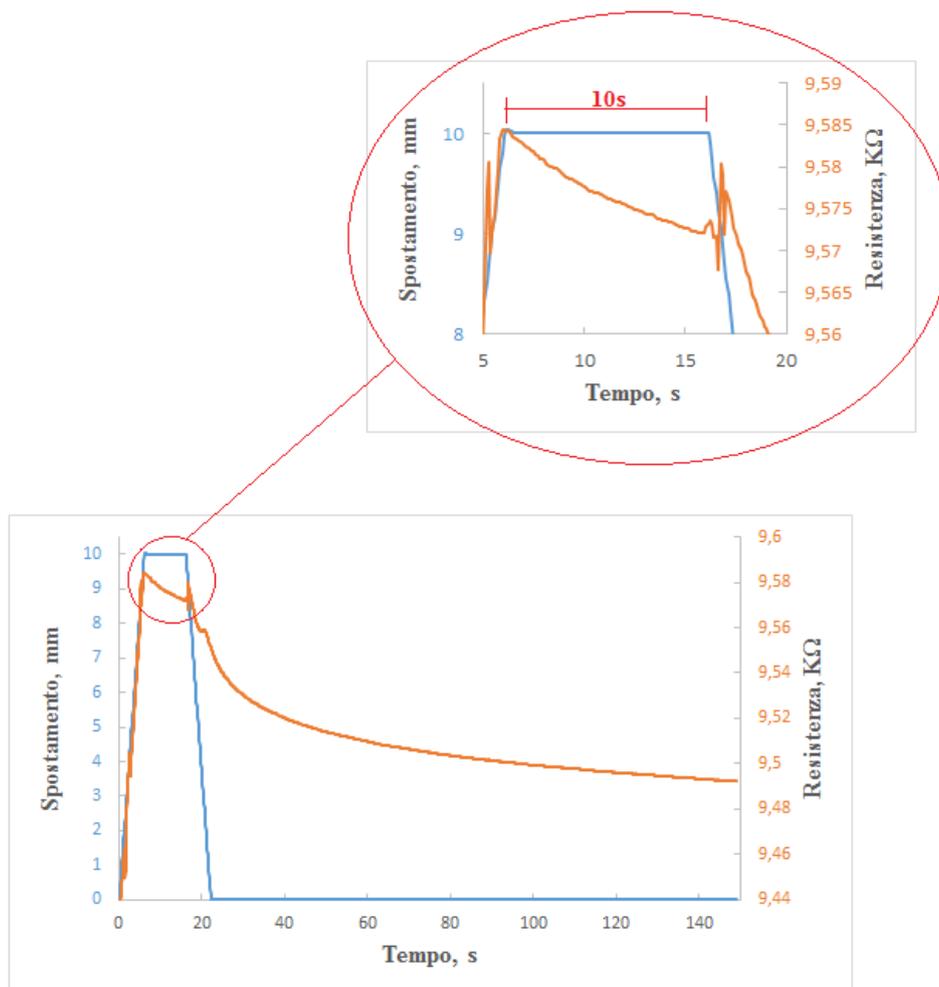


Figura 9.81 Curva spostamento-tempo-resistenza ottenuta dal test 11 eseguito su un campione di SEBS-5.0.

Il valore del parametro R_a calcolato è risultato essere pari all'1.3%, alto se rapportato con il valore calcolato per ΔR_1 che è risultato solo pari ad 1.6% (**Figura 9.82**).

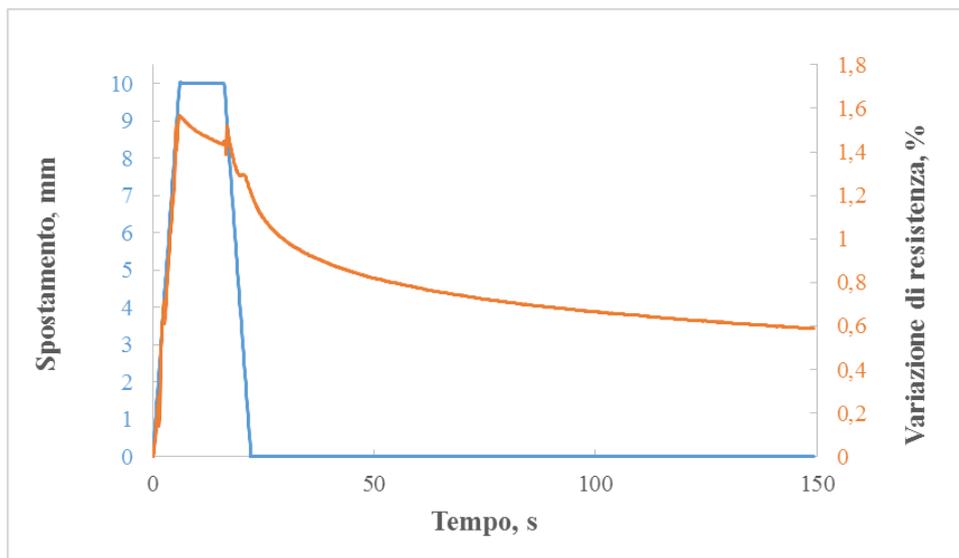


Figura 9.82 Curva spostamento-tempo-variazione di resistenza ottenuta dal test 11 eseguito su SEBS-5.0.

TEST 12 SU SEBS-6.0 (50 mm/min, 2 mm, 2 s)

Testando il nanocomposito SEBS-6.0 impostando una velocità di 50 mm/min, si è raggiunto un carico massimo pari a 0.49 N, come mostrato dal grafico in **Figura 9.83**.

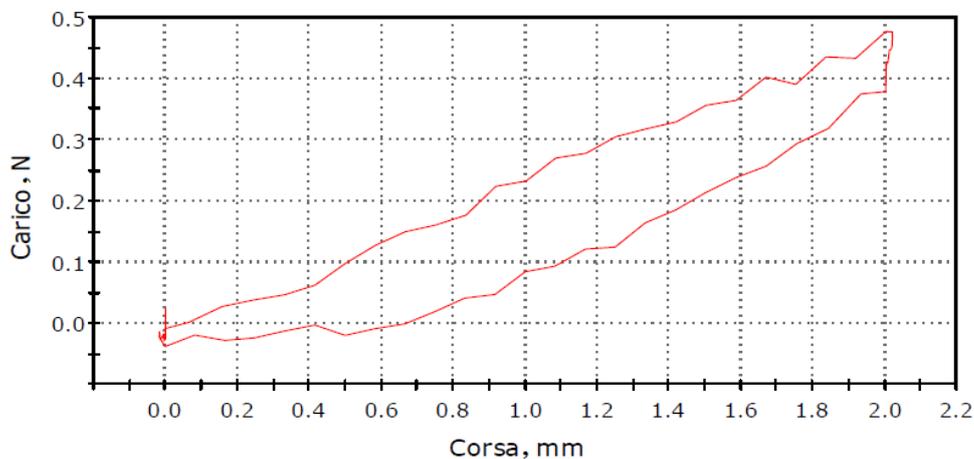


Figura 9.83 Curva corsa-carico ottenuta dal test 12 sul provino di SEBS-6.0.

Il campione ha mostrato un ritardo nel recuperare il valore iniziale di resistenza elettrica (**Figura 9.84** e **Figura 9.85**) e ha mostrato un valore di R_b pari a circa 0.1%.

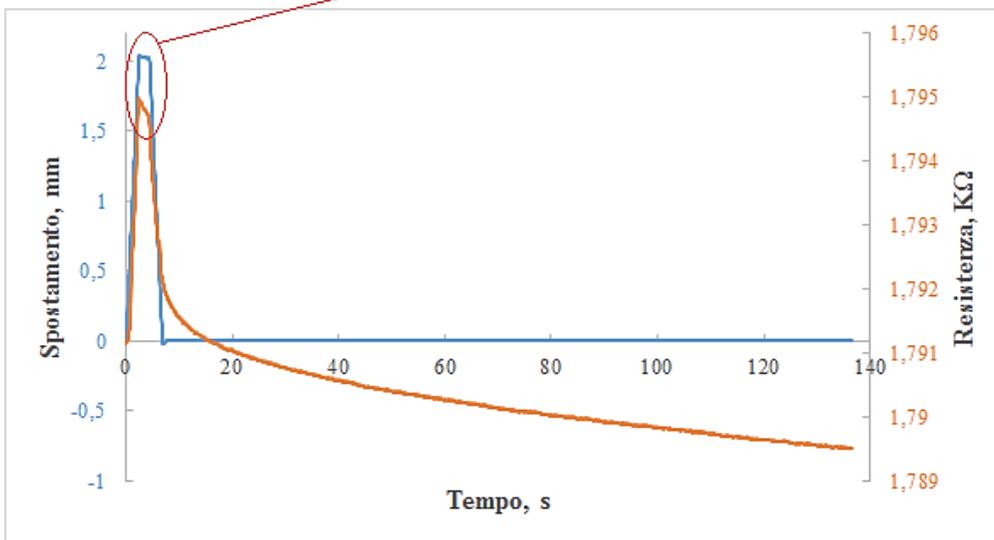
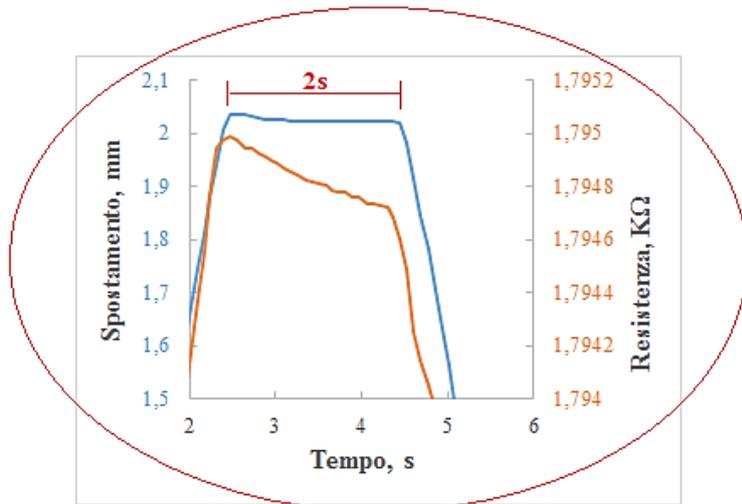


Figura 9.84 Grafico spostamento-tempo-resistenza elettrica ottenuta dal test 12 su SEBS-6.0.

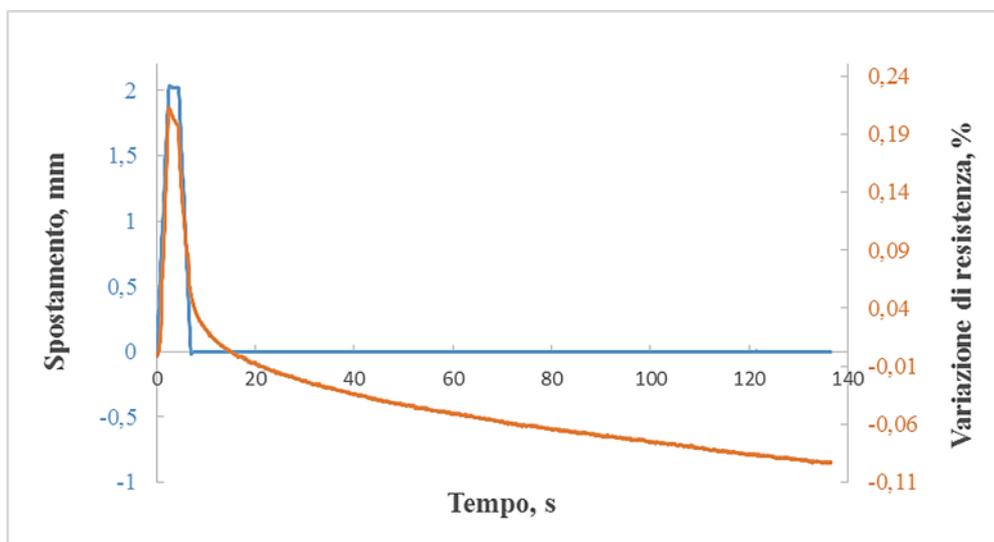


Figura 9.85 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza ottenuto dal test 12 su SEBS-6.0.

TEST 13 SU SEBS-6.0 (100 mm/min, 2 mm, 2s)

Il nanocomposito SEBS-6.0, testato secondo le condizioni di prova proprie del test 13, ha raggiunto un valore di carico massimo pari a 0.58 N, come indicato nel grafico in **Figura 9.86**.

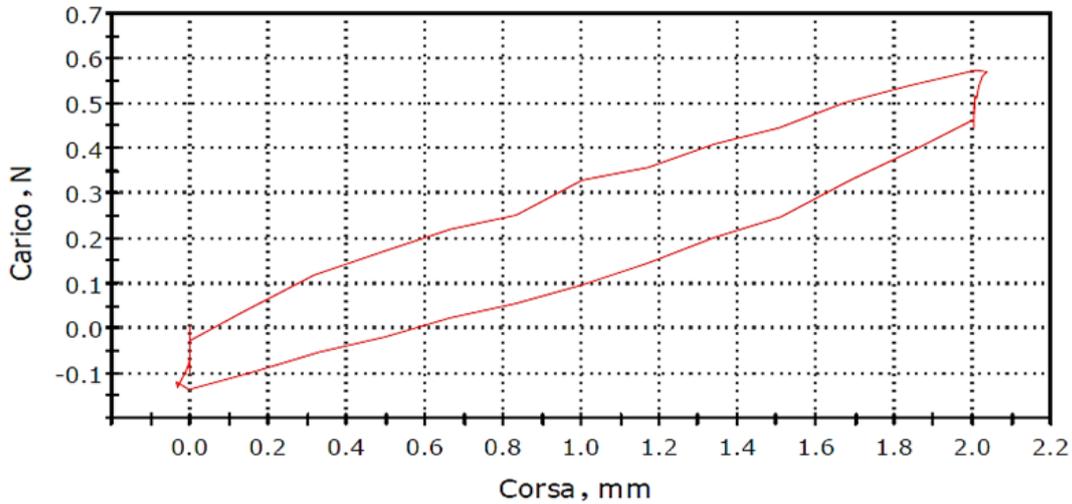


Figura 9.86 Curva corsa-carico ottenuta dal test 13 su SEBS-6.0.

Adottando una velocità di spostamento della traversa del dinamometro pari a 100 mm/min è stato registrato un aumento del valore di R_a e conseguentemente del tempo necessario, al campione, a recuperare il valore di partenza della resistenza elettrica (**Figura 9.87**).

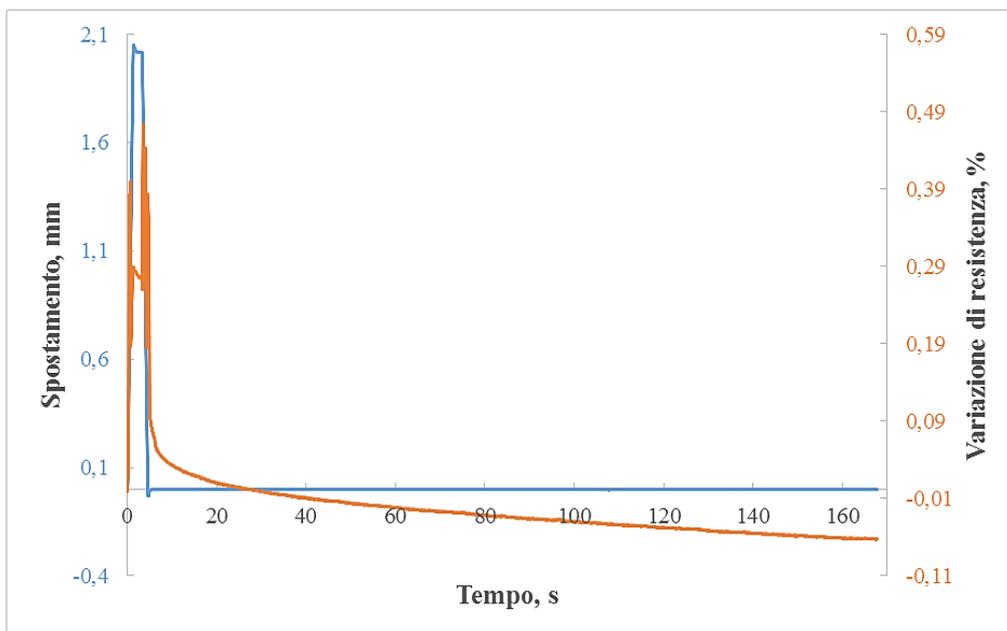


Figura 9.87 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza ottenuto dal test 13 effettuato su un campione di SEBS-6.0.

In corrispondenza dell'inversione del profilo di spostamento (**Figura 9.88**) il segnale è apparso rumoroso, fenomeno probabilmente dovuto ad una instabilità dei contatti elettrici sul campione.

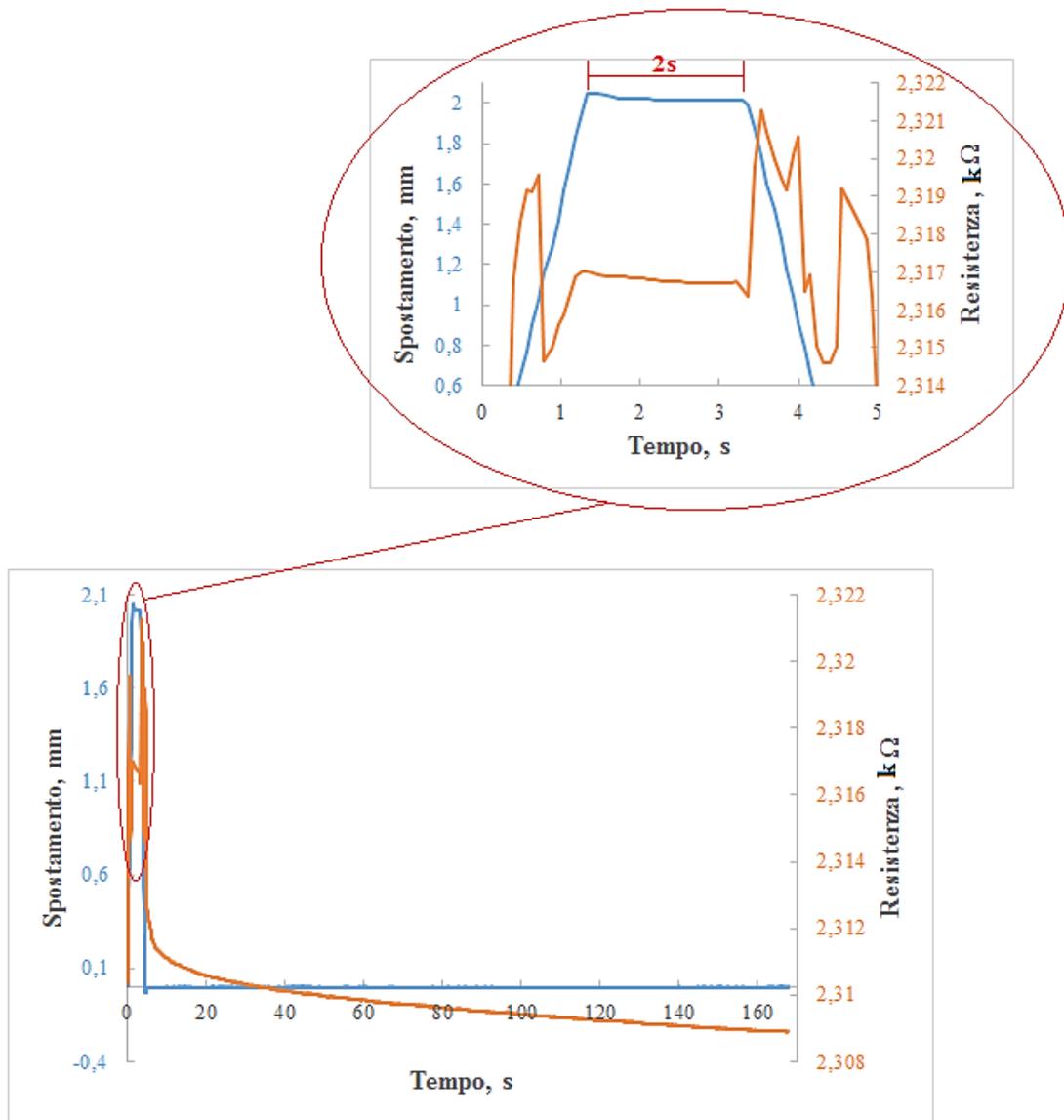


Figura 9.88 Grafico spostamento-tempo-resistenza ottenuto dal test 13 eseguito su SEBS-6.0.

Considerazioni conclusive

Alla luce dei risultati ottenuti, è possibile affermare che l'aumento della velocità di spostamento della traversa del dinamometro si è tradotto in un effetto peggiorativo sul comportamento piezoresistivo dei nanocompositi. Nel caso del nanocomposito SEBS-5.0, all'aumentare della velocità impostata si sono ottenuti valori di R_a maggiori, mentre, nel caso del nanocomposito SEBS-6.0 si è notato un aumento del tempo necessario al campione per recuperare il valore di resistenza elettrica di partenza. Inoltre, all'aumentare della velocità, si è notata una riduzione della variazione percentuale di resistenza. Per il composito SEBS-6.0, infatti, si è passati da una variazione percentuale di resistenza del 2.76 % ottenuta testando il campione con una velocità di 10 mm/min ad una variazione dello 0.3 % adottando una velocità di 100 mm/min.

Per questo motivo, le condizioni ottimali per l'esecuzione di prove cicliche sui campioni sono:

- (10 mm/min, 10 mm) per il nanocomposito SEBS-5.0
- (10 mm/min, 2 mm) per il nanocomposito SEBS-6.0.

9.3. Prove cicliche su SEBS-5.0 e SEBS-6.0

Al fine di valutare, nel tempo e durante la ripetizione di numerosi cicli di deformazione, il comportamento piezoresistivo dei nanocompositi SEBS-5.0 e SEBS-6.0 sono state effettuate delle prove cicliche impostando un profilo meccanico triangolare e un numero di cicli pari a 100. In **Tabella 9.6** si riportano le specifiche delle prove effettuate.

Tabella 9.6 Descrizione delle prove cicliche effettuate sui nanocompositi SEBS-5.0 ed SEBS-6.0.

NOME TEST	CAMPIONE	VELOCITÀ (mm/min)	SPOSTAMENTO MASSIMO (mm)	NUMERO DI CICLI
C1	SEBS-5.0	10	10	100
C2	SEBS-6.0	10	2	100

TEST C1 SU SEBS-5.0 (10 mm/min, 10 mm, 100 cicli)

Durante l'esecuzione del test, intorno al compimento del decimo ciclo circa, il campione ha subito una deformazione meccanica, risultando incapace di recuperare in breve tempo la sua configurazione originale. Pertanto, la prova è stata interrotta ed il risultato ritenuto non accettabile. In **Figura 9.89** è riportata un'immagine reale del provino di SEBS-5.0 deformato in tale prova ciclica.



Figura 9.89 Immagine reale del provino di SEBS-5.0 deformatosi durante la prova ciclica C1.

Di seguito si riporta l'andamento elettromeccanico proprio del campione in esame rilevato nei primi 10 cicli (**Figura 9.90**).

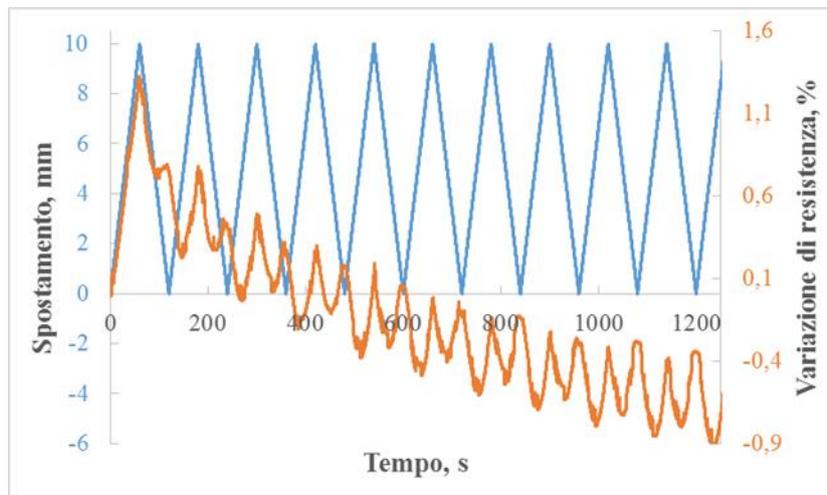


Figura 9.90 Andamento del comportamento piezoresistivo del nanocomposito SEBS-5.0 sottoposto alla prova ciclica C1.

Nei primi 10 cicli, il materiale non ha fornito un segnale elettrico stabile. Il segnale è risultato rumoroso e non in fase con il profilo di spostamento. Seppur nella prima fase di caratterizzazione si è ottenuto che entro uno spostamento massimo di 10 mm i campioni subivano una deformazione del tutto elastica e recuperabile quasi istantaneamente, da questa prova è emerso che tale entità di spostamento, se ripetuta per più di 10 volte, causa una deformazione di provino non recuperabile in tempi brevi. Tale trattazione, può essere estesa all'intero nanocomposito, indipendentemente dal quantitativo di nanotubi contenuto, da momento che trattandosi di una matrice elastomerica, i contenuti di filler investigati in questo lavoro di tesi, apportano solo un piccolissimo contributo al modulo elastico e alla resistenza del materiale che dal punto di vista del rafforzamento meccanico può ritenersi trascurabile.

TEST C2 SU SEBS-6.0 (10 mm/min, 2 mm, 100 cicli)

Nella prova ciclica denominata con C2, il campione di SEBS-6.0 ha raggiunto un carico massimo di 0.55 N. Come nel caso precedentemente descritto, il campione ha esibito un fenomeno di isteresi meccanica, dovuto alla natura viscoelastica del materiale. Ricordando al lettore che la matrice di SEBS è costituita da fasi di stirene e fasi del copolimero etilene-butilene, da letteratura [8] si desume che la fase di butilene, morbida, subisce una deformazione maggiore rispetto alla fase dura di stirene a causa del minore modulo elastico che la caratterizza. Pertanto, ad ogni ciclo, il blocco butilenico subisce un'orientazione delle catene maggiore rispetto ai blocchi stirenici. Dal momento che i domini stirenici hanno dimensioni molto piccole, il sistema subisce un elevato grado di orientazione delle catene. Motivo per cui i nanocompositi mostrano fenomeni d'isteresi meccanica. I nanotubi di carbonio seguono la tendenza alla deformazione delle diverse fasi del copolimero, venendo leggermente allontanati e avvicinati l'un l'altro lungo la direzione di flessione. A seguito del fenomeno d'isteresi si è avuta, inoltre, una diminuzione del carico massimo raggiunto ad ogni ciclo, all'aumentare del numero di cicli, come rappresentato nel grafico di output del dinamometro in **Figura 9.91**. Nello stesso grafico, è possibile notare anche come il fenomeno si attenua e tende a stabilizzarsi all'aumentare del numero di cicli.

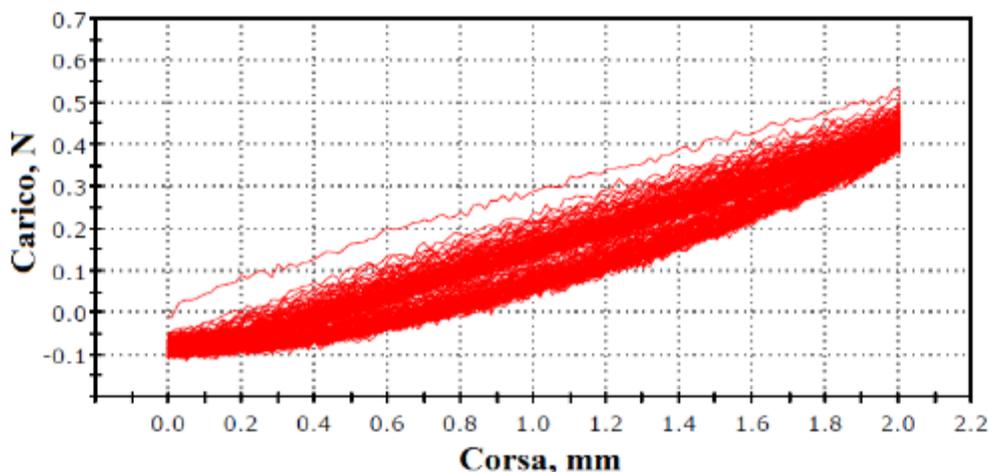


Figura 9.91 Comportamento meccanico esibito dal provino di SEBS-6.0 nella prova ciclica C2.

In **Figura 9.92**, invece, è mostrato il comportamento piezoresistivo di tale nanocomposito sottoposto alla prova ciclica C2. Dopo i primi cicli, si è avuta una diminuzione dell'intervallo di variazione della resistenza che verso la fine del test si è stabilizzata. Inoltre, la variazione di

resistenza non è risultata in fase con il profilo di spostamento ed il segnale si è rivelato rumoroso e instabile come si può particolarmente notare nell'intervallo di misura (preso a titolo d'esempio) riportato in **Figura 9.93**.

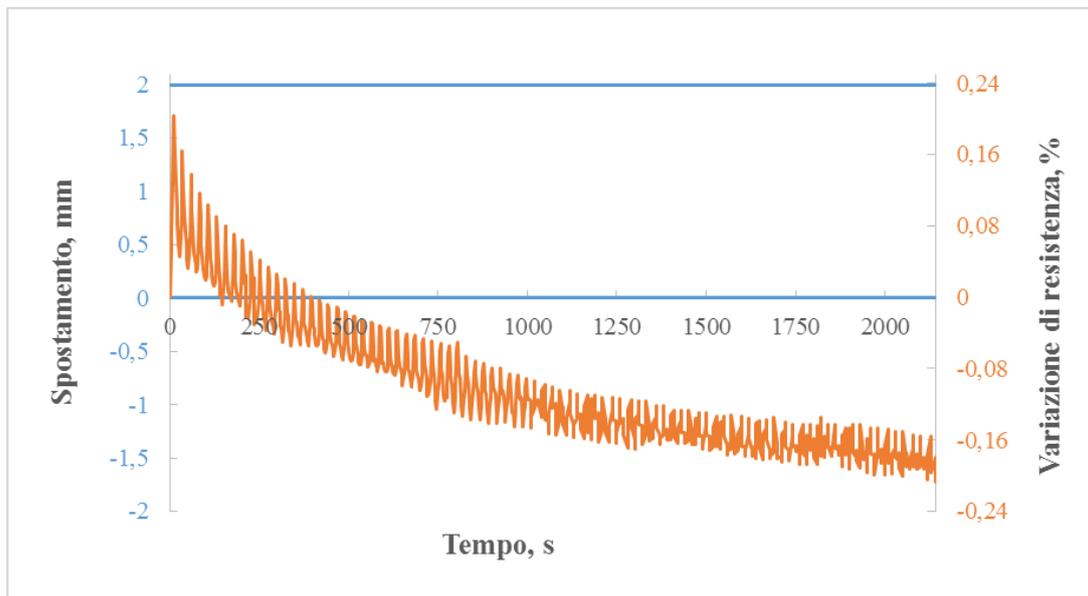


Figura 9.92 Grafico spostamento-tempo-variazione di resistenza relativo alla prova ciclica C2(10 mm/min, 2mm, 100 cicli) effettuata su un campione di SEBS-6.0.

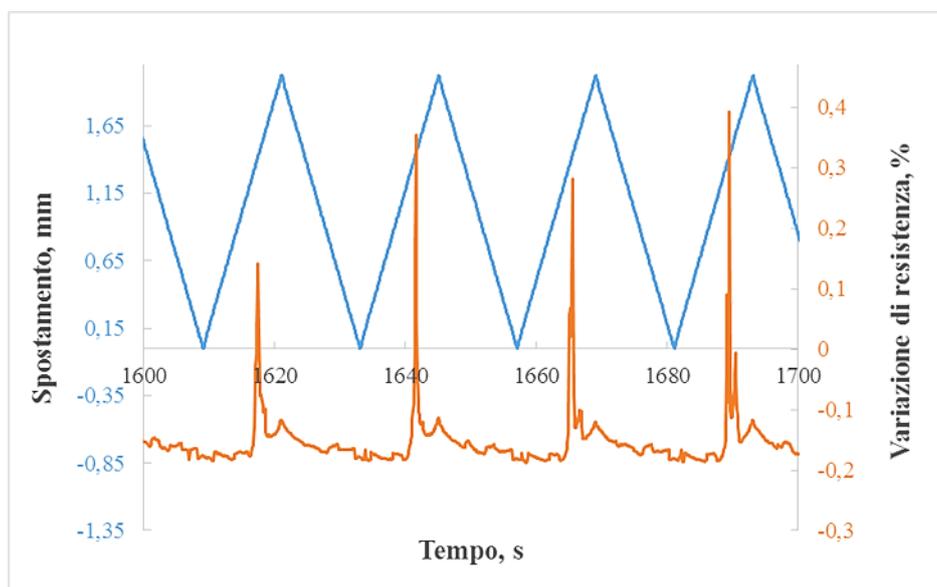


Figura 9.93 Ingrandimento di un intervallo di tempo selezionato a titolo d'esempio dal grafico in figura precedente.

Valutazioni conclusive

Alla luce dei risultati ottenuti dalle prove cicliche, entrambi i nanocompositi non hanno esibito un buon comportamento piezoresistivo, pertanto sono da ritenersi non utilizzabili all'atto pratico nella realizzazione di sensori di pressione e deformazione.

9.4. Studio dell'influenza dei parametri laser sul materiale e individuazione del trattamento di funzionalizzazione opportuno

Dal momento che i nanocompositi SEBS-5.0 e SEBS-6.0 non hanno rivelato un buon comportamento piezoresistivo, al fine di realizzare un sensore integrato nel materiale si è pensato di introdurre un processo di funzionalizzazione del composito SEBS/CNT mediante trattamento laser al fine di realizzare delle tracce che ne migliorassero il comportamento piezoresistivo e la conducibilità elettrica superficiale. La funzionalizzazione laser, inoltre, permette di realizzare delle piste conduttive sul composito rendendo possibile, quindi, la realizzazione di circuiti elettrici integrati nel materiale. In letteratura [52], [53], [54], [55] è descritto come il trattamento laser abbatte il valore di resistenza superficiale dei nanocompositi polimero/CNT aumentandone, di conseguenza, la conducibilità elettrica superficiale. L'interazione del fascio laser con la superficie del materiale si traduce in un fenomeno di ablazione che implica l'asportazione di frammenti macromolecolari, riducendo la quantità di materiale isolante interposta tra le particelle di filler conduttivo. Se fino ad ora il lavoro di ricerca è stato incentrato sui nanocompositi SEBS-5.0 ed SEBS-6.0, i quali già di per se si sono rivelati conduttivi, lo studio di ottimizzazione dei parametri laser e la funzionalizzazione del nanocomposito mediante laser scribing vede come protagonisti i nanocompositi SEBS-4.0 ed SEBS-3.0. Infatti essi risultano i più idonei alla funzionalizzazione laser contenendo una quantità di carica che si colloca in prossimità del punto di flesso della curva di percolazione che determina una conducibilità medio-bassa. Inoltre, è ben noto l'elevato costo dei nanotubi e, per questo motivo, la scelta di lavorare su questi due nanocompositi, contenenti una percentuale in peso di carica prossima o addirittura minore della soglia di percolazione (e quindi minore dei compositi protagonisti della fase di studio precedente), è stata adottata anche in vista di un'eventuale applicazione del nanocomposito nel settore automotive. Il materiale per rientrare nel novero di prodotti di utilizzo industriale, oltre ad essere performante deve presentare un costo limitato e sostenibile.

In questo studio, ci si è inizialmente focalizzati sulla risposta al trattamento laser dei due nanocompositi in relazione ad una diversa modulazione dei parametri di trattamento. In maniera sequenziale e logica si è andati a modulare i parametri laser, valutando di volta in volta l'impatto sul valore di conducibilità delle tracce laser e sulle caratteristiche estetiche dei provini trattati, apprezzabili visivamente, quali perforatura del campione, danneggiamento della superficie opposta a quella trattata e qualità ai bordi delle tracce. In base all'influenza dei parametri laser sul materiale si individuato il trattamento laser più idoneo per la sua funzionalizzazione al fine di realizzare dei circuiti elettrici in esso integrati.

Affinché sia possibile la realizzazione di un circuito elettrico integrato ben funzionante ma soprattutto gestibile dal sistema elettronico, il valore di resistenza presentato dalle tracce laser deve soddisfare dei requisiti precisi:

- a) il valore di resistenza lungo la traccia (indicato con R_t) deve risultare più basso possibile, prossimo ad 1 k Ω , al fine di restituire un valore di conducibilità elettrica accettabile;
- b) il valore di resistenza tra tracce non continue (indicato con R_i) deve risultare il più alto possibile, per evitare cortocircuiti;
- c) il rapporto tra questi due valori ($\frac{R_i}{R_t}$) deve essere maggiore di 10^3 , affinché il circuito risulti gestibile dal sistema elettronico ad esso collegato.

Requisito aggiuntivo, ma non per questo meno importante, è che il materiale non deve risultare esteticamente danneggiato dal trattamento laser.

Al fine di ottenere dei risultati affidabili e di ridurre la casualità dell'esperimento si è definito un layout che si è mantenuto invariato per tutta la durata della campagna sperimentale. Nello specifico, su ogni provino e per ogni *trial* di parametri laser, sono state effettuate tre tracce parallele tra loro di lunghezza pari a 4 cm e poste a distanza di 1 cm l'una l'altra come riportato in **Figura 9.94**.

Alla luce di ciò, saranno di seguito presentati i risultati sperimentali ottenuti nello studio di influenza e modulazione dei parametri laser, prima per il nanocomposito SEBS-3.0 e successivamente per il nanocomposito SEBS-4.0.

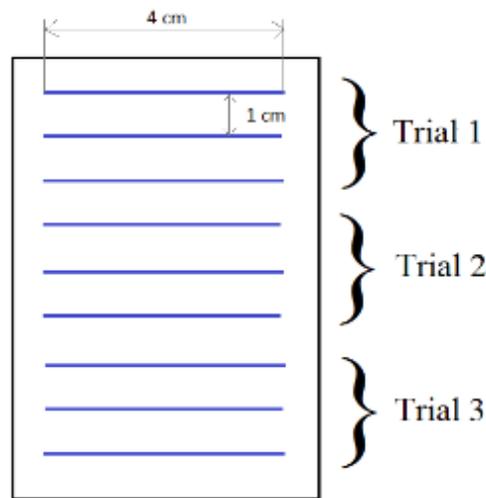


Figura 9.94 Schematizzazione del layout adottato nella campagna sperimentale. Le linee blu indicano le tracce laser.

9.4.2. *Trattamento laser sul nanocomposito SEBS-3.0*

Al fine di studiare l'effetto del trattamento laser su tale nanocomposito si sono modulati i parametri di potenza, velocità e numero di ripetizioni del laser, tenendo costanti i valori di frequenza e defocalizzazione rispettivamente a 30 kHz e 0 mm, dal momento che la letteratura [52] dimostra come la loro influenza su un trattamento di questo genere possa ritenersi trascurabile. I valori utilizzati per la modulazione dei parametri sono riportati in **Tabella 9.7**.

Tabella 9.7 Valori dei parametri di processo laser impostati.

Parametro	Valori impostati	Unità di misura
Potenza	5-10-20	%
Velocità di scrittura	300-200-100	mm/s
Numero di ripetizioni	30-20-10	/

I parametri laser sono stati modulati di volta in volta, in base allo scopo da raggiungere. Inizialmente si è partiti da un trattamento, denominato con T1, caratterizzato da una velocità di scrittura pari a 300 mm/s, potenza pari al 5% e numero di ripetizioni pari a 30. Analizzando le tracce ottenute sui campioni tramite la misura della resistenza elettrica lungo la traccia e analizzando l'effetto del trattamento sul campione da un punto di vista estetico si è deciso di variare per prima la velocità di scrittura, mantenendo costanti gli altri parametri, ottenendo così i primi tre trial (T1, T2, T3).

Dal momento che il provino non è risultato esteticamente danneggiato, ci si è posti l'obiettivo di trovare il trattamento che danneggiasse il provino, in modo da considerarlo come limite da non oltrepassare. Quindi, si è deciso di modulare un alto parametro, la potenza, andando verso valori maggiori e più incisivi sul materiale. Combinando i valori di potenza e velocità, mantenendo costante il numero di ripetizioni, si sono ottenuti altri sei trial, arrivando così al trattamento denominato T9.

In questa fase di modulazione, alcuni provini sono stati danneggiati dal trattamento laser (**Figura 9.95**), risultando perforati o molto scavati tanto che il segno della traccia è risultato visibile sulla superficie del provino opposta a quella trattata. Per rendere meno aggressivo il trattamento, quindi, ci si è concentrati su un altro parametro, il numero di ripetizioni, eseguendo ulteriori trattamenti condotti mantenendo costanti i valori di velocità di scrittura e di potenza impostati precedentemente, ma, diminuendo il numero di ripetizioni, impostandolo prima a 20 e poi a 10.



Figura 9.95 Immagini reali di a) provino perforato dal trattamento laser; b) segni del trattamento laser sulla superficie del provino opposta a quella trattata.

Combinando i valori dei diversi parametri, secondo la logica appena descritta, si sono ottenuti ed eseguiti, sul nanocomposito SEBS-3.0, 27 *trial*, ovvero 27 trattamenti laser diversi, elencati in **Tabella 9.8**.

Tabella 9.8 Denominazione e specifiche dei trattamenti laser effettuati sul nanocomposito SEBS-3.0.

Trial	Velocità (mm/s)	Frequenza (kHz)	Potenza (%)	Numero di ripetizioni	Defocalizzazione (mm)
T1	300	30	5	30	0
T2	200	“	5	30	“
T3	100	“	5	30	“
T4	300	“	10	30	“
T5	200	“	10	30	“
T6	100	“	10	30	“
T7	300	“	20	30	“
T8	200	“	20	30	“
T9	100	“	20	30	“
T10	300	“	5	20	“
T11	200	“	5	20	“
T12	100	“	5	20	“

Trial	Velocità (mm/s)	Frequenza (kHz)	Potenza (%)	Numero di ripetizioni	Defocalizzazione (mm)
T13	300	“	10	20	“
T14	200	“	10	20	“
T15	100	“	10	20	“
T16	300	“	20	20	“
T17	200	“	20	20	“
T18	100	“	20	20	“
T19	300	“	5	10	“
T20	200	“	5	10	“
T21	100	“	5	10	“
T22	300	“	10	10	“
T23	200	“	10	10	“
T24	100	“	10	10	“
T25	300	“	20	10	“
T26	200	“	20	10	“
T27	100	“	20	10	“

Da questa campagna sperimentale, è derivata l'analisi dell'effetto dei parametri laser sul materiale. Attraverso la misura della resistenza elettrica lungo le tracce, incise sui provini di SEBS-3.0, è stato possibile correlare il valore di resistenza misurato ai parametri di processo del trattamento laser, ottenendo, quindi, informazioni sull'influenza dei vari parametri.

Il grafico rappresentato in **Figura 9.96 a**, è stato costruito analizzando i risultati di resistenza elettrica misurati per diversi trattamenti, accomunati tutti dallo stesso numero di ripetizioni laser (N=10) al variare della velocità, per trattamenti caratterizzati da tre valori di potenza (5%, 10%, 20%). Si è ottenuto che, al diminuire della velocità corrisponde una diminuzione della resistenza elettrica lungo la traccia. Tale effetto è dovuto ad un aumento del tempo di permanenza del fascio laser sul materiale trattato, man mano che diminuisce la velocità di scrittura, il che determina l'asportazione di una maggiore quantità di polimero (isolante). Inoltre, dalle barre d'errore rappresentate nel grafico, è possibile notare che, i trattamenti effettuati impostando un basso valore di potenza ed alte velocità, sono caratterizzati da una bassa riproducibilità. Misurando, invece, la resistenza elettrica lungo le tracce effettuate sempre con un numero di ripetizioni pari a 10, per trattamenti caratterizzati da tre diversi valori di velocità (300-200-100 mm/s) al variare della potenza, si è studiata l'incidenza che quest'ultima ha sul valore di resistenza lungo la traccia laser. I dati sono stati raccolti nel grafico in **Figura 9.96 b**, in cui è possibile notare che un aumento della potenza corrisponde alla diminuzione del valore di resistenza elettrica misurato lungo la traccia laser. Tale effetto è dato dalla erogazione di maggiore energia al materiale, derivante dall'aumento di potenza del laser. Pertanto, si ha una maggiore quantità di polimero asportato con conseguente aumento della concentrazione locale di nanotubi. Anche in questo caso, bassi valori di potenza, abbinati ad un numero di ripetizioni pari a 10, non garantiscono la totale riproducibilità del trattamento. Nel grafico in **Figura 9.96 c** è, infine, riportato l'andamento della resistenza elettrica misurata lungo la traccia in funzione del numero di ripetizioni. Il grafico è stato costruito eseguendo dei trattamenti

caratterizzati da un numero di ripetizioni pari a 5-10-20-30, mantenendo fissa la potenza al 5% e considerando tre diverse velocità di scrittura del laser (300-200-100 mm/s). L'aumento del numero di ripetizioni corrisponde ad una diminuzione del valore di resistenza misurato, fenomeno derivante da una maggiore ripetizione dello stesso trattamento sulla stessa area di materiale. Analizzando i valori di resistenza elettrica ottenuti, è possibile notare che affinché il numero di ripetizioni laser abbia un effetto significativo sulla riduzione di resistenza elettrica è necessario che esso sia abbinato a basse velocità o ad alte potenze. Questo sta a significare che, preso singolarmente, non ha molta incidenza sul trattamento.

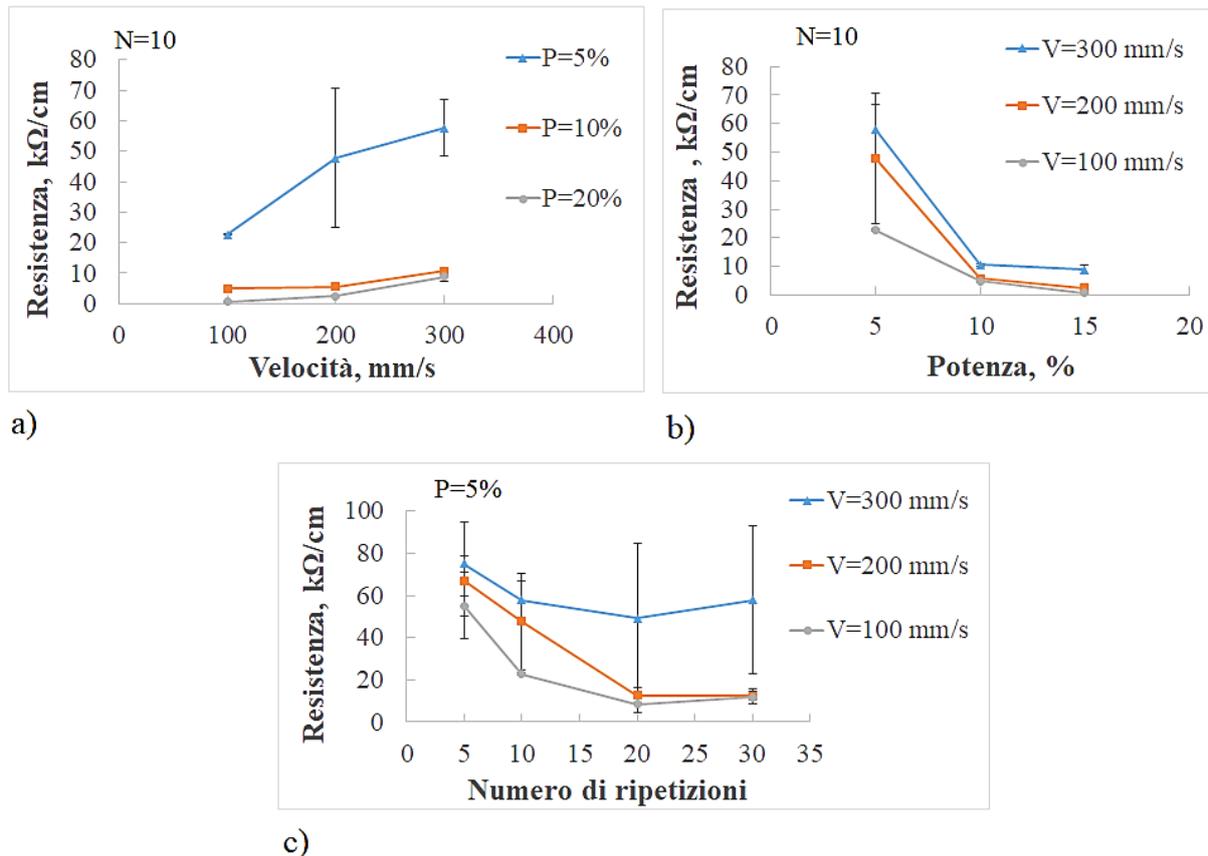


Figura 9.96 Influenza dei parametri a) velocità di scrittura, b) potenza e c) numero di ripetizioni sulla resistenza elettrica lungo la traccia laser sul nanocomposito SEBS-3.0.

Gli effetti dei parametri di velocità di scrittura, potenza e numero di ripetizioni laser sul valore di resistenza elettrica del materiale sono spiegabili anche considerando il concetto di *effetto pelle*, annoverato nel capitolo 8. Dai risultati ottenuti, infatti, si evince che al di sotto dello strato di pelle, il materiale è caratterizzato da una maggiore concentrazione di nanotubi responsabili della conduzione elettrica. Al fine di individuare il trattamento laser più idoneo per la funzionalizzazione del materiale e la realizzazione di circuiti integrati e/o sensori di pressione è stata condotta un'analisi basata innanzitutto sulla valutazione visiva di un eventuale danneggiamento del provino causato dal trattamento laser e successivamente basata sulla misura del valore di resistenza elettrica lungo le tracce (R_t) e tra tracce adiacenti e non continue (R_i).

In **Tabella 9.9** si riportano per i diversi trattamenti tutti i valori di R_t ed R_i misurati su tracce realizzate su placchette di SEBS-3.0, per i diversi trattamenti e si riporta anche una valutazione

dell'estetica del campione successivamente al trattamento. Nei casi in cui è stato misurato un valore di resistenza maggiore del fondo scala dello strumento (120000 k Ω), nel presente lavoro di tesi, lo si è indicato con la sigla FS. Alcuni provini hanno subito un grave danneggiamento, venendo addirittura perforati dal trattamento laser, altri hanno presentato dei segni sulla superficie opposta a quella trattata e altri ancora nessun segno di danneggiamento. In tabella, i primi sono stati contrassegnati con il colore rosso, i secondi con il colore giallo e gli ultimi di colore verde.

Tabella 9.9 Valori di resistenza elettrica lungo la traccia e tra tracce adiacenti e valutazione estetica dei trattamenti laser effettuati su SEBS-3.0.

Trial	R_t (kΩ/cm)	Dev. standard	R_i (kΩ/cm)	Estetica
T1	57.84	35.22	FS	Green
T2	12.32	3.55	FS	Green
T3	11.63	3.11	34994	Green
T4	2.23	0.13	2980	Green
T5	1.55	0.18	79	Yellow
T6	0.89	0.1	10.99	Yellow
T7	0.57	0.07	2.8	Yellow
T8	0.21	0.04	0.78	Yellow
T9	/	/	/	Red
T10	49.16	35.84	FS	Green
T11	21.44	2.11	FS	Green
T12	8.47	4.20	25400	Green
T13	1.94	0.31	13.69	Green
T14	2.71	0.06	3900	Yellow
T15	1.32	0.1	54.56	Yellow
T16	2.00	0.32	13.37	Yellow
T17	0.80	0.19	3.39	Yellow
T18	/	/	/	Red
T19	57.66	9.11	FS	Green
T20	47.73	22.84	FS	Green
T21	22.74	0.40	FS	Green
T22	10.64	0.46	6.1	Green
T23	5.65	1.01	120	Yellow
T24	4.89	0.26	250	Yellow
T25	8.86	1.54	250	Yellow
T26	2.55	0.17	11	Yellow

T27	0.66	0.17	2.5	
-----	------	------	-----	--

In base all'eventuale danneggiamento dell'estetica del materiale sono stati ritenuti possibili candidati all'idoneità, solo i trattamenti che non hanno danneggiato esteticamente il provino, ovvero quelli contrassegnati in verde nella tabella precedente. Ricordando che, uno dei requisiti per la scelta del trattamento laser idoneo, era la valutazione del rapporto tra il valore di resistenza elettrica tra tracce non continue e il valore di resistenza lungo la traccia laser, per i trattamenti che non hanno causato un danneggiamento estetico del provino si è andati a calcolare il valore del rapporto R_i/R_t . Si riportano i risultati in **Tabella 9.10**. Nel riportare i risultati, per facilitarne la comprensione, alla sigla FS indicante il fondo scala del multimetro è stato sostituito il valore del fondo scala, ovvero 120000 k Ω .

Tabella 9.10 Elenco dei trattamenti laser selezionati nello step di analisi precedente, e rapporto R_i/R_t calcolato per ciascun trial.

Trial	R_t (k Ω /cm)	R_i (k Ω /cm)	Rapporto R_i/R_t
T1	57.84	120000	2.07E+03
T2	12.32	120000	9.74E+03
T3	11.63	34994	3.01E+03
T4	2.23	2980	1.34E+03
T10	49.16	120000	2.44E+03
T11	21.44	120000	5.60E+03
T12	8.47	25400	3.00E+03
T13	1.94	13,69	7.07E+00
T19	57.66	120000	2.08E+03
T20	47.73	120000	2.51E+03
T21	22.74	120000	5.28E+03

Affinché vi sia una buona gestione del circuito elettrico integrato da parte del sistema elettronico di gestione, è necessario che il rapporto R_i/R_t assuma un valore superiore a 10^3 . Nel caso del composito SEBS-3.0, tutti i trattamenti che non hanno causato danneggiamento estetico del materiale hanno anche mostrato un rapporto tra le rispettive resistenze elettriche maggiore di 10^3 . Per questo motivo si è passati alla valutazione del requisito rimanente, ovvero un valore di R_t il più basso possibile. Si è infine selezionato il trattamento risultante in un rapporto tra le resistenze più alto possibile e caratterizzato dal valore di R_t più basso.

Al fine di facilitare al lettore la comprensione della selezione del trattamento idoneo, i risultati sono stati elaborati in forma di grafico a barre e rappresentati in **Figura 9.97**.

Risulta, quindi, facile riconoscere che il trattamento risultato idoneo è stato il trattamento T2, avente specifiche riportate in **Tabella 9.11**.

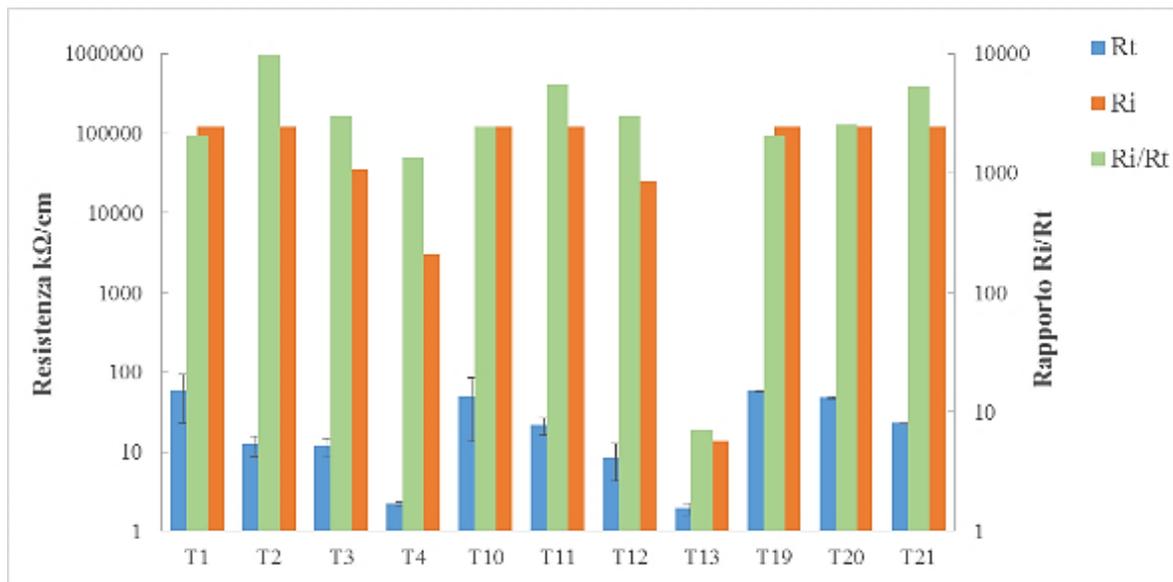


Figura 9.97 Grafico a barre raffigurante i risultati riportati in Tabella 9.10.

Tabella 9.11 Specifiche del trattamento laser risultato idoneo per la funzionalizzazione del nanocomposito SEBS-3.0.

Trattamento	v (mm/s)	F (kHz)	P (%)	N	D (mm)	R_t (kΩ/cm)	R_i (kΩ/cm)	R_i/R_t
T2	200	30	5	30	0	12.32	120000	9.74E+03

9.4.3. Trattamento laser sul nanocomposito SEBS-4.0.

Al fine di studiare l'influenza dei parametri laser, l'efficacia del trattamento e al fine di individuare il trattamento idoneo alla realizzazione di circuiti integrati e di sensori piezoresistivi, anche per il nanocomposito SEBS-4.0 si sono modulati e ottimizzati solo i parametri di velocità di scrittura laser, potenza e numero di ripetizioni, mantenendo costanti la frequenza a 30 kHz e la defocalizzazione a 0 mm. Dal momento che un aumento pari a 10 del numero di ripetizioni, se non abbinato ad alti valori di potenza o bassi valori di velocità di scrittura, non porta ad una riduzione significativa del valore di resistenza (vedi i risultati ottenuti per il nanocomposito SEBS-3.0) e tenendo conto che il nanocomposito in questione contiene una percentuale di nanotubi leggermente maggiore (la quale dovrebbe favorire, anche se di poco, la conducibilità), si è scelto di adottare un numero di ripetizioni inferiore rispetto a quello adottato per il nanocomposito SEBS-3.0. Pertanto, si è scelto di modulare i parametri di potenza e velocità in modo analogo alla modulazione eseguita per il nanocomposito SEBS-3.0, e il numero di ripetizioni tra 15-10-5. Il numero di ripetizioni è stato modulato di volta in volta, in base ai risultati che si desiderava ottenere. Si è partiti adottando un numero di ripetizioni pari al minimo adottato nella modulazione dei parametri per il nanocomposito SEBS-3.0 ($N=10$), dopodiché si è passati a 5 per studiare l'eventuale efficacia di un numero di ripetizioni inferiore e, non avendo ritenuto soddisfacenti i risultati ottenuti, si è deciso di modulare il numero di ripetizioni impostandolo pari a 15 in modo tale da renderlo maggiore del numero di ripetizioni di inizio campagna, ma, allo stesso tempo inferiore al numero di ripetizioni che nel caso del nanocomposito SEBS-3.0, abbinato ad alti valori di potenza e bassi valori di velocità, ha portato alla perforazione del provino. I valori dei parametri modulati sono riportati in **Tabella 9.12**.

Tabella 9.12 Valori dei parametri di processo laser impostati.

Parametro	Valori impostati	Unità di misura
Potenza	5-10-20	%
Velocità di scrittura	300-200-100	mm/s
Numero di ripetizioni	15-10-5	/

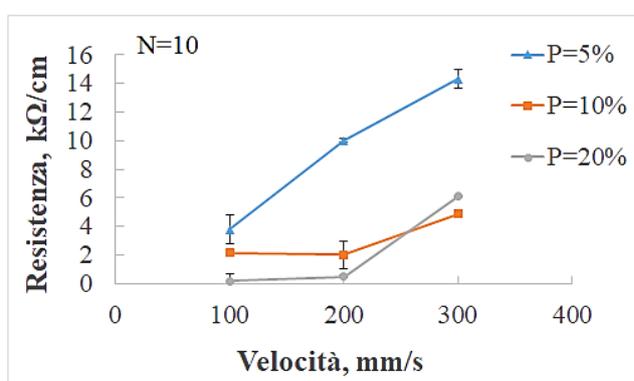
Dalla combinazione di questi valori, si sono effettuati, sul nanocomposito SEBS-4.0, 27 trattamenti differenti. Le specifiche dei vari trial sono riportate in **Tabella 9.13**.

Tabella 9.13 Denominazione e specifiche dei trattamenti laser effettuati sul nanocomposito SEBS-3.0.

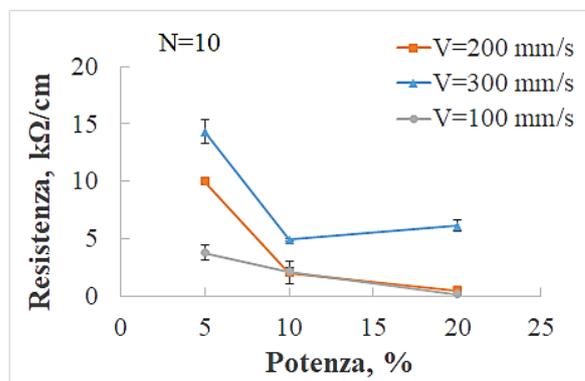
Trial	Velocità (mm/s)	Frequenza (kHz)	Potenza (%)	Numero di ripetizioni	Defocalizzazione (mm)
T1	300	30	5	10	0
T2	200	“	5	10	“
T3	100	“	5	10	“
T4	300	“	10	10	“
T5	200	“	10	10	“
T6	100	“	10	10	“
T7	300	“	20	10	“
T8	200	“	20	10	“
T9	100	“	20	10	“
T10	300	“	5	5	“
T11	200	“	5	5	“
T12	100	“	5	5	“
T13	300	“	10	5	“
T14	200	“	10	5	“
T15	100	“	10	5	“
T16	300	“	20	5	“
T17	200	“	20	5	“
T18	100	“	20	5	“
T19	300	“	5	15	“
T20	200	“	5	15	“
T21	100	“	5	15	“
T22	300	“	10	15	“
T23	200	“	10	15	“
T24	100	“	10	15	“
T25	300	“	20	15	“

Trial	Velocità (mm/s)	Frequenza (kHz)	Potenza (%)	Numero di ripetizioni	Defocalizzazione (mm)
T26	200	“	20	15	“
T27	100	“	20	15	“

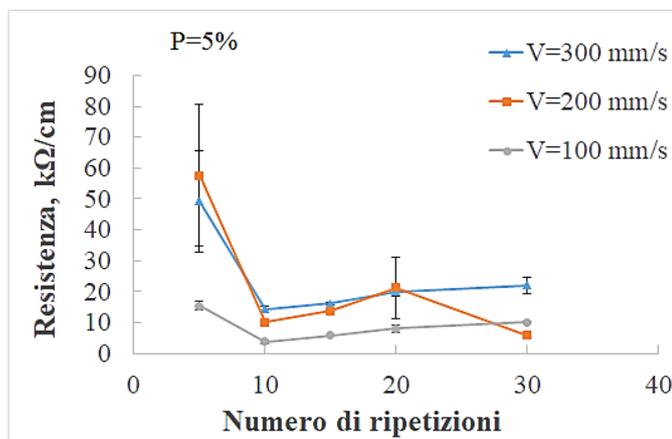
Mediante misurazione del valore di resistenza lungo le tracce e correlando quest'ultimo ai parametri laser secondo cui sono state realizzate le tracce si è analizzato in che modo hanno influito i parametri laser sul nanocomposito SEBS-4.0. I risultati si sono mostrati coerenti a quelli ottenuti per il nanocomposito SEBS-3.0. Infatti, al diminuire della velocità di scrittura è corrisposta una diminuzione della resistenza e si è ottenuta una diminuzione di resistenza anche all'aumentare della potenza e del numero di ripetizioni del trattamento. L'andamento della resistenza in funzione della velocità di scrittura della potenza e del numero di ripetizioni è riportato rispettivamente in **Figura 9.98 a, b e c**.



a)



b)



c)

Figura 9.98 Influenza dei parametri a) velocità di scrittura, b) potenza e c) numero di ripetizioni sulla resistenza elettrica lungo la traccia laser sul nanocomposito SEBS-4.0.

Analizzando le curve che definiscono l'andamento della resistenza elettrica in funzione del numero di ripetizioni si evince che per un basso numero di ripetizioni, a velocità alte e, quindi, per trattamenti laser poco incisivi si ha un livello di riproducibilità del trattamento altrettanto basso. In **Tabella 9.14** sono riportati i valori di resistenza lungo la traccia e tra tracce adiacenti

risultanti dai trattamenti laser effettuati sul nanocomposito SEBS-4.0, accompagnati dalla valutazione estetica del provino sottoposto al trattamento. Contrariamente a quanto osservato per i campioni di SEBS-3.0, per questo composito non si è mai verificato un grave danneggiamento dei provini, dal momento che i parametri sono stati modulati proprio al fine di evitare la perforazione dei campioni. Pertanto, i trattamenti sono stati contrassegnati solo in giallo (in presenza di segni sulla superficie del provino opposta a quella trattata) e in verde (nessun danneggiamento evidente).

Tabella 9.14 Valori di resistenza elettrica lungo la traccia e tra tracce adiacenti e valutazione estetica dei trattamenti laser effettuati su SEBS-4.0.

Trial	R_t (kΩ/cm)	Dev. standard	R_i (kΩ/cm)	Estetica
T1	14.31	1.01	FS	Green
T2	10.01	0.14	FS	Green
T3	3.77	0.65	FS	Green
T4	4.9	0.10	9700	Green
T5	2.03	0.97	9.5	Green
T6	2.15	0.3	11.2	Yellow
T7	6.11	0.48	84	Green
T8	0.49	0.08	1.84	Green
T9	0.18	0.01	0.66	Yellow
T10	49.2	16.3	FS	Green
T11	57.56	22.89	FS	Green
T12	15.48	1.28	FS	Yellow
T13	19.5	3.63	FS	Green
T14	12.79	2.69	3050	Green
T15	3.64	1.96	17.4	Yellow
T16	14.51	1.04	FS	Green
T17	9.61	0.51	FS	Green
T18	0.97	0.14	3.19	Yellow
T19	16.15	0.48	FS	Green
T20	13.85	0.25	FS	Green
T21	5.85	0.05	43700	Green
T22	4.83	0.54	440	Green
T23	0.47	0.14	2.06	Yellow
T24	1	0.07	6.74	Yellow
T25	1.11	0.18	4.26	Green
T26	0.49	0.08	1.87	Yellow

Trial	R_t (k Ω /cm)	Dev. standard	R_i (k Ω /cm)	Estetica
T27	0.24	0.03	0.92	

Al fine di procedere alla selezione del trattamento laser idoneo, la prima fase della sperimentazione impone lo scarto dei trattamenti che hanno danneggiato l'estetica dei campioni (trattamenti contrassegnati in giallo), considerando solo i trattamenti che non hanno indotto alcun danneggiamento (contrassegnati in verde). Per i trattamenti selezionati si è, poi, calcolato il valore derivante dal rapporto tra resistenza elettrica tra tracce non continue e resistenza elettrica misurata lungo la traccia (R_i/R_t). I risultati della prima fase di screening sono riportati in **Tabella 9.15**. In corrispondenza di un valore di resistenza intertraccia al di sopra del fondo scala dello strumento e, nella tabella precedente indicato con FS, si è sostituito il valore di 120000 k Ω /cm.

Tabella 9.15 Elenco dei trattamenti laser selezionati nello step di analisi precedente, si riporta inoltre il rapporto R_i/R_t calcolato per ciascun trial.

Trial	R_t (k Ω /cm)	R_i (k Ω /cm)	Rapporto R_i/R_t
T1	14.31	120000	8.38E+03
T2	10.01	120000	1.20E+04
T3	3.77	120000	3.18E+04
T4	4.9	9700	1.98E+03
T5	2.03	9.5	4.68E+00
T7	6.11	84	1.38E+01
T8	0.49	1.84	3.74E+00
T10	49.2	120000	2.44E+03
T11	57.56	120000	2.08E+03
T13	19.5	120000	6.15E+03
T14	12.79	3050	2.39E+02
T16	14.51	120000	8.27E+03
T17	9.61	120000	1.25E+04
T19	16.15	120000	7.43E+03
T20	13.85	120000	8.66E+03
T21	5.85	43700	7.47E+03
T22	4.83	440	9.12E+01
T25	1.11	4.26	3.85E+00

Il successivo step di screening è stato basato sul valore assunto dal rapporto tra le due resistenze (intertraccia e lungo la traccia) che, si ricorda al lettore, deve essere maggiore di 1000. Pertanto, in **Tabella 9.16** si riportano i trial candidati alla fase di selezione successiva.

Tabella 9.16 Trial risultanti in un rapporto R_i/R_t maggiore di 1000.

Trial	R_t (k Ω /cm)	R_i (k Ω /cm)	Rapporto R_i/R_t
T1	14.31	120000	8.38E+03
T2	10.01	120000	1.20E+04
T3	3.77	120000	3.18E+04
T4	4.9	9700	1.98E+03
T10	49.2	120000	2.44E+03
T11	57.56	120000	2.08E+03
T13	19.5	120000	6.15E+03
T16	14.51	120000	8.27E+03
T17	9.61	120000	1.25E+04
T19	16.15	120000	7.43E+03
T20	13.85	120000	8.66E+03
T21	5.85	43700	7.47E+03

Al fine di facilitare la selezione del trattamento idoneo, i dati riportati in **Tabella 9.16** sono stati elaborati in forma di grafico a barre (**Figura 9.99**). Risulta, quindi, evidente che il trattamento che più è risultato idoneo alla funzionalizzazione del materiale è stato il T3 (le cui specifiche sono riportate in **Tabella 9.17**), essendo caratterizzato dal maggior rapporto R_i/R_t e dal minimo valore di resistenza misurata lungo la traccia (R_t).

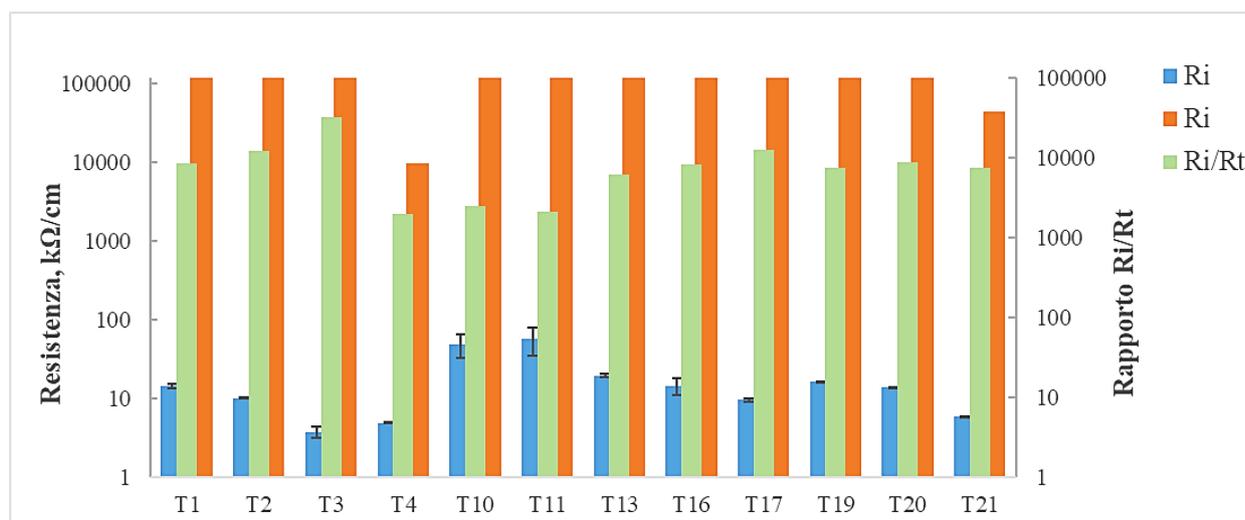


Figura 9.99 Grafico a barre raffigurante i valori di resistenza lungo la traccia e intertraccia di trattamenti risultanti in un rapporto R_i/R_t maggiore di 1000.

Tabella 9.17 Specifiche del trattamento laser risultato idoneo per la funzionalizzazione del nanocomposito SEBS-4.0.

Trial	v (mm/s)	F (kHz)	P (%)	N	D (mm)	R_t (k Ω /cm)	R_i (k Ω /cm)	R_i/R_t
T3	100	30	5	10	0	3.77	120000	3.18E+04

A parità di parametri laser impostati, confrontando i valori di resistenza lungo le tracce ottenute rispettivamente sul nanocomposito SEBS-3.0 e sul nanocomposito SEBS-4.0, è emerso che lo stesso trattamento ha condotto a valori di resistenza elettrica molto diversi tra i due nanocompositi. In **Tabella 9.18**, si riportano due esempi di trattamento e i risultanti valori di resistenza lungo la traccia per i due nanocompositi.

Tabella 9.18 Confronto tra i valori di resistenza lungo la traccia, ottenuti a seguito di uno stesso trattamento, tra SEBS-3.0 e SEBS-4.0.

Parametri laser					R_i (k Ω /cm) su SEBS-3.0	R_i (k Ω /cm) su SEBS-4.0
v (mm/s)	F (kHz)	P (%)	N	D (mm)		
200	30	5	10	0	47.73	10.01
100	30	5	10	0	22.74	3.77

Dai risultati ottenuti si evince che, a parità di trattamento, sul nanocomposito SEBS-4.0 si sono ottenuti valori più bassi di resistenza elettrica superficiale. Alla luce di ciò, si è dedotto che esiste una forte dipendenza della resistenza elettrica dal contenuto di nanotubi ed è probabile che l'aumento di conducibilità elettrica locale sia dovuto all'interazione del laser con i nanotubi stessi. In letteratura [56], infatti, è descritta la capacità di assorbimento elettromagnetico che caratterizza i nanotubi. Pertanto, sarebbe ragionevole ipotizzare che l'assorbimento della radiazione infrarossa da parte del composito sia dovuto principalmente ai nanotubi in esso contenuti, che trasformano l'energia fotonica in calore per poi trasferire quest'ultimo alla matrice polimerica. Tale trasferimento di calore causa la degradazione termica della matrice che, oltre a condurre al fenomeno di ablazione, induce la formazione di particelle di residuo carbonioso, ricche di doppi legami, che in parte rimangono inglobate nel polimero fuso agendo da ponte tra un nanotubo e l'altro, favorendo il passaggio di corrente. In linea di massima, i risultati ottenuti sono stati molto soddisfacenti dal momento che, in seguito al trattamento laser, si è ottenuto un abbattimento del valore di resistenza, rispetto al valore iniziale, pari a due ordini di grandezza per il nanocomposito SEBS-3.0 e pari ad un ordine di grandezza per il nanocomposito SEBS-4.0. L'obiettivo è, quindi, stato raggiunto.

9.5. Prove piezoresistive cicliche sui provini trattati mediante laser

Al fine di valutare l'efficacia del trattamento laser sul comportamento piezoresistivo del materiale si sono effettuate delle prove cicliche a flessione impostando una velocità di 10 mm/min, uno spostamento massimo di 2 mm e un numero di cicli pari a 1000.

9.5.2. SEBS-3.0 trattato con il trial T2

In **Figura 9.100** è mostrato l'andamento della variazione di resistenza elettrica in funzione del profilo di spostamento, indicato solo da due linee a delimitare l'intervallo di spostamento che caratterizza tutti i cicli effettuati.

Figura 9.100 Grafico della prova piezoresistiva ciclica (10 mm7min, 2 mm, 1000 cicli) effettuata sul campione di SEBS-3.0 trattato con il trial T2.

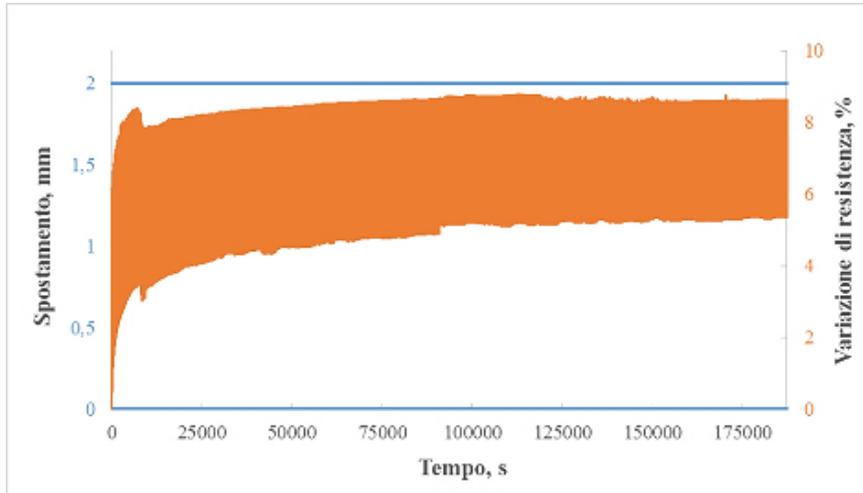


Figura 9.100 Grafico della prova piezoresistiva ciclica (10 mm7min, 2 mm, 1000 cicli) effettuata sul campione di SEBS-3.0 trattato con il trial T2.

L'ampiezza della variazione di resistenza non è risultata costante, infatti, nei primi cicli si è ottenuta una variazione di resistenza pari a circa il 7% che via via diminuisce e si stabilizza ad un valore pari a 3.5%. È stata anche registrata una deriva nel valore di resistenza che è facilmente gestibile mediante un sistema elettronico adeguato. Non si esclude che un'opportuna modulazione dei parametri laser possa eliminare questo fenomeno e persino amplificare la variazione di resistenza elettrica. Nel grafico in **Figura 9.101** è riportato un intervallo estratto dal grafico precedente che mostra la linearità e la stabilità del segnale, contrariamente a quanto rivelato dallo stesso tipo di materiale prima del trattamento laser. Importante è notare che la variazione di resistenza è risultata in fase con il profilo di spostamento.

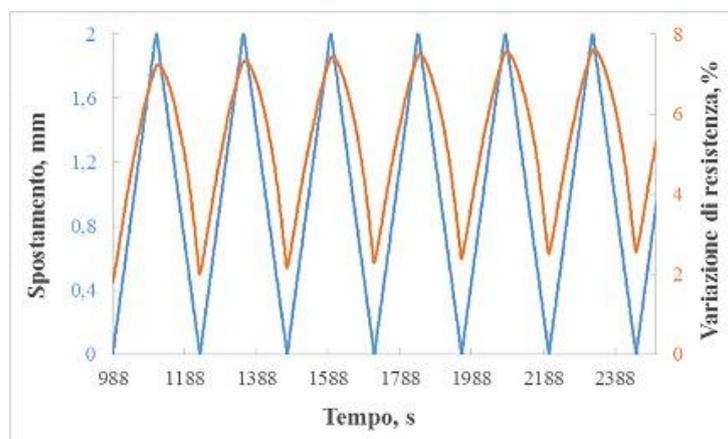


Figura 9.101 Ingrandimento di un intervallo di tempo estratto dal grafico in Figura 9.100.

Tale andamento è indice di una variazione di resistenza in risposta quasi istantanea alla sollecitazione imposta al provino, ad indicare che il campione ha esibito un buon comportamento piezoresistivo dimostrando, soprattutto, l'efficacia del trattamento laser.

9.5.3. SEBS-4.0 trattato con il trial T3

Dalla prova ciclica e dal grafico da essa ottenuto, riportato in **Figura 9.102**, si evince che per il nanocomposito SEBS-4.0 trattato con il trial T3 si è ottenuto un profilo di variazione di resistenza costante nell'ampiezza, risultata circa pari all'1% e probabilmente massimizzabile mediante un ulteriore processo di ottimizzazione dei parametri laser.

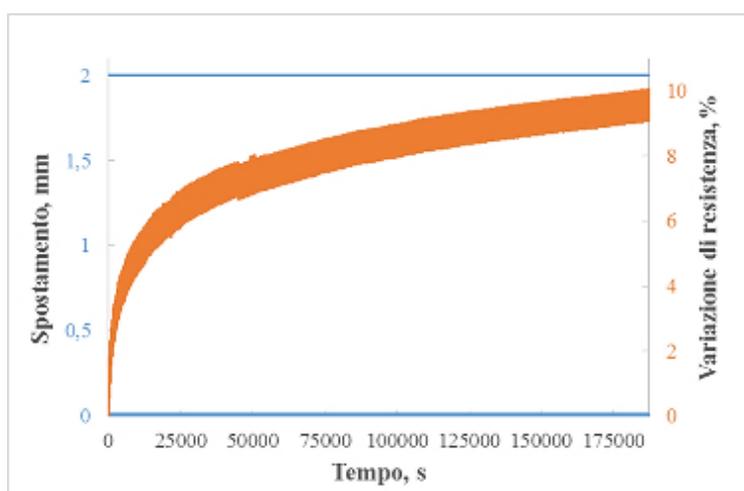


Figura 9.102 Grafico della prova piezoresistiva ciclica (10 mm/min, 2mm, 1000 cicli) eseguita sul campione di SEBS-4.0 trattato con il trial T3.

L'intervallo estratto dal grafico precedente, riportato in **Figura 9.103**, mostra come la curva di variazione di resistenza elettrica è risultata in fase con il profilo di spostamento meccanico, seppur non essendo caratterizzata da un profilo triangolare a causa dei fenomeni viscoelastici che si verificano nel materiale.

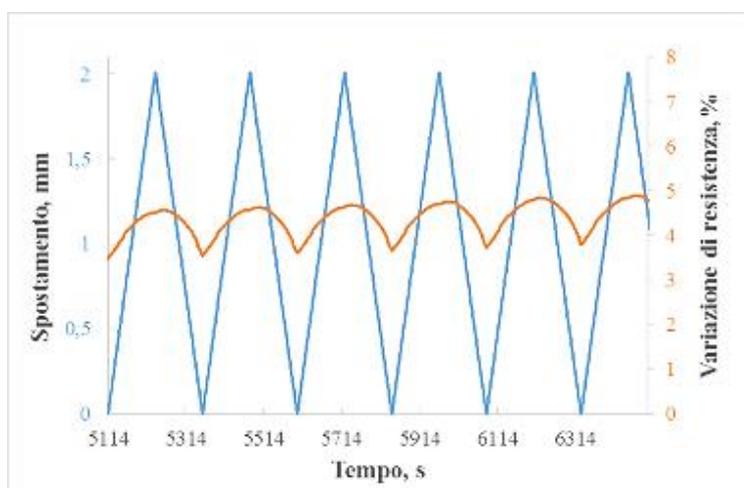


Figura 9.103 Grafico raffigurante l'ingrandimento di un intervallo di tempo estratto dal grafico in *Figura 9.102*.

Per il nanocomposito SEBS-4.0, anche se in maniera minore rispetto a quanto visto per il nanocomposito SEBS-3.0, il trattamento laser selezionato come idoneo si è dimostrato efficace per apportare un miglioramento al comportamento piezoresistivo del materiale. Rispetto al materiale non trattato, infatti, si è ottenuto un segnale elettrico più stabile e meno rumoroso. Sulla base di queste prove non si sono potute trarre ulteriori informazioni. Sarebbero di fatto necessarie ulteriori indagini al fine di determinare il trattamento laser che maggiormente amplifichi il segnale.

9.6. Microscopia elettronica a scansione

L'analisi FESEM è stata effettuata sulle superfici di frattura di un campione di SEBS-7.0 e di un campione di SEBS-3.0 al fine di valutare la distribuzione dei nanotubi. La **Figura 9.104 a** rappresenta un ingrandimento a 25000X della superficie di frattura del nanocomposito SEBS-7.0. È evidente che i nanotubi sono ben distribuiti su tutta l'area del campione analizzata.

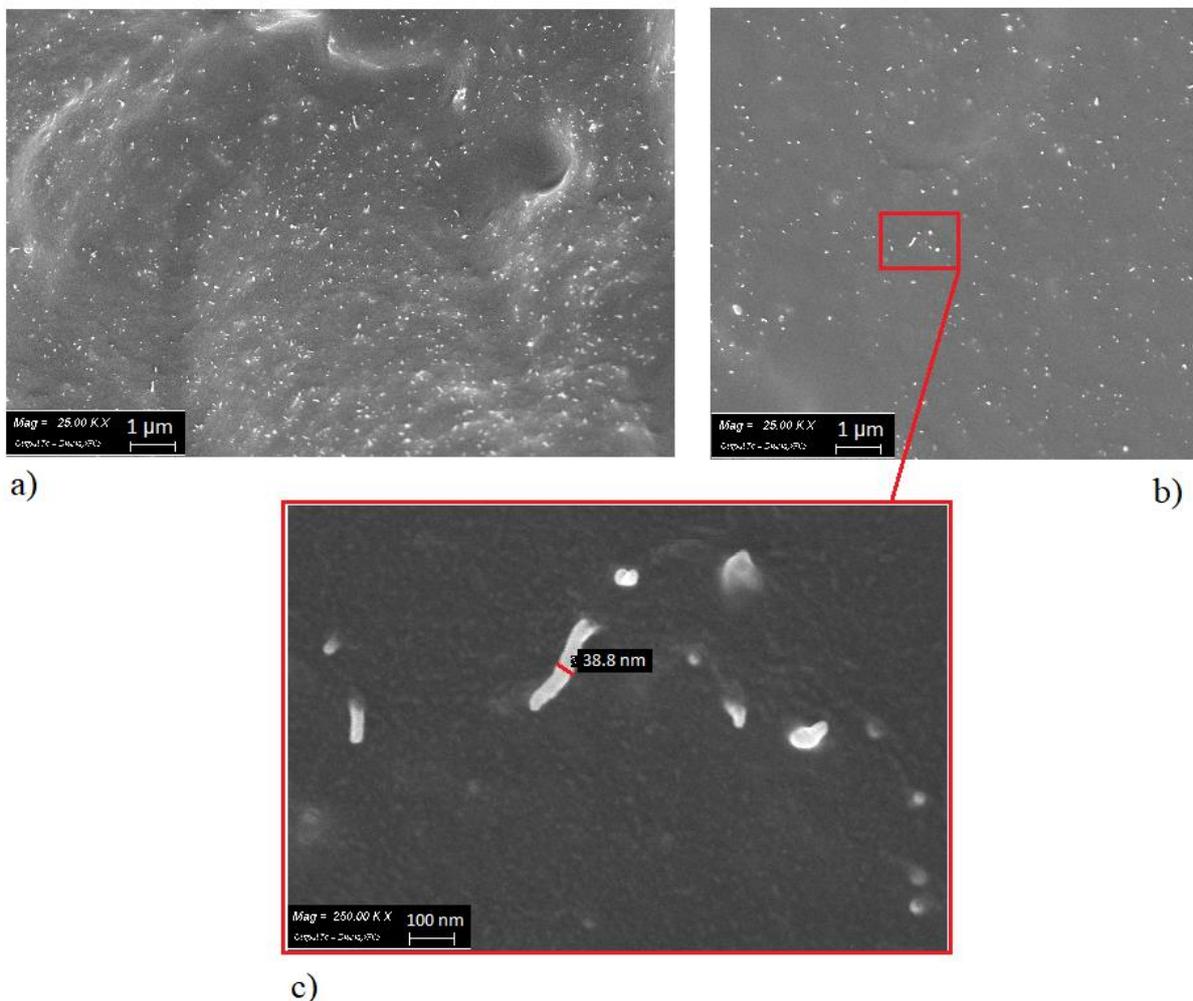


Figura 9.104 Micrografie FESEM: a) superficie di frattura di un campione di SEBS-7.0 a 25000X, b) superficie di frattura di un campione di SEBS-3.0 a 25000X, c) ingrandimento a 250000X di una zona della superficie del campione SEBS-3.0.

In **Figura 9.104 b e c**, invece, sono riportate, rispettivamente, le micrografie a 25000X 250000X della superficie di frattura del nanocomposito SEBS-3.0. Anche nel campione di

SEBS-3.0 i nanotubi si sono rivelati ben dispersi e distribuiti su tutta l'area analizzata ed è possibile apprezzare la loro presenza in minore quantità rispetto a quella riscontrata nella micrografia relativa al nanocomposito SEBS-7.0. L'ingrandimento a 250000X ha permesso di catturare l'immagine di un nanotubo uscente dalla matrice caratterizzato da un diametro pari a 38.8 nm.

In aggiunta, l'analisi FESEM è stata condotta anche su provini trattati mediante laser al fine di valutare la morfologia della traccia e di evidenziare le differenze tra morfologie ottenute mediante l'esecuzione di due trattamenti laser differenti. A titolo di esempio, si sono effettuate micrografie su superfici di frattura di due campioni di SEBS-3.0 precedentemente funzionalizzati tramite laser secondo due diversi trattamenti, T2 (trattamento ritenuto ottimale) e T4 (trattamento risultato più incisivo del precedente). In **Tabella 9.19** si riportano le specifiche di tali trattamenti.

Tabella 9.19 Elenco dei parametri di processo impostati per la realizzazione delle tracce T1 e T2 successivamente sottoposte ad analisi FESEM.

Trattamento	v (mm/s)	F (kHz)	P (%)	N	D (mm)
T2	200	30	5	30	0
T4	300	30	10	30	0

In **Figura 9.105** è riportata la micrografia a 200X della superficie di frattura del campione SEBS-3.0 trattato con modalità T2 (sopra) e T4 (sotto). Confrontando le immagini, è possibile apprezzare la differenza di profondità delle due tracce, la quale risulta maggiore per il trattamento T4. La profondità della traccia, infatti, dipende dall'incisività dei parametri laser, ed è maggiore per trattamenti più aggressivi. Il trattamento T4 risulta essere più incisivo sul materiale poichè, seppur caratterizzato da una velocità di scrittura maggiore, è stato eseguito impostando una potenza del 10%, contrariamente alla traccia T2 che è stata realizzata solo con il 5% di potenza.

Nella micrografia relativa alla traccia T4, è possibile riconoscere la forma a V della traccia, tipica di un trattamento laser con incisione medio-alta, e la formazione di un bordo avente morfologia diversa dal resto del materiale dovuta all'accumulo di MWCNT sulle pareti della traccia. In letteratura [134][55], sono esplicitati i motivi di tale morfologia. Innanzitutto, a seguito dell'interazione locale del laser con il substrato, si ha la fusione localizzata della matrice polimerica che porta alla formazione di un liquido viscoso. Sotto l'azione del flusso di azoto, insufflato sul materiale, la fase liquida si sposta andandosi a spalmare sulle pareti verticali della traccia e portando, quindi, alla formazione di un bordo collinare che supera il livello di altezza del substrato. Dal momento che la temperatura della fase viscosa non è omogenea poiché risulta massima verso il centro e diminuisce spostandosi verso i bordi della traccia, si verifica un fenomeno di mobilità dei nanotubi che tendono ad accumularsi lungo i bordi più freddi. Pertanto, ci si aspetta anche che la maggior parte dei nanotubi contenuti nel polimero rimangano in superficie a bordo traccia, mentre quelli spazzati via dal flusso viscoso siano solo una minima parte.

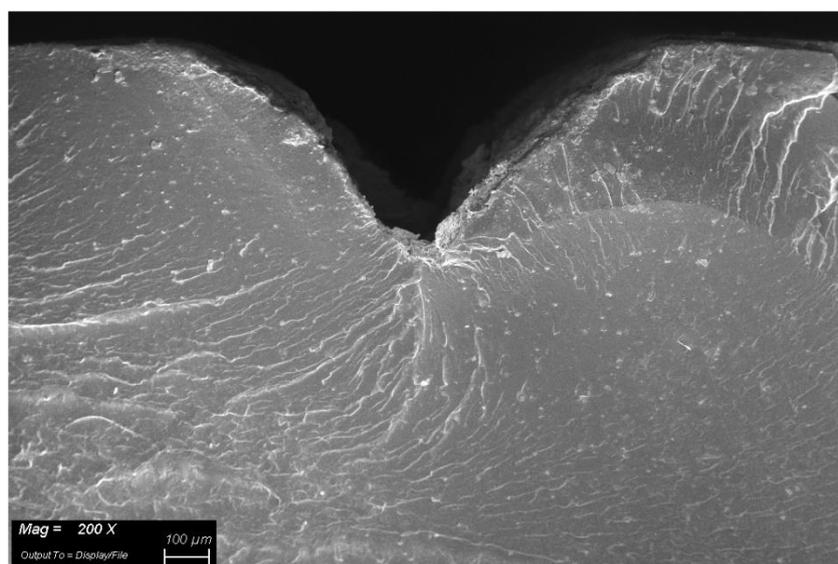
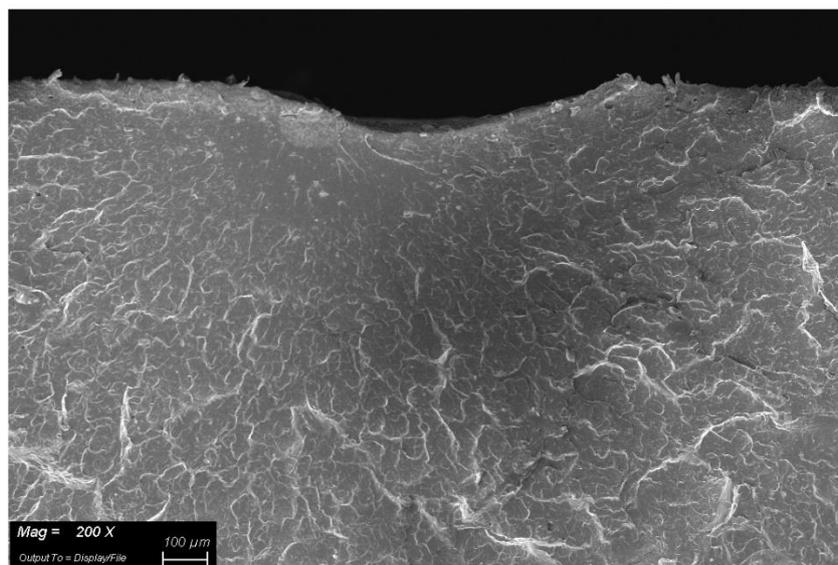


Figura 9.105 Micrografia 200X della traccia T2 (sopra) e della traccia T4 (sotto).

9.7. Profilometria

L'analisi al profilometro confocale è stata condotta al fine di valutare il profilo morfologico delle piste conduttive realizzate con i trattamenti T2 e T3, entrambi identificati come trattamenti ottimali per la funzionalizzazione rispettivamente del nanocomposito SEBS-3.0 e del nanocomposito SEBS-4.0. Le tracce sono state ottenute impostando i parametri di processo indicati in **Tabella 9.20**.

Tabella 9.20 Specifiche delle piste conduttive analizzate al profilometro confocale.

Traccia	v (mm/s)	F (kHz)	P (%)	N	D (mm)
T2 su SEBS-3.0	200	30	5	30	0
T3 su SEBS-4.0	100	30	5	10	0

Per ogni traccia sono state effettuate quattro rilevazioni microscopiche, comprendenti un profilo 3D dell'area investigata e tre profili trasversali della traccia corrispondenti a tre sezioni diverse della stessa, per un totale di 8 immagini. Tra queste si è scelto di riportarne solamente 2 per traccia, perché ritenute le più significative. La **Figura 9.106** e la **Figura 9.107** mostrano le immagini profilometriche relative alla traccia T2 sul nanocomposito SEBS-3.0. La figura consiste in un'immagine 3D del tratto di solco analizzato colorata rispettando una scala cromatica basata sulla profondità del solco espressa in μm ottenuta partendo dallo 0, valore di riferimento associato al piano del campione non trattato al laser. È evidente che il solco indotto dal trattamento non è regolare ed è caratterizzato da una certa pendenza.

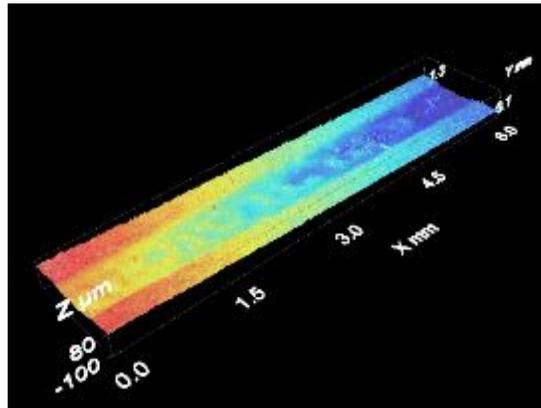


Figura 9.106 Immagine 3D al profilometro confocale relativa alla profondità della traccia T2 realizzata sul un campione di SEBS-3.0.

La **Figura 9.107 b** rappresenta il profilo della pista T2, misurato lungo la linea trasversale rappresentata in **Figura 9.107 a**. Il grafico esprime, in μm , la larghezza e la profondità del canale.

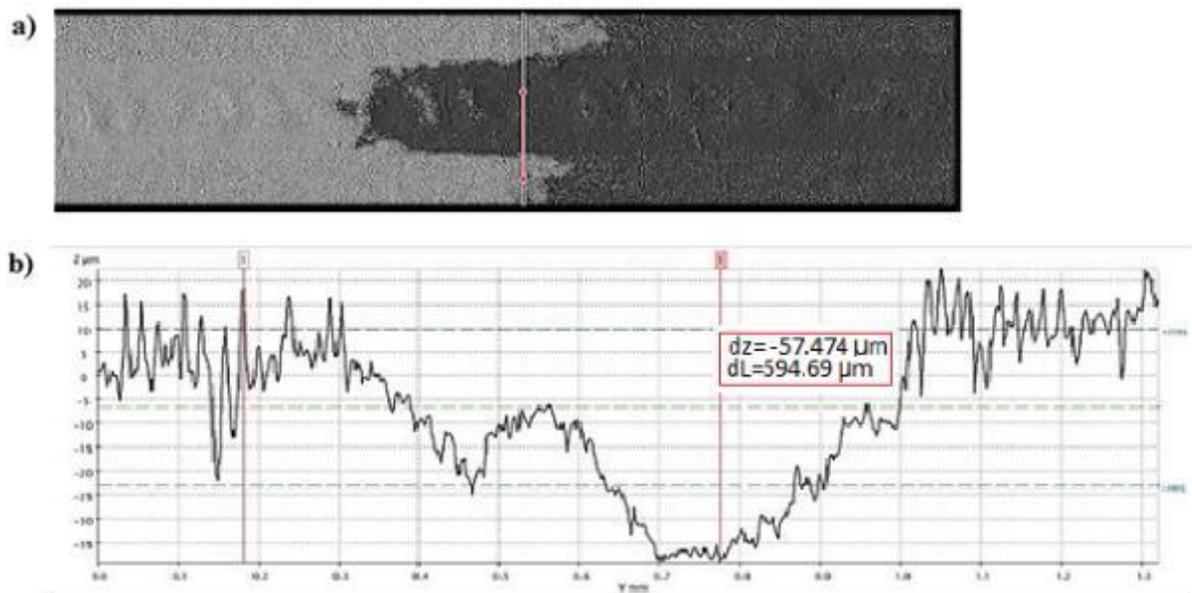


Figura 9.107 Profilo medio della traccia T2 (b) misurato in corrispondenza della sezione rappresentata nell'immagine in alto (a).

La traccia appare irregolare e frastagliata e dal grafico si evince che la profondità massima del tratto analizzato ha toccato un valore di $57.47\ \mu\text{m}$. Considerando che tale profilo è stato riportato al fine di dimostrare la profondità media, dall'immagine in **Figura 9.106** si evince che l'area analizzata ha toccato una profondità massima di circa $100\ \mu\text{m}$.

Sul nanocomposito SEBS-4.0, invece, si è analizzata la traccia denominata T3, i cui parametri di processo sono reperibili in **Tabella 9.20**. In **Figura 9.108** è riportata l'immagine 3D dell'area analizzata sulla traccia T3 realizzata su un campione di SEBS-4.0. Il solco provocato nel materiale da tale trattamento, si è rivelato irregolare e caratterizzato da una profondità massima di $120\ \mu\text{m}$.

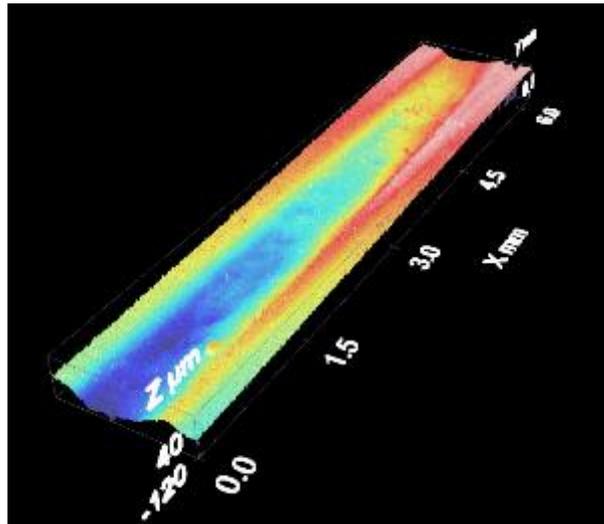


Figura 9.108 Immagine 3D al profilometro confocale relativa alla profondità della traccia T3 realizzata sul campione di SEBS-4.0.

In **Figura 9.109 b**, è rappresentato il profilo della traccia misurato in prossimità della linea trasversale indicata in **Figura 9.109 a**.

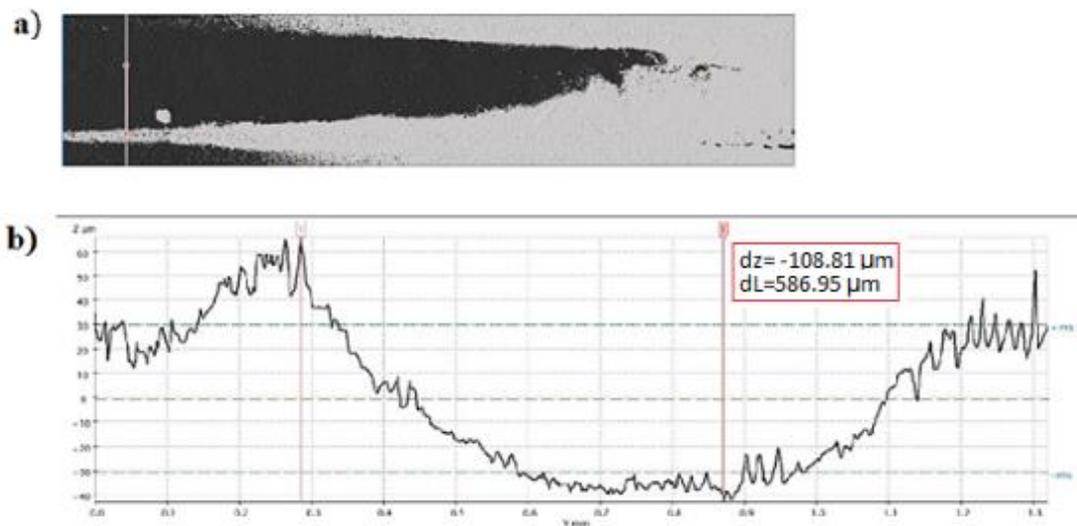


Figura 9.109 Profilo medio della traccia T3 (b) misurato in corrispondenza della sezione rappresentata nell'immagine in alto (a).

Dalle analisi effettuate su entrambe le tracce si è osservato che la zona più profonda della pista è localizzata al centro della traccia, come ci si aspettava, poiché zona di maggior interazione tra laser e substrato. Infatti, ai bordi delle piste, è visibile un accumulo di materiale dovuto al flusso di polimero allo stato viscoso, derivante dall'interazione con il fascio laser, postato perifericamente dal flusso di azoto.

CAPITOLO IV. Conclusioni

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è stato quello di rendere i nanocompositi del tipo SEBS/CNT possibili candidati per la realizzazione di sensori di deformazione e pressione e per la realizzazione di circuiti elettrici integrati in componenti in materiale polimerico. Sono stati studiati nanocompositi a diverso contenuto di nanotubi, variabile tra il 3% e il 7% in peso. Dapprima si è indagato sperimentalmente il comportamento piezoresistivo del materiale mediante delle prove piezoresistive a flessione. Preliminarmente si sono effettuate delle prove a rottura al fine di valutare la linearità e la stabilità del segnale elettrico, grazie alle quali è stata possibile l'individuazione dei materiali aventi un contenuto di nanotubi tale da fornire un segnale pulito, lineare e caratterizzato dalla massima variazione di resistenza. I nanocompositi selezionati sono stati i campioni contenenti 5% e 6% di nanotubi (SEBS-5.0 e SEBS-6.0). Utilizzando tali materiali è stato studiato il comportamento piezoresistivo mediante delle prove a flessione, caratterizzate da un profilo meccanico più complesso, valutando la qualità e l'istantaneità della variazione di resistenza, mediante l'utilizzo di alcuni parametri di confronto. Tali prove sono state effettuate secondo diverse condizioni di velocità di spostamento massimo della traversa del dinamometro (2-5-10 mm), tempo di mantenimento del carico in corrispondenza dello spostamento massimo (2-5-10 s) e velocità di spostamento della traversa durante le fasi di applicazione e rimozione del carico (10-50-100 mm/min). Dalla sperimentazione è emerso che:

- un aumento della velocità di spostamento della traversa ha effetti peggiorativi sul comportamento piezoresistivo del materiale;
- le condizioni ottimali per un buon comportamento piezoresistivo del nanocomposito SEBS-5.0 sono: velocità di 10 mm/min, spostamento massimo di 10 mm e tempo di mantenimento di 10 s;
- le condizioni ottimali affinché il nanocomposito SEBS-6.0 riveli un buon comportamento piezoresistivo sono: velocità di 10 mm/min, spostamento massimo di 2 mm e tempo di mantenimento di 2 s.

Alla luce di ciò, per un'ulteriore verifica sulla qualità del comportamento piezoresistivo di tali nanocompositi, si sono effettuate prove piezoresistive cicliche secondo le condizioni ritenute ottimali per ciascun nanocomposito, impostando un numero di cicli pari a 100. Da queste prove è emerso che:

- il nanocomposito SEBS-5.0 non risponde in modo perfettamente elastico ad uno spostamento massimo di 10 mm applicato per più di 10 cicli, risultando deformato al termine del test.
- il nanocomposito SEBS-6.0 non ha rivelato un buon comportamento piezoresistivo in generale, dando origine ad un segnale rumoroso e non in fase con il profilo di spostamento.

Pertanto, i nanocompositi SEBS-5.0 e SEBS-6.0 non sono stati ulteriormente presi in considerazione come possibili candidati per la realizzazione di sensori di pressione e deformazione.

Al fine di migliorare il comportamento piezoresistivo del materiale e al fine di renderlo un candidato ideale, sia per la realizzazione di sensori sia per la realizzazione di circuiti elettrici in esso integrati, si è eseguito un processo di funzionalizzazione del nanocomposito tramite cui si sono realizzate delle piste conduttive su di esso, sottoponendolo all'interazione diretta con un fascio laser CO₂. Tramite questo trattamento si sono realizzate piste conduttive. Dal momento che la funzionalizzazione abbatte il valore di resistenza superficiale del materiale, si è deciso di dedicare il processo di funzionalizzazione ai nanocompositi SBS-3.0 e SEBS-4.0, che avendo

un contenuto minore di nanotubi risultano meno costosi e, quindi, proponibili per una produzione a livello industriale.

La campagna sperimentale è stata condotta inizialmente valutando gli effetti dei parametri laser sul valore di resistenza elettrica superficiale del materiale. I parametri del trattamento laser sono stati ottimizzati per ottenere un valore di resistenza elettrica lungo a traccia laser il più basso possibile e un valore di resistenza intertraccia il più alto possibile, evitando il danneggiamento fisico ed estetico del materiale. Tale campagna è stata effettuata variando i parametri laser di velocità di scrittura, potenza e numero di ripetizioni ottenendo un totale di 27 trattamenti per ogni nanocomposito. Per il nanocomposito SEBS-3.0 si sono impostati valori di velocità di 300-200-100 mm/s, potenze di 5-10-20 % e numero di ripetizioni di 10-20-30. Per il nanocomposito SEBS-4.0, invece, si sono impostati valori di velocità di 300-200-100 mm/s, potenze di 5-10-20% e numero di ripetizioni di 5-10-15.

In merito all'influenza dei parametri laser sul valore di resistenza elettrica superficiale si è osservato che:

- una diminuzione della velocità di scrittura risulta in una diminuzione del valore di resistenza, effetto dovuto alla permanenza più prolungata del laser sul materiale che comporta una quantità maggiore di materiale rimosso;
- ad un aumento di potenza consegue un abbattimento del valore di resistenza, dovuto alla maggior erogazione di energia al materiale;
- un aumento del numero di ripetizioni risulta in una diminuzione del valore di resistenza, dal momento che il trattamento viene ripetuto più volte.

I parametri risultati ottimali per la funzionalizzazione del materiale sono stati:

- velocità di 200 mm/s, potenza del 5% e numero di ripetizioni pari a 30 per il nanocomposito SEBS-3.0;
- velocità di 100 mm/s, potenza del 5% e numero di ripetizioni pari a 10 per il nanocomposito SEBS-4.0.

Impostando questi parametri si sono, quindi, funzionalizzati i materiali. La funzionalizzazione sul nanocomposito SEBS-3.0 ha consentito di ottenere un valore di resistenza superficiale di 12.32 k Ω /cm, che è di ben due ordini di grandezza inferiore rispetto al valore misurato prima della funzionalizzazione. Sul nanocomposito SEBS-4.0, invece, in seguito alla funzionalizzazione si è ottenuta una resistenza elettrica pari a 3.77 k Ω /cm, che è di un ordine di grandezza inferiore rispetto al valore iniziale. I risultati ottenuti sono apparsi molto soddisfacenti dimostrando come i nanocompositi SEBS-3.0 e SEBS-4.0 funzionalizzati possano essere presi in considerazione come possibili candidati sia per la realizzazione di sensori di pressione e deformazione sia per la realizzazione di circuiti elettrici integrati.

A completamento del lavoro si è effettuata un'analisi morfologica al fine di valutare la distribuzione dei nanotubi, risultati omogenei e al fine di valutare l'impatto del laser sul materiale.

Di notevole importanza è stato dunque dimostrare che è possibile rendere conduttore un materiale isolante, senza dover ricorrere all'integrazione di piste conduttive metalliche, al drogaggio del polimero o al superamento della soglia di percolazione. In questo lavoro di tesi si è voluta verificare l'efficacia del trattamento laser per la funzionalizzazione del nanocomposito SEBS/CNT e si è dimostrato che il percorso da compiere per la realizzazione di sensori e cablaggi in materiale polimerico, seppur ancora lungo, vede il miglior auspicio. Salvo ulteriori sviluppi volti all'industrializzazione del processo, in questo lavoro, non è stato riscontrato alcun problema che limiti l'impiego del materiale trattato nella realizzazione di tale

tecnologia. Prima che ne sia resa possibile l'industrializzazione, è sicuramente necessario proseguire la ricerca al fine di definire l'influenza della natura viscoelastica del materiale sulla variazione di resistenza ed incrementare ulteriormente la conducibilità superficiale dei materiali. Inoltre, si potrebbe ottimizzare l'influenza dei processi produttivi e delle condizioni di lavoro sul valore di conducibilità superficiale del materiale. Un aspetto cruciale consiste nel massimizzare e ottimizzare la riproducibilità del trattamento, limitata dalle poche conoscenze sull'interazione laser-materia. Inoltre, futuri sviluppi potrebbero concentrarsi sull'utilizzo di un altro tipo di filler, meno costoso, e sullo studio dell'influenza del raffreddamento del campione sul valore di resistenza superficiale. La strada da percorrere affinché questa tecnologia trovi applicazione a livello industriale appare ancora lunga, ma si spera che con questo lavoro di tesi si siano compiuti i primi passi di un importante lavoro analitico e che si possa catturare l'attenzione dei ricercatori, che potrebbero alla finalizzazione di questo studio.

Lista degli acronimi

Sigla	Significato
AFM	Atomic force microscopy
BDP	Bis(difenil fosfato)
CB	Carbon black
CNTs	Nanotubi di carbonio
CRF	Centro Ricerche Fiat
CCVD	Catalytic chemical vapor deposition
CVD	Chemical vapor deposition
DISAT	Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia
DMA	Analisi dinamo-meccanica
DMF	Dimetil formammide
DWCNTs	Double wall carbon nanotubes
EB	Etilene co butilene
ECPCs	Electrically conductive polymer composites
EG	Expanded graphite
FCA	Fiat Chrysler Automobiles
FET	Field-effect transistor
HR-TEM	High resolution transmission electron microscopy
MWCNTs	Multi wall carbon nanotubes
PA 12	Poliammide 12
PC	Policarbonato
PC/ABS	Policarbonato/Poli(acrilonitrile-butadiene-stirene)
PE	Polietilene
PMMA	Polimetilmetacrilato
PNC/CNTs	Nanocomposito a matrice polimerica contenente nanotubi di carbonio
PP	Polipropilene
PS	Polistirene
PU	Poliuretano
PVA	Polivinilalcol
PVC	Polivinilcloruro
SBS	Poli(styrene-butilene-stirene)
SEBS	Poli(stirene-b-etilene co butilene-b-stirene)

SDS	Sodio dodecilsolfato
SWCNTs	Single wall carbon nanotubes
TEM	Transmission electron microscope
THF	Tetraidrofurano

Lista dei simboli

Simbolo	Grandezza	Unità di misura
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Vettori unitari de reticolo del grafene	
α	Aspect ratio o fattore di forma	
c	Lunghezza del vettore chirale	nm
\vec{C}_h	Vettore chirale	
d	Diametro di un nanotubo	nm
D	Deflessione	nm
D	Defocalizzazione del laser	mm
E	Modulo di Young	MPa (o GPa)
E_f	Modulo elastico del composito	MPa
E_g	Energy gap	eV
E_u	Modulo elastico della matrice polimerica	MPa
F	Frequenza del laser	kHz
ϕ	Frazione in volume di carica	% w.t.
ϕ_c	Soglia di percolazione	% w.t.
Φ_0	Soglia di fluenza	J/cm ²
G	Modulo di taglio	MPa
GF	Gauge factor	
h	Costante di Planck	J·s
h	Spessore di materiale ablatato per unità d'impulso	nm/s
K	Conducibilità termica	W/mK
N	Numero di ripetizioni laser	
P	Potenza del laser	%
ρ	Resistività elettrica	$\Omega \cdot \text{cm}$
R	Resistenza elettrica	Ω
R^{CNT}	Resistenza intrinseca di un nanotubo	Ω
R^{C}	Resistenza di contatto	Ω
R_i	Resistenza elettrica tra tracce non continue	k Ω /cm
R_t	Resistenza elettrica lungo la traccia	k Ω /cm
R^{T}	Resistenza di tunneling	Ω

σ	Conducibilità elettrica	$S\text{ cm}^{-1}$
ϑ	Angolo chirale	$^{\circ}$
v	Velocità del laser	mm/s
ν	Frequenza di un fotone	Hz
ν	Coefficiente di Poisson	

Bibliografia

- [1] Jarosz P., Schauerman C., Alvarenga J., Moses B., Mastrangelo T., Raffaele R., Ridgley R. and Landi B., 2011, "Carbon nanotube wires and cables: Near-term applications and future perspectives," *Nanoscale*, vol. 3, pp. 4542-4553.
- [2] Kuester S., Merlini C. Barra G., Ferreira Jr, J.C., Lucas A., De Souza A.C., Soares B.G., 2016, "Processing and characterization of conductive composites based on poly(styrene-b-ethylene-ran-butylene—b-styrene) (SEBS) and carbon additives: A comparative study of expanded graphite and carbon black", *Composites Part B* 84 (2016) 236 e 247.
- [3] Pavlovsky S., Siegmann A., 2009, "Chemical Sensing Materials. I. Electrically Conductive SEBS Copolymer Systems", disponibile online su www.interscience.wiley.com.
- [4] Grigorescu R.M., Ciuprina F., Ghioca P., Ghiurea M., Iancu L., Spurcaci B, Panaitescu D.M., 2016, "Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 89 (2016) 97–106.
- [5] Moreno I., Diaz A., Mendoza Duarte E.M., Ibarra Gómez R., 2009, "Strain Effect on the Electrical Conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS Composites", *Macromol. Symp.*, 283–284, 361–368.
- [6] Hofmann D., Thomann R., Mülhaupt R., 2018, "Thermoplastic SEBS Elastomer Nanocomposites Reinforced with Functionalized Graphene Dispersions", *Macromol. Mater. Eng.* 303, 1700324.
- [7] Li Y, Shimizu H, 2009, "Toward a Stretchable, Elastic, and Electrically Conductive Nanocomposite: Morphology and Properties of Poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/Multiwalled Carbon Nanotube Composites Fabricated by High-Shear Processing", *Macromolecules*, 42, 2587-2593.
- [8] Yang X., Sun L., Zhang C., Huang B., Chu Y., Zhan B., 2019, "Modulating the sensing behaviors of poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)/Carbon nanotubes with low-dimensional fillers for large deformation sensors", *Composites Part B* 160 605-614.
- [9] Burstein E., "A major milestone in nanoscale material science: the 2002 Benjamin Franklin Medal in Physics presented to Sumio Iijima" *Department of Physics and Astrophysics, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104-6396, USA.*
- [10] Muscuso L., 2012, "Materiali nanocompositi polimero – nanotubi di carbonio per applicazioni sensoristiche", Tesi di laurea, *Università degli studi di Torino.*

- [11] Aqel A., Abou El-Nour K., Ammar R.A.A., Al-Warthan A., 2012, "Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation", *Arabian Journal of Chemistry* 5,1-23.
- [12] Mann D., 2001, "Synthesis of carbon nanotubes", in *Carbon Nanotube- Synthesis Structure Properties and Applications*, Berlin, Michael O'Connell.
- [13] De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R. H., Har A. J., 2013, "Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications", *Science*, vol. 339, pp.535-539.
- [14] Goh P., Ismail A., Ng B., 2014, "Directional alignment of carbon nanotubes in polymer matrices: contemporary approaches and future advances", *Composites: part A*, vol56, pp.103-126.
- [15] Belin T., Epron F., 2005, "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Material Science and engineering B* 119 105-118.
- [16] Popov V.N., 2004, "Carbon nanotubes: properties and application", *Materials Science and Engineering R* 43 61–102.
- [17] Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J-K., 2010, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 1345-1367.
- [18] Salvétat J.P., Bonard J.-M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forrò L., Benoit W., Zuppiroli L., 1999, "Mechanical Properties of carbon nanotubes", *Appl. Phys. A* 69, 225-260.
- [19] "Electrical, Thermal, Mechanical and Other Properties of Carbon Nanotubes", disponibile online su www.azonano.com
- [20] Hoenlein W., Kreupl F., Duesberg G.S., Graham A.P., Liebau M., Seidel R., Unger E, 2003, "Carbon Nanotubes for microelectronics: status and future prospects", *Material Science and Engineering C* 23 663-669.
- [21] Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y-K., 2006, "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites", *Carbon* 44, 1624–1652.
- [22] Terrones M., 2003, "Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes", *Annu. Rev. Mater.Res.* 33:419–501.
- [23] Mahar B., Laslau C., Yip R., Sun Y., "Development of Carbon Nanotube-Based Sensors—A Review", *Ieee sensors journal*, vol. 7, no. 2, february 2007.

- [24] Zhang Q., Huang J-Q., Qian W-Z., Zhang Y-Y., Wei F., 2013, “The Road for Nanomaterials Industry: A Review of Carbon Nanotube Production, Post-Treatment, and Bulk Applications for Composites and Energy Storage”, *Small* 9, No. 8, 1237–1265.
- [25] Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V. Kizek R., 2011, “Methods for carbon nanotubes synthesis—review”, *J. Mater. Chem.*, 21, 15872–15884 | 15883.
- [26] Eatemadi A., Daraeel H., Karimkhanloo H., Kouhi M., Zarghamil N., Akbarzadeh A., Abasil M., Younes H., Sang W. J., 2014, “Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications”, *Nanoscale Research Letters*, 9:393
- [27] Suray S. C. P., Shanmugam S., Kamaraja V., 2009, “Carbon Nanotubes – Synthesis and Application”, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 68 (4) 163-172.
- [28] Paradise M., Goswami T., 2007, “Carbon nanotubes – Production and industrial applications”, *Materials and Design* 28 1477–1489.
- [29] Byrne M.T., Gun’ko Y.K., 2010, “Recent Advances in Research on Carbon Nanotube–Polymer Composites”, *Adv. Mater.*, 22, 1672–1688.
- [30] Moniruzzaman M., Winey K.I., 2006, “Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes”, *Macromolecules*, 39, 5194-5205.
- [31] Mensah B., Kim H.G., Lee J-H., Arepalli S., Nah C., 2015, “Carbon nanotube-reinforced elastomeric nanocomposites: a review”, *International Journal of Smart and Nano Materials*, Vol. 6, No. 4, 211–238.
- [32] Andrews R., Jacques D., Minot M., Rantell T., 2002, Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 (6), 395-403.
- [33] Yang B. X., Pramoda K. P., Xu G. Q., Goh S. H., 2007, “Mechanical reinforcement of Polyethylene using polyethylene-grafted multiwalled carbon nanotubes”, *Advanced Functional Materials*, 17 (13), 2062-2069.
- [34] Kim H. K., Jo W. H., 2008, “Improvement of tensile properties of poly(methyl methacrylate) by dispersing multi-walled carbon nanotubes functionalized with poly(3-hexylthiophene)-graft-poly(methyl methacrylate)”, *Composites Science and Technology*, 68, 2120–2124.

- [35] Ruan S. L., Gao P., Yang X. G., Yu T. X., 2003, “Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes”, *Polymer*, 44 (19), 5643–5654.
- [36] Xia H., Wang Q., Li K., Hu G. H., 2004, “Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process”, *Journal of applied polymer science*, 93 (1), 378-386.
- [37] Song Y. S., Youn J. R., 2005, “Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites”, *Carbon*, 43, 1378-1385.
- [38] Socher R., Krause B., Müller M. T., Boldt R., Pötschke P., 2012, “The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites”, *Polymer*, 53, 495-504.
- [39] Costa P., Carvalho M. F., Correia V., Viana J. C., Lanceros-Mendez S., 2018, “Polymer Nanocomposite-Based Strain Sensors with Tailored Processability and Improved Device Integration”, *ACS Appl. Nano Mater.*, 1, 3015-3025.
- [40] Alamusi, Hu N., Fukunaga H., Atobe S., Liu Y., Li J., 2011, “Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites”, *Sensors*, 11, 10691-10723.
- [41] Bokobza L., 2012, “Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties”, *Express Polym Lett.* 6, pp. 213–223.
- [42] Kueseng P., Sae-oui P., Rattanasom N., 2013, “Mechanical and electrical properties of natural rubber and nitrile rubber blends filled with multi-wall carbon nanotube: Effect of preparation methods”, *Polym. Test.* 32, pp. 731–738.
- [43] Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R.H., 2005, “Deformation - morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-Thermoplastic polyurethane nanocomposites”, *Polymer*. 46, pp. 4405–4420.
- [44] Wu Z., Wang H., Tian X., Ding X., Xue M., Zhou H., Zheng K., 2013, “Mechanical and flame-retardant properties of styrene–ethylene–butylene–styrene/carbon nanotube composites containing bisphenol A bis(diphenyl phosphate)”, *Compos. Sci. Technol.* 82, pp. 8–14.
- [45] “LASER”, Wikipedia, <https://it.wikipedia.org/wiki/Laser>
- [46] Kusinski J., Kac S., Kopia A., Radziszewska A., Rozmus-Górnikowska M., A Major B., Major L., Marczak J., Lisiecki A., 2012, “Laser modification of the materials surface layer – a review paper”, *Bulletin of the polish academy of sciences technical sciences*, Vol. 60, No. 4, 2012. DOI: 10.2478/v10175-012-0083-9.

- [47] Wagner F. R., 2000, "Scanning excimer laser ablation of poly(ethylene terephthalate) (pet) and its application to rapid prototyping of channels for microfluidics.", Tesi di Dottorato, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [48] Lippert T., Dickinson J.T., 2003, "Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions", *Chem. Rev.*, 103, 453-485.
- [49] Sohn I. B., Noh Y. C., Kim Y. S., Ko D. K., Lee J., 2008, "Laser ablation of polypropylene films using nanosecond, picosecond, and femtosecond laser", *Journal of the Optical Society of Korea*, 12 (1), 38-41.
- [50] Moreno P., Méndez C., García A., Arias I., Roso L., 2006, "Femtosecond laser ablation of carbon reinforced polymers", *Applied Surface Science* 252, 4110–4119.
- [51] You I., Kong M., Jeong U., "Block Copolymer Elastomers for Stretchable Electronics", *Accounts of Chemical Research special issue "Wearable Bioelectronics: Chemistry, Materials, Devices, and Systems"*, DOI:10.1021/acs.accounts.8b00488.
- [52] Tagliafierro F., 2016, "Nanocompositi polimero-CNTs funzionalizzati mediante trattamenti laser per circuiti elettrici e sensoristica integrata", Tesi di Laurea, *Politecnico di Torino*.
- [53] Colucci G., Beltrame C., Giorelli M., Veca A., Badini C., 2016, "A novel approach to obtain conductive tracks on PP/MWCNT nanocomposites by laser printing", *Royal Society of chemistry*, vol. 6, pp. 28522-28531.
- [54] Barz M.M.A., Bliedtner J., Schilling M., Schilling C., 2015, "Activation of the electrical conductivity on non-conductive MWNT-filled plastic moldings by laser processing", *Procedia Engineering* 100, 1591 – 1597.
- [55] Cesano F., I. Rattalino, Demarchi D., Bardelli F., Sanginario A., Gianturco A., Veca A., Viazzi C., 2013, "Structure and properties of metal-free conductive tracks on polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites as obtained by laser stimulated percolation," *Carbon*, vol. 61, pp. 63-71.
- [56] Harris P. J. F., 2009, "Carbon Nanotube Science - Synthesis, Properties and Applications", *Cambridge University Press*, Cambridge.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che hanno contribuito alla realizzazione di questo lavoro di tesi aiutandomi con lavori tecnici, suggerimenti e osservazioni o semplicemente supportandomi.

Ringrazio il Professor Claudio Badini per avermi dato l'opportunità di avvicinarmi ad una realtà aziendale come quella del Centro Ricerche Fiat, oltre che per la disponibilità e precisione dimostratemi durante tutto il periodo di stesura. Grazie alla dott.sa Elisa Padovano per il supporto tecnico nei laboratori del DISAT del Politecnico di Torino.

Ringrazio il dott. Antonino Veca, punto di riferimento durante il periodo di tirocinio svolto al Centro Ricerche Fiat, per l'avermi guidata nel lavoro di ricerca e per l'essersi dimostrato sempre disponibile a chiarire i miei dubbi, fornire spiegazioni rigorose e dettagliate e a correggermi. Grazie per la pazienza e il tempo dedicatomi. Senza il suo supporto questo lavoro non avrebbe preso forma.

Ringrazio inoltre il dott. Enea De Meo, per la sua guida sapiente, per me di fondamentale importanza, e per la prontezza nel risolvere i problemi riscontrati durante il lavoro di ricerca.

Desidero ringraziare tutto il personale del CRF, che con un saluto, un sorriso o una battuta ha reso piacevole il mio periodo di permanenza in azienda. In particolare ringrazio l'Ing. Enrico Mangino, l'Ing. Lucio Zeloni, Laura e Luca.

Il ringraziamento principale va alla mia famiglia che, anche se lontana, mi ha accompagnata a questo traguardo supportandomi fin dal primo giorno. Grazie mamma e grazie papà per tutti i sacrifici e le rinunce che il tenermi lontana da casa ha comportato. È solo grazie a voi se oggi sono arrivata fin qui e spero di avervi dato una delle tante soddisfazioni che meritate. Grazie Carlo e Lucia per aver condiviso con me partenze, piccoli fallimenti e vittorie. Grazie anche al resto della famiglia, nonni e zii, che con un semplice "quando torni?" non mi hanno mai fatto mancare il loro affetto.

Un ringraziamento speciale è rivolto ai miei compagni di corso nonché amici, in particolare Mirella, Deia e tutti coloro che tra una lezione e un'uscita hanno condiviso con me le strabilianti imprese della Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali. Senza di loro questo percorso non sarebbe stato lo stesso.

Infine, ringrazio gli amici che mi hanno sempre supportata e incoraggiata a dare il massimo, senza arrendermi mai.

29.03.2019

Maria Elena Bonelli