

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Metamateriali bio-based modulabili



**Politecnico
di Torino**

Relatori

Prof. Marco Sangermano
Prof. Federico Bosia

Candidato

Davide Pezzuto

Novembre 2022

Indice

1. Introduzione	1
2. Metamateriali	3
2.1 I primi metamateriali	3
2.2 Metamateriali acustici	5
2.2.1 Applicazioni dei metamateriali acustici	6
3. Metamateriali acustici modulabili	9
3.1 Metamateriali acustici controllabili tramite piezoelettrico	9
3.2 Metamateriali acustici controllabili meccanicamente	10
3.2.1 Controllo a stantuffo	10
3.2.2 Controllo ad aria pressurizzata	10
3.2.3 Controllo tramite deformazione meccanica	11
3.3 Metamateriali acustici controllabili tramite polarizzazione elettrica e magnetica	12
3.3.1 Metamateriale a membrana controllato con elettrodo	12
3.3.2 Controllo mediante elettromagneti	13
3.4 Metamateriali acustici con la temperatura	13
3.5 Metamateriali acustici controllabili tramite irraggiamento laser	14
4. Polimeri bio-based	17
5. Azione dei coloranti azoici	21
6. Realizzazione di un metamateriale bio-based	25
6.1 Realizzazione dei campioni	26
6.1.1 Preparazione delle miscele	26
6.1.2 Reticolazione	27
6.2 Misurazioni sperimentali	30
6.2.1 FTIR in trasmissione	30
6.2.2 Analisi dinamo meccanica (DMTA)	30
6.2.3 Prova di resistenza a trazione	31
6.2.4 Misure con gli ultrasuoni	32
6.3 Risultati	34
6.3.1 FTIR in trasmissione	34
6.3.2 DMTA	37
6.3.3 Prova di resistenza a trazione	39
6.3.4 Misure con gli ultrasuoni	40
6.3.5 Confronto tra simulazioni e valori sperimentali	43
7. Scelta di una soluzione di compromesso	49
7.1 Realizzazione dei campioni	49
7.1.1 Preparazione delle miscele	49
7.1.2 Reticolazione	50
7.2 Misurazioni sperimentali	51
7.3 Risultati	51
7.3.1 FTIR in trasmissione	51
7.3.2 DMTA	52
7.3.3 Prova di resistenza a trazione	54
7.3.4 Misure con gli ultrasuoni	55

7.3.5 Confronto tra simulazioni e valori sperimentali	58
8. Conclusioni	61
9. Bibliografia	63

1. Introduzione

Negli ultimi decenni la ricerca di nuove tecnologie realizzate in materiali innovativi sta subendo una spinta sempre maggiore. La corsa all'aumento dell'efficienza di un processo, alla produzione di materiali con nuove proprietà, a tecnologie con caratteristiche innovative e alla ricerca di nuove e sorprendenti funzionalità sta generando idee e risultati molto importanti.

Nell'elaborato di tesi qui presentato si combinano proprio due campi di ricerca che dall'inizio del millennio hanno subito un'accelerazione consistente: i metamateriali elastici e i polimeri bio-based.

I metamateriali rappresentano una tecnologia con proprietà che in natura non si trovano e che per molti decenni era stata solamente teorizzata.

I polimeri bio-based rappresentano invece uno dei settori di ricerca che più di tutti accoglie ogni sua scoperta innovativa come un passo verso un mondo più sostenibile e green. Per capire l'importanza che ha lo studio e la ricerca di plastiche bio-based basta pensare che il dipartimento dell'agricoltura e dell'energia degli Stati Uniti ha fissato l'obiettivo di aumentare la percentuale di materiali a base biologica come fonti di sostanze chimiche e materiali fino al 25 % entro il 2030 [1].

Il lavoro sperimentale illustrato di seguito verte quindi sulla realizzazione e sulla caratterizzazione di una tecnologia innovativa come i metamateriali elastici utilizzando un polimero sostenibile di derivazione biologica. L'obiettivo è proprio quello di sintetizzare un materiale bio-based in modo tale che garantisca le identiche prestazioni di un polimero di origine petrolchimica utilizzato per produrre un metamateriale acustico già presente in letteratura.



Figura 1.1 Obiettivo del lavoro di tesi: unire la ricerca sui metamateriali elastici a quella sui polimeri bio-based.

2. Metamateriali

Per comprendere cosa siano i metamateriali e le potenzialità che essi presentano è fondamentale partire dalla definizione che diede loro colui che coniò tale vocabolo nel 2001, Rodger M. Walser:

“I metamateriali sono definiti come compositi macroscopici aventi un'architettura cellulare periodica, tridimensionale, artificiale progettata per produrre una combinazione ottimizzata, non disponibile in natura, di due o più risposte a una specifica eccitazione” [2].

Un metamateriale, dunque, è un materiale realizzato artificialmente con proprietà non presenti in natura date sia dalla sua composizione chimica sia dalla sua geometria.

2.1. I primi metamateriali

Il concetto di metamateriali è venuto prima dall'elettromagnetismo. Nel 1968, Veselago [3], un fisico teorico dell'ex Unione Sovietica, teorizzò e studiò le caratteristiche di un materiale che presentasse permittività elettrica e permeabilità magnetica entrambe negative. Dal punto di vista fisico, la permittività ϵ descrive l'influenza di un campo elettrico su di un materiale e viceversa, ovvero quanto il materiale si polarizza quando interagisce con un campo elettrico. Lo stesso vale per la permeabilità μ , dove il campo di interazione, però, è quello magnetico. Basandosi sui due parametri appena presentati è possibile suddividere in maniera macroscopica i materiali presenti in natura in tre grandi categorie (figura 2.1).

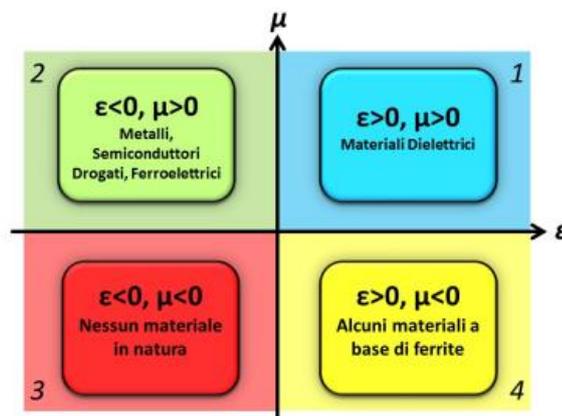


Figura 2.1 Grafico permittività elettrica - permeabilità magnetica con relativa classificazione dei materiali in base a tali caratteristiche.

Nel primo quadrante si trovano i materiali con permittività e permeabilità entrambi positive. Ne fanno parte molti materiali dielettrici ed è il caso più comune. Nella seconda regione ci sono i materiali caratterizzati da permittività negativa. Questo accade nei metalli, nei semiconduttori drogati e nei materiali ferroelettrici quando si trovano al di sotto della cosiddetta frequenza di plasma. Il quarto quadrante infine comprende alcuni materiali a base di ferrite che offrono permeabilità negative, ma il cui comportamento magnetico decade oltre il range delle microonde.

Come si può vedere in figura 2.1, vi è in realtà una terza regione che però risulta essere vuota: sono materiali con appunto permittività e permeabilità negative. Proprio questa sua impossibilità in natura ha riscosso l'interesse di Veselago e poi di molti altri dopo di lui. Tali

materiali con ϵ e μ simultaneamente negativi prendono il nome di materiali sinistrorsi o materiali a indice di rifrazione negativo e presentano proprietà molto lontane da quella che è la normalità. Per fare un esempio si consideri l'indice di rifrazione definito come $n = \pm \sqrt{|\epsilon_r| |\mu_r|}$. In primo luogo, si esamini la rifrazione della luce in materiali ad indice di rifrazione positivo. Quando un'onda elettromagnetica si propaga da un mezzo con indice di rifrazione n_1 ad uno con indice di rifrazione n_2 , la sua direzione di propagazione θ_1 rispetto alla normale, viene deviata lungo la direzione θ_2 definita dalla legge di Snell $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$. Se si passa invece a considerare un materiale sinistrorso si avranno risultati assolutamente controintuitivi e inesistenti in natura. Infatti, l'angolo di ingresso e quello di uscita devono avere seno di segno opposto per continuare a soddisfare la legge di Snell, ciò significa che la luce rifratta propagherà ad angoli negativi, come indicato schematicamente in figura 2.2 [4]. Questo è solamente un esempio delle incredibili caratteristiche dei materiali sinistrorsi. Citandone altre si può riportare l'effetto Doppler o l'effetto Cherenkov che, in questo tipo di materiali, risulterebbero invertiti.

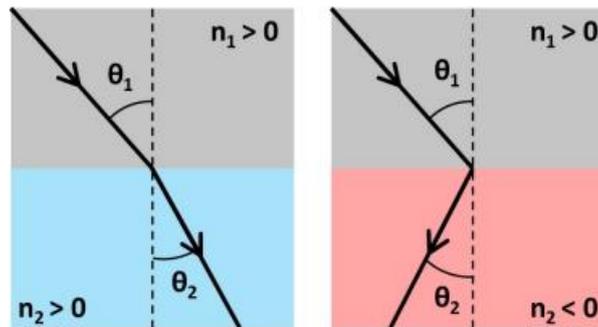


Figura 2.2 Rifrazione della luce in materiali ad indice di rifrazione positivo (a destra) e negativo (a sinistra)

Da tali proprietà così controintuitive derivano applicazioni pratiche straordinarie che hanno aumentato ancora di più la curiosità attorno a questi materiali. Infatti, si capisce ben presto che con materiali del genere è possibile rendere un oggetto invisibile alla radiazione elettromagnetica (“cloaking”), un’applicazione interessante di per sé ma anche con risvolti economici e industriali notevoli. Sfruttando infatti il principio di Fermat, il quale prevede che la luce viaggi tra due punti seguendo il percorso ottico più breve, si possono creare metamateriali con un indice di rifrazione tale per cui la luce intorno all’oggetto da nascondere viene deviata. Oppure un’altra significativa sfida applicativa riguarda la creazione di una cosiddetta superlente in grado di superare il limite di diffrazione della luce. Questa particolare possibile applicazione venne proposta da John Pendry, colui al quale si attribuisce la realizzazione fisica del primo vero metamateriale. È infatti proprio il fisico inglese dell’Imperial College di Londra che nel 1996 presentò una sorta di materiale composto da barre metalliche disposte periodicamente in maniera tale

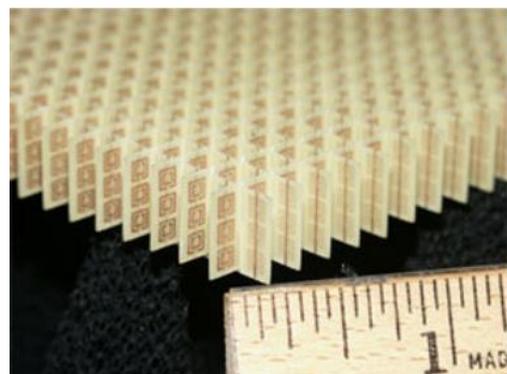


Figura 2.3 Primo metamateriale realizzato da John Pendry.

da essere caratterizzato da permittività negativa e con un “band gap” (range di frequenze non propaganti) nel campo delle microonde [5].

2.2. Metamateriali acustici

Come estensione della ricerca nel campo dei materiali a indice di rifrazione negativo sono nati, tra la fine del vecchio e l’inizio del nuovo millennio, i metamateriali acustici (denominati anche AMM). In essi l’idea alla base, che prende ispirazione dai metamateriali elettromagnetici, era di riuscire a controllare la propagazione delle onde elastiche progettando in maniera adeguata la struttura.

Probabilmente i primi ad ottenere un fenomeno di band gap acustico controllato furono Sigalas e Economou nel 1991. In un articolo presentato l’anno dopo i due fisici distribuirono oggetti sferici in un materiale che aveva funzione di matrice. Sottoponendo poi il composito a un passaggio di onde sonore esterne furono in grado di osservare un band gap acustico [6].

Tuttavia, la vera nascita dei metamateriali acustici la si identifica nel 1993 quando Kushwaha et al. in una pubblicazione hanno teorizzato i cristalli fononici e individuato le analogie che essi presentano con i cristalli fotonici [7]. Un cristallo fononico viene quindi definito come un cristallo artificiale in grado di influenzare in maniera prevedibile le onde sonore che si propagano in esso. Tipicamente è composto da un’alternanza periodica di almeno due diversi materiali o da un’eterostruttura periodica e, a seconda del tipo di periodicità, si possono classificare in cristalli fononici unidimensionali (1D), cristalli fononici bidimensionali (2D) o tridimensionali (3D).

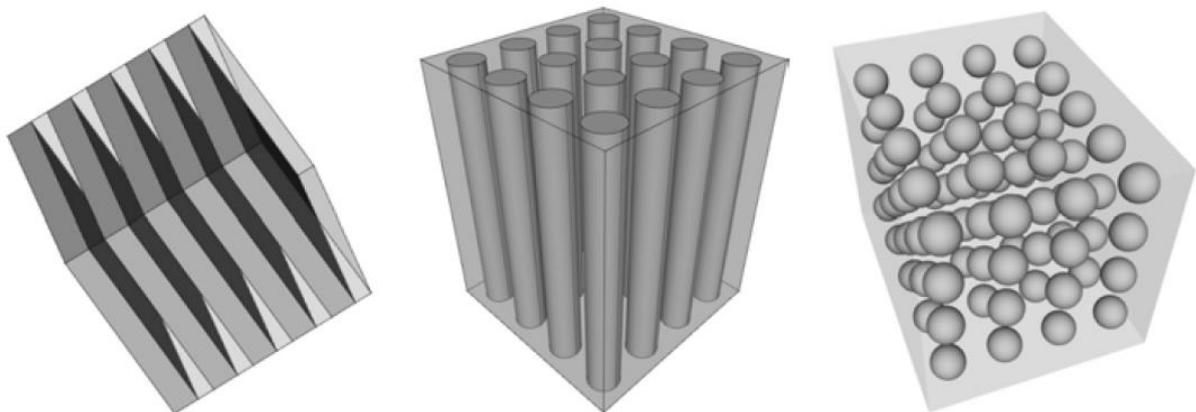


Figura 2.4 Cristallo fononico 1D, 2 D e 3 D. I materiali si considerano continui all'interno delle diverse regioni ma discontinua alle loro interfacce

La permittività elettrica e la permeabilità magnetica, che nei metamateriali elettromagnetici sono le proprietà più importanti, qui hanno come corrispettivi la densità di massa effettiva e il modulo di massa (bulk modulus). Inoltre, anche le onde sonore seguono la legge di Snell. La differenza più grande tra i metamateriali ottici e quelli acustici è sicuramente il diverso comportamento in presenza del vuoto: quest’ultimo, mentre permette la propagazione di onde elettromagnetiche, non supporta la propagazione di onde elastiche. Un’altra differenza è la polarizzazione: le onde elastiche ammettono tre modi di propagazione indipendenti mentre nei materiali dielettrici ci sono solo due modi di propagazione indipendenti.

Nei cristalli fononici e nei metamateriali acustici (tratteremo successivamente la differenza tra di essi) la proprietà di maggior interesse è la presenza di band gap, cioè di intervalli di frequenza all'interno dei quali la propagazione delle onde è proibita qualunque sia il numero d'onda. L'origine fisica dell'esistenza di tali band gap acustici è da ricercare in due distinti fenomeni fisici: lo scattering di Bragg e le risonanze locali. Lo scattering di Bragg è il più comune e storicamente il primo ad essere stato individuato. Si osserva in ogni piano periodico di interferenza in un cristallo. I band gap di Bragg possono infatti essere creati ogni volta che le onde riflesse e quelle trasmesse nel materiale hanno interferenza distruttiva [8]. Il secondo meccanismo invece dipende dall'esistenza di risonanze locali all'interno delle unità del cristallo. In questo caso c'è la possibilità che una parte dell'energia dell'onda acustica che si sta propagando nel mezzo venga intrappolata impedendone così la sua trasmissione. Inoltre, nei metamateriali tali risonanze locali possono portare a un modulo di massa efficace e a una densità di massa effettiva negativi, creando quindi una similarità con la permittività elettrica e la permeabilità magnetica dei corrispettivi elettromagnetici.

Trattando infine della differenza tra i cristalli fononici (i primi ad essere sviluppati) e i materiali acustici il fatto da sottolineare è il ruolo delle dimensioni geometriche necessarie affinché si generi il band gap. Infatti, i cristalli fononici richiedono che la dimensione del reticolo sia dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda nella direzione di propagazione dell'onda sonora, mentre un metamateriale acustico basato su risonanze locali è in grado di trattenere le onde con una lunghezza d'onda molto più grande della dimensione del reticolo [9].

2.2.1 Applicazioni dei metamateriali acustici

Come nel caso di quelli elettromagnetici, le proprietà dei metamateriali acustici hanno trovato enorme utilità in molte applicazioni.

Sicuramente, pensando ai band gap acustici a basse frequenze che tale tecnologia riesce a creare, gli AMM possono assumere un ruolo importante nell'industria dell'isolamento acustico. La riduzione del rumore è una delle principali sfide della sostenibilità emerse nell'ultimo decennio e ogni settore industriale utilizza soluzioni tradizionali, che di solito soffrono di una mancanza di efficienza in particolare alle basse frequenze. Ciò è dovuto a vari vincoli di costo e dimensioni che non consentono di utilizzare strutture ottimali in termini di spessore e di massa. Il grosso problema, infatti, è che il rumore a bassa frequenza ha un forte potere penetrante e si dissipa lentamente durante la propagazione; quindi, per avere un buon abbattimento di segnale è necessario lavorare con spessori e masse relativamente importanti. In più c'è da considerare il fatto che le onde sonore a bassa frequenza possono risuonare con alcuni importanti organi del corpo umano, influenzando perciò la salute. Ed è proprio in quest'ottica che i metamateriali acustici si propongono come valida alternativa alle soluzioni tradizionali, in quanto accoppiano una buona efficienza di isolamento alle basse frequenze a un limitato spessore. Un esempio lampante del potenziale degli AMM in questo settore è il fatto che la Nissan, uno dei più importanti colossi automobilistici, in occasione del Consumer Electronics Show di Las Vegas del 2020 (una delle più autorevoli fiere dell'elettronica di consumo al mondo) ha presentato proprio i metamateriali acustici come nuova tecnologia in grado di rendere gli abitacoli degli autoveicoli più silenziosi

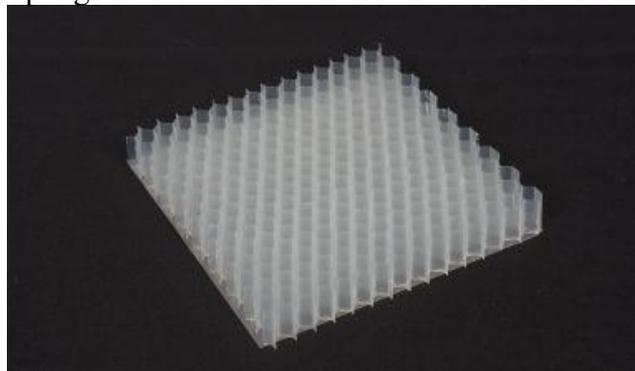


Figura 2.5 Nissan Acoustic Meta Material presentato al CES 2020 di Las Vegas

e contemporaneamente migliorare l'efficienza energetica. Dimostrarono come, sostituendo i pesanti pannelli di gomma precedentemente usati con un sottile AMM, si possano ottenere gli stessi risultati con un quarto del peso. Questo si traduce anche in una maggiore efficienza energetica e quindi minor impatto ambientale [10] [11].

Una nuova tecnologia realizzabile grazie alle caratteristiche degli AMM è la cosiddetta superlente acustica, cioè uno strumento in grado di visualizzare immagini oltre il limite di diffrazione. Tale lente (ad es. con indice di rifrazione negativo) permette di amplificare l'ampiezza delle onde evanescenti, che normalmente sono limitate alle vicinanze della fonte e decadono troppo rapidamente per poter essere catturate da lenti convenzionali. Ottenendo così una risoluzione delle onde di propagazione estremamente più elevata e un grandissimo potere di ingrandimento. Alcune potenziali applicazioni delle superlenti sono i test non distruttivi sui materiali, il rilevamento sonar e l'imaging a ultrasuoni. Soprattutto quest'ultimo è un sistema di analisi molto usato in campo medico e un suo potenziamento permetterebbe per esempio ai medici di fare enormi passi avanti in ambito diagnostico.

Come già con i metamateriali elettromagnetici, anche in questo caso si potrebbero sfruttare le proprietà inusuali degli AMM per ottenere un perfetto "cloaking" acustico. L'obiettivo del concetto di mantello acustico è quello di ottenere un'invisibilità deviando il campo acustico dal bersaglio: l'onda in arrivo non penetra nel bersaglio, ma il suo percorso viene modificato in modo tale da essere intrappolato all'interno del mantello e ricostituito sul retro.

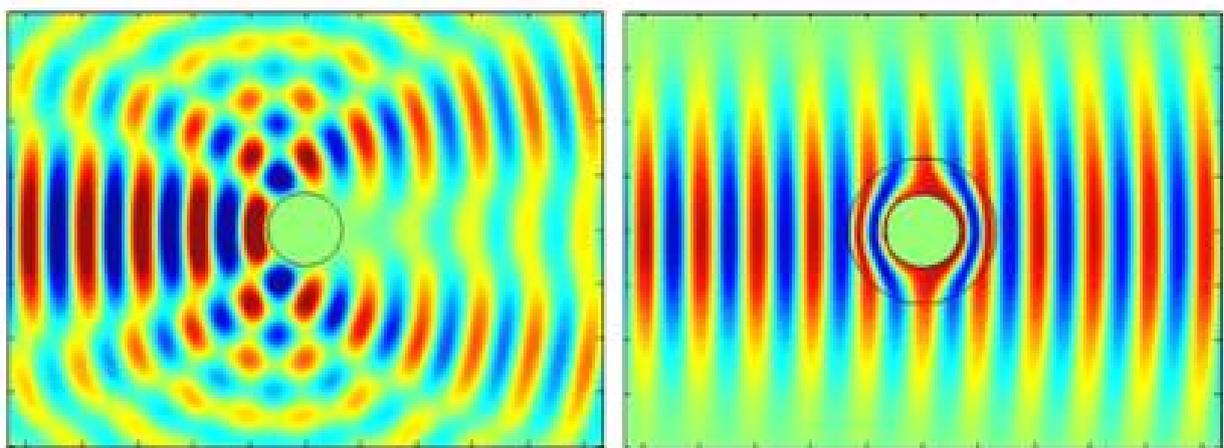


Figura 2.6 Esempio di funzionamento di un mantello acustico. A sinistra si osserva chiaramente lo scattering di un'onda incidente su di un oggetto rigido: vi è una parte riflessa e un cono d'ombra. A destra lo stesso oggetto è rivestito di un mantello acustico: non vi né riflesso né ombra [12].

Un ulteriore campo applicativo in cui i metamateriali acustici hanno e potrebbero avere grande utilizzo riguarda l'assorbimento acustico subacqueo e la propagazione di onde acustiche in ambiente marino. Sott'acqua le onde elettromagnetiche si propagano male, mentre le onde acustiche possono essere osservate a lunga distanza dall'emettitore, a seconda del livello della sorgente e della frequenza. Proprio per questo motivo, circa un secolo fa, lo sviluppo dei primi sistemi sonar applicati ai sottomarini ha avviato un ampio uso del suono subacqueo da parte delle marine di vari Paesi, principalmente in relazione alla guerra subacquea. I sonar dei sottomarini possono essere di due tipi: passivi o attivi. I primi permettono di rilevare il rumore irradiato da una struttura nelle vicinanze (ricercando quindi la

presenza di sottomarini nemici). I secondi invece emettono potenti onde sonore sotto forma di impulsi e, tramite appositi detector, vanno a misurare l'eco generato da un'eventuale struttura sommersa. Detto ciò, si intuisce di conseguenza quanto un rivestimento fatto di metamateriali acustici possa essere di estrema utilità in campo nautico militare.

Infine, non bisogna dimenticare che i fononi sono i responsabili della conduzione termica nei solidi, quindi un cristallo fononico opportunamente progettato può controllare e regolare il trasferimento di calore.

3. Metamateriali acustici modulabili

Nonostante le grandi potenzialità che i metamateriali acustici presentano e che li pongono al centro di molte applicazioni, la maggior parte di essi ha però anche un grosso difetto: una volta realizzato, il metamateriale presenta caratteristiche e proprietà fisse non modulabili in fase di utilizzo. Infatti, probabilmente anche perché è un argomento di ricerca relativamente giovane, gli studi effettuati si sono concentrati in prevalenza su metamateriali passivi. Una volta fabbricati, le proprietà acustiche di questi materiali risultano difficili da modificare e questo ne limita le potenzialità in quanto il band gap è fisso.

Per migliorare ed arrivare a presentare al mercato un prodotto più completo risulta perciò di fondamentale importanza riuscire a realizzare AMM sintonizzabili o riconfigurabili: materiali in cui le caratteristiche di scattering delle onde acustiche possano essere modificate in tempo reale per ampliare e sintonizzare i band gap. Questa caratteristica può essere ottenuta tramite AMM attivi (AAMM), i quali sono realizzabili incorporando componenti attivi e parti strutturali riconfigurabili in metamateriali passivi. In questo modo le frequenze di lavoro possono essere attivamente sintonizzate ottenendo un potenziale applicativo di vasta portata in applicazioni multifunzionali.

I metodi per rendere attivo un AMM sono svariati e diversi tra loro.

Di seguito saranno elencate e spiegate alcune soluzioni individuate per rendere attivo e quindi modulabile un metamateriale acustico.

3.1 Metamateriali acustici controllabili tramite piezoelettrici

Uno dei primi metodi proposti per ottenere un AAMM si basa sull'effetto piezoelettrico inverso, quindi sulla capacità dei materiali piezoelettrici (PZT) di subire deformazioni se sottoposti a tensione elettrica.

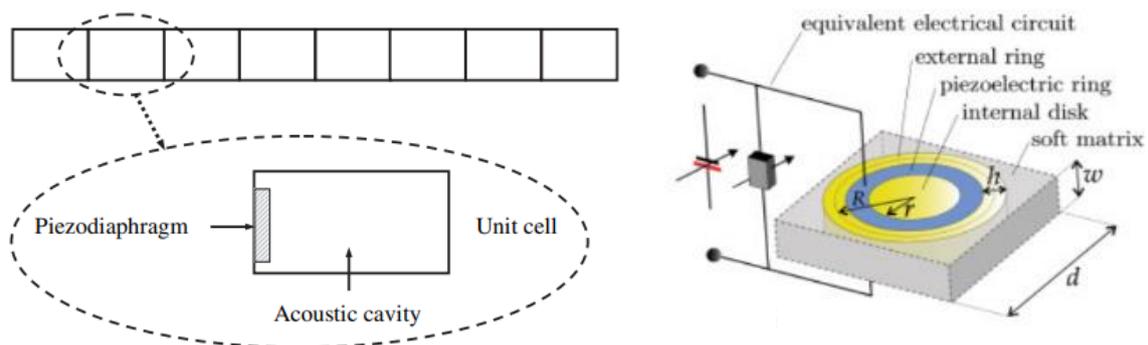


Figura 3.1 Da sinistra: schema di un AAMM che si basa sull'effetto piezoelettrico inverso; cella periodica nel dettaglio [13]

Da quando nel 2009 il professor Baz dell'Università del Maryland presentò un componente acustico attivo costituito da una serie di cavità fluide separate da pareti piezoelettriche [14], sono state proposte molte ricerche che combinano PZT con AMM.

Negli anni sono stati studiati e realizzati molti e diversi sistemi a partire da tale struttura. Ognuno con sue caratteristiche ma tutti accomunati dall'uso di materiali piezoelettrici (solitamente una lamina ceramica) che, sollecitato da un campo elettrico, va a variare la rigidità della cella elementare del metamateriale. In questo modo lo spettro acustico può essere modificato e il band gap opportunamente spostato direttamente durante l'utilizzo del metamateriale.

3.2 Metamateriali acustici controllabili meccanicamente

3.2.1 Controllo a stantuffo

Lee et al. hanno progettato risonatori di Helmholtz modulabili attraverso un metodo meccanico [15], secondo cui una serie di tubi laterali collegati alla parete di un condotto principale sono regolati da stantuffi, come mostrato nella figura 3.2. Con l'avanzamento o il ritiro degli stantuffi viene modificata l'effettiva comprimibilità dell'aria nella configurazione. Il meccanismo sintonizzabile è adatto per regolare gli AMM di tipo cavità risonante modificando il volume del fluido all'interno. Tuttavia, ci sono ancora due problemi con questa strategia di controllo:

- la distanza dei tubi d influisce solo sulla larghezza della risonanza e non può modificare il periodo di effettiva comprimibilità;
- il metodo meccanico è un modo passivo per regolare lo spettro di trasmissione, perciò l'accuratezza della regolazione è limitata. Si utilizza allora un circuito di per controllare quantitativamente lo spostamento degli stantuffi.

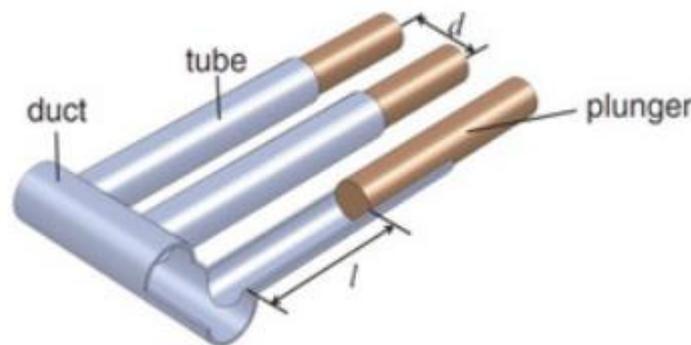


Figura 3.2 AMM modulabile grazie a stantuffi mobili posti in tubi laterali.

3.2.2 Controllo ad aria pressurizzata

L'AMM di tipo a membrana con massa dinamica negativa e modulo di massa negativo è una struttura composta che può assorbire o riflettere efficacemente le onde acustiche. Le strutture costituite da risonatori a membrana (DMR) sono costituite da una membrana elastica tesa fissata su un anello solido e con una piastra incollata al centro. La densità effettiva D_{eff} del DMR può essere calcolata con la relazione $D_{eff} = \langle \sigma_{zz} \rangle / \langle u_{nz} \rangle$, dove σ_{zz} e u_{nz} sono lo stress e l'accelerazione normali al piano di membrana a riposo, rispettivamente. Progettando

correttamente la densità di massa effettiva negativa, i DMR mostrano un netto vantaggio legato all'aumento dell'isolamento acustico alle basse frequenze.

Le proprietà di trasmissione a bassa frequenza si basano in gran parte sui suoi primi due automodi. I picchi di trasmittanza sorgono a frequenze di risonanza e i cali di trasmittanza si verificano a frequenze anti-risonanza. Di conseguenza, le frequenze di risonanza possono essere modificate regolando i parametri di struttura della configurazione. Mei et al. hanno realizzato super assorbitori per bassa frequenza, in cui sottili pellicole elastiche riducono efficacemente la trasmissione del suono. Un metamateriale attivo di tipo membrana è mostrato nella figura 3.3, in cui due DMR impilati verticalmente sono montati su un telaio e l'intera configurazione deve essere ermetica. Quando una fonte esterna di aria pressurizzata viene immessa da canali all'interno del telaio per alterare la pressione statica, è possibile acquisire una grande deformazione non lineare, come mostrato in figura. Quindi, gli automodi e le proprietà di trasmissione del campione saranno modificati.

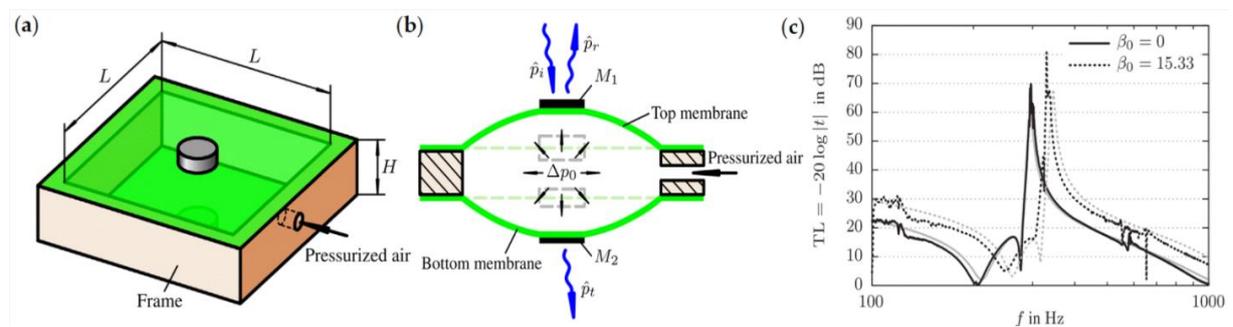
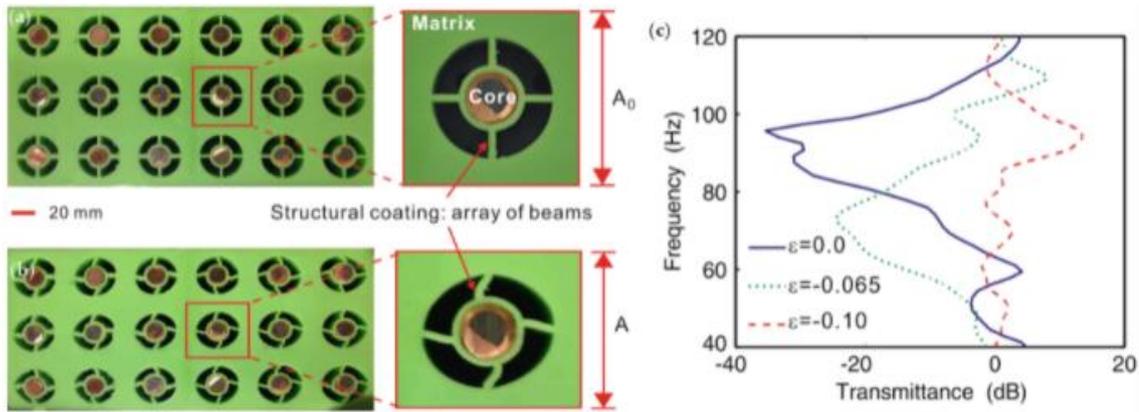


Figura 3.3 Una cella unitaria degli AMM attivi proposti con un elemento gonfiabile a doppia membrana. a) vista isometrica della cella unitaria; b) vista in sezione trasversale attraverso la cella unitaria; c) Perdita sperimentale e teorica normale di trasmissione del suono (STL) per il doppio AMM a due diverse differenze di pressione di gonfiaggio β_0 .

3.2.3 Controllo tramite deformazione meccanica

Un tipo di AMM che sfrutta la deformazione meccanica (in particolare la bistabilità in compressione di elementi sottili) per modulare e sintonizzare il proprio spettro di trasmissione è stato presentato da Wang et al. nel 2014 [16]. È simile a quelli controllati tramite aria pressurizzata, ma in questo caso le membrane elastiche attorno alla piastra sono sostituite da travi flessibili (come mostrato nella figura 3.4). Le regioni nere nell'immagine indicano vuoti nella struttura. Quando una deformazione compressiva ϵ viene esercitata nella direzione fuori piano, i fasci si deformano. La trasmittanza misurata sperimentalmente in un campione con 6×3 celle unitarie a diversi prestrain applicati è mostrata nella figura 3.4 c. Si osserva come la frequenza di risonanza del campione cambia in relazione alla variazione di deformazione.



3.4 Metamateriale acustico sintonizzabile: (a) Configurazione non deformata con unità risonanti disperse in una matrice elastomerica; b) deformazione della struttura con una deformazione a compressione in direzione verticale; (c) Trasmittanza sperimentale del campione sottoposto a diversi prestrain.

3.3 Metamateriali acustici controllabili tramite polarizzazione elettrica e magnetica

3.3.1 Metamateriale a membrana controllato con elettrodo

In questo caso un modo per ottenere la modulabilità è di utilizzare risonatori a membrana cavi controllati da un campo elettrico esterno, il quale permette di raggiungere una densità effettiva negativa [17].

Come mostrato dal modello in figura 3.5, questo AMM è costituito da un DMR come parte inferiore e da una struttura a mesh come parte superiore. Il disco e la struttura a rete sono entrambi rivestiti da un film d'oro, così da diventare rispettivamente un elettrodo piastriatico e uno a rete. In questo modo, quando verrà esercitata una tensione tra la struttura a rete e il disco centrale, entrambi funzioneranno come gli elettrodi di un condensatore a piastre. Nella figura 3.5 b vi è la dimostrazione di come, variando la tensione applicata al risonatore a membrana, si modifica lo spettro di trasmissione acustica.

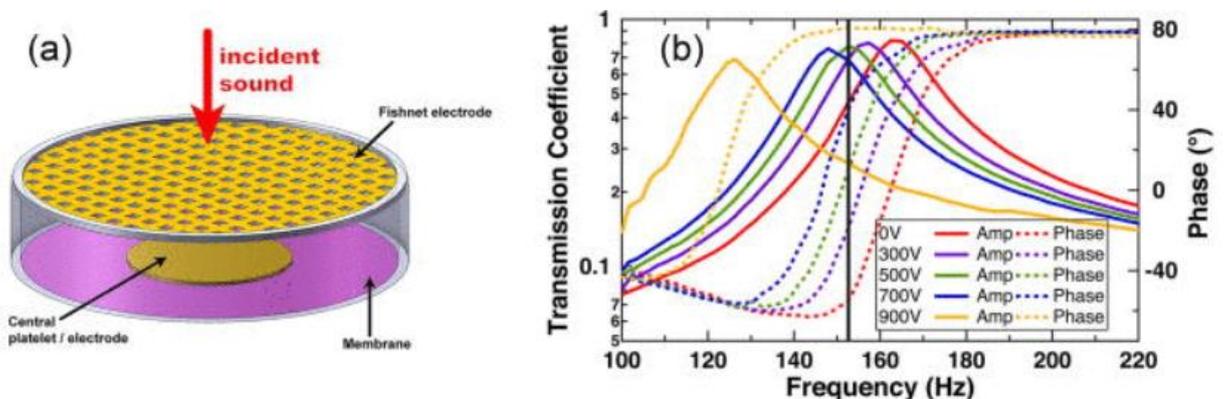


Figura 3.5 a) Disegno schematico del risonatore a membrana. b) Spettri di trasmissione del campione con tensioni applicate diverse.

3.3.2 Controllo mediante elettromagneti

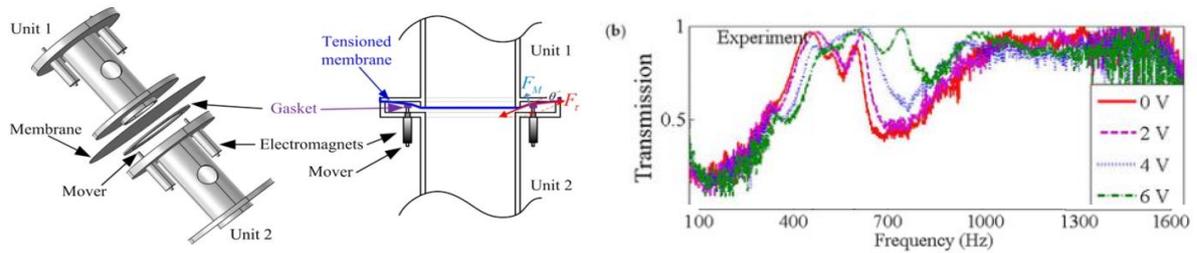


Figura 3.6 Da sinistra: disegno schematico della struttura per il controllo e la regolazione della rigidità effettiva delle membrane con elettromagneti; trasmissioni sperimentali misurate nell'AAMM controllato mediante elettromagneti.

Un'ulteriore tipologia di DMR modulabile applicando una tensione di corrente è stata progettata nel 2016 da Chen et al. [18]. Questi hanno fabbricato una serie periodica di membrane flessibili fissate su un condotto principale e una serie di fori laterali praticati nella parete del condotto e disposti in maniera periodica, come mostrato nella figura 3.6. Poi hanno applicato elettromagneti a corrente continua agenti sulle membrane: esercitando diverse tensioni si otterranno spettri di trasmissione variabili (figura 3.6 a destra). Fornendo infatti tensione agli elettromagneti, alcuni motori premono la guarnizione circolare che a sua volta produce tensione sulla membrana modificando le sue prestazioni. Si può osservare che con l'aumento della tensione di pilotaggio, il DPB del metamateriale viene spostato a frequenze più elevate. È stato dimostrato che una piccola tensione in corrente continua di 6 V è sufficiente ad aumentare l'ampiezza del band gap del 40%. Questo permette di affermare che il metamateriale progettato è facilmente controllabile e altamente sintonizzabile.

3.4 Metamateriali acustici controllabili con la temperatura

Questa tipologia di metamateriale acustico sintonizzabile sfrutta, come fattore chiave nel controllo dello spettro acustico, una proprietà finora non ancora introdotta in questa breve relazione sugli AMM, ma utilizzata in diversi progetti negli ultimi anni: la temperatura. Essa viene infatti sfruttata in quanto influenza fortemente lo stato e le caratteristiche di un materiale, comprese quelle che regolano il propagarsi delle onde elastiche nel mezzo.

Partendo da quest'idea, Xia et al. hanno presentato nel 2016 [19] un metamateriale acustico costituito da pareti di metallo e riempito al suo interno di acqua. In un fluido, la densità e di conseguenza la velocità del suono dipendono molto dalla sua temperatura. Andando a variarla in maniera controllata si può perciò essere in grado di controllare le sue caratteristiche fisiche. Essendo la frequenza di risonanza locale proporzionale alla velocità del suono, si può creare un metamateriale acustico modulabile sfruttando l'accoppiata fluido e variazione controllata della temperatura. Si può osservare chiaramente l'effetto del ΔT sulla trasmissione in frequenza nel grafico riportato in figura 3.7: quando la temperatura dell'acqua varia da 0°C a 75°C la regione con i più bassi coefficienti di trasmissione si sposta a frequenze maggiori.

Gli autori hanno osservato che con il ΔT sopracitato, il gap di banda risonante locale e il modulo di massa efficace negativo possono essere regolati di circa l'11%. Questo indica che la propagazione dell'onda acustica può essere sintonizzata modulando la temperatura

dell'acqua. Tuttavia, l'impossibilità di variare la temperatura in modo rapido e preciso risulta essere un difetto alquanto limitante e difficilmente risolvibile.

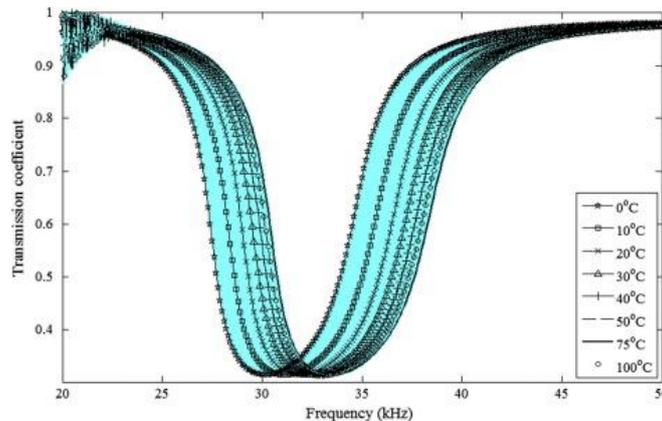


Figura 3.7 Variazione del coefficiente di trasmissione del metamateriale acustico al variare della T.

3.5 Metamateriali acustici controllabili tramite irraggiamento laser

Tutti gli approcci presentati fino ad ora in questo capitolo sono ottime soluzioni per controllare la densità e la rigidità del metamateriale in fase di utilizzo, ma hanno nella loro complessità realizzativa un grosso punto a sfavore. Infatti, il cablaggio elettrico aggiuntivo o i componenti meccanici a contatto diretto con il metamateriale aumentano la difficoltà nella progettazione e quindi nella realizzazione. Per far fronte a questi problemi si è allora pensato a metamateriali in grado di interagire con radiazione elettromagnetica.

La prima proposta di questo tipo è presentata da Walker et al. nel 2014 [20]. Il loro metamateriale attivo è costituito da scatterer a cilindro in acciaio disposti periodicamente in una matrice di idrogel polimerico (N-isopropilacrilammide). Il legame tra le catene polimeriche reticolate e l'acqua può essere riorganizzato da stimoli esterni come calore, luce e campi elettrici. Perciò si possono modificare le proprietà di assorbimento acustico irraggiando il metamateriale con un fascio laser grazie al gel che, assorbendo le onde elettromagnetiche infrarosse, subisce un cambiamento volumetrico reversibile.

Successivamente al lavoro di Walker, un team di ricercatori del Politecnico di Torino ha unito l'idea di utilizzare una sorgente laser come mezzo di controllo a lavori pubblicati recentemente che hanno dimostrato come i fotopolimeri contenenti unità di azobenzene possano essere sfruttati con successo nei processi di stampa 3D per fabbricare dispositivi con funzionalità attivate dalla luce [21]. Nel 2020 hanno quindi pubblicato uno studio in cui presentano un metamateriale acustico modulabile realizzato in bisfenolo A etossilato diacrilato (BEDA). Questo, in combinazione con fotoiniziatori adeguati, permette di essere processato in un sistema di stampa 3D di tipo Digital Light Processing (DLP) o tramite una litografia a due fotoni. Tale processo permette una facilità e precisione di realizzazione estremamente superiore rispetto a tutti i modelli presentati fino ad ora in questo capitolo. Ciò assume un valore indispensabile ancora di più se si considera quanto elaborata possa essere la struttura di un metamateriale e quanto facilmente la stampa 3D permetta di realizzare una geometria di qualsiasi tipo. Una volta reticolata, la matrice BEDA costituisce la mesh passiva contenente le unità azopolimeriche che, sottoposte a irraggiamento laser, innescano una reazione di fotoisomerizzazione. Tale processo favorisce un efficiente trasferimento di energia

alla matrice e di conseguenza induce un significativo cambiamento del modulo di Young. Questo nuovo approccio presenta diversi vantaggi rispetto ad altre tecniche conosciute, tra cui la reversibilità completa della commutazione e la rapida risposta allo stimolo esterno. Nel grafico in figura 3.8 si può osservare molto chiaramente come, irraggiando il metamateriale con un laser a lunghezza d'onda di 405 nm, lo spettro di trasmissione acustica varia e il band gap misurato aumenta la propria larghezza di quasi il 50%.

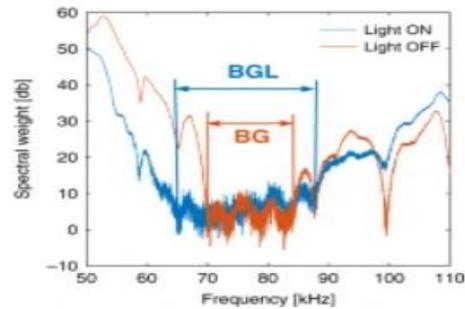
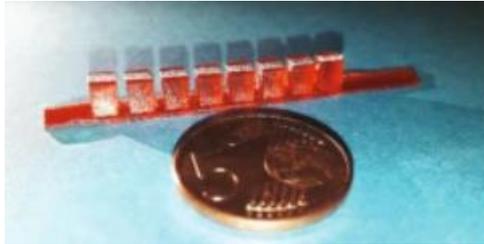


Figura 3.8 Da sinistra: foto del metamateriale modulabile grazie a irraggiamento laser costituito da pillar a sezione rettangolare; spettro di trasmissione a laser spento (curva rossa) e con laser acceso (curva blu)

4. Polimeri bio-based

Fin dalla loro prima sintesi e immissione sul mercato, i prodotti plastici realizzati con polimeri derivati dal petrolio hanno trovato moltissimi impieghi e avuto un ruolo da protagonisti nell'evoluzione tecnologica. A seconda della loro composizione e applicazione specifica possono infatti essere usa e getta o con una vita operativa lunga, rigidi o elastici, resistenti a temperature relativamente alte o persino conduttori di elettricità. Tuttavia, i giacimenti petroliferi sono limitati e i prezzi del greggio probabilmente continueranno a salire in futuro. Inoltre, il riscaldamento globale, causato in parte dall'anidride carbonica rilasciata dal processo di combustione dei combustibili fossili, è diventato un problema sempre più importante. Si aggiunga poi che lo smaltimento di articoli in plastica derivanti dal petrolio, come utensili per fast-food, contenitori per imballaggi e sacchetti della spazzatura, crea un enorme problema ambientale. È perciò diventato uno degli obiettivi primari della ricerca mondiale quello di trovare nuovi modi per garantire uno sviluppo tecnologico sostenibile. Proprio in questo ambito la scoperta di nuovi e sempre più performanti polimeri bio-based è diventata tra le massime priorità della ricerca internazionale.

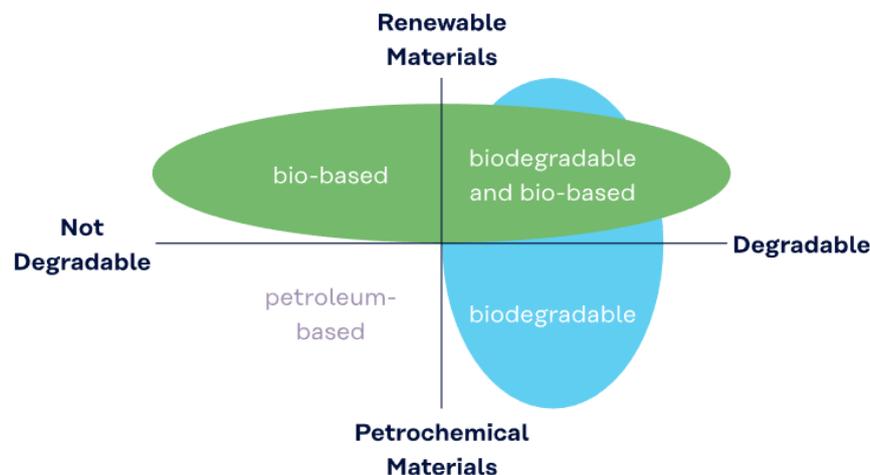


Figura 4.1 Differenza tra polimeri bio-based, biodegradabili e derivanti dal petrolio [22]

Innanzitutto, è necessario però definire in maniera precisa cosa sono tali polimeri bio-based e stabilire le differenze con quelli biodegradabili, materiali con i quali sono spesso erroneamente confusi (figura 4.1). Nel 2002 il Farm Bill, il principale strumento di politica agricola del governo statunitense, ha identificato come bio-based i prodotti commerciali o industriali composti in tutto o in parte significativa da prodotti biologici, materiali agricoli rinnovabili o materiali forestali. Vengono quindi realizzati con materie prime come amido di mais, patate, tapioca, riso, grano, oli (per esempio di soia, di semi di lino o di semi di palma) oppure con prodotti di fermentazione quali acido polilattico (PLA), polidrossialcanoato (PHA) e poliidrossibutirrato (PHB) [23].

Per contro l'ASTM definisce polimeri biodegradabili quei polimeri la cui degradazione è causata da microrganismi presenti in natura (come funghi, batteri e alghe), che non immettono sostanze tossiche nell'ambiente e che hanno una concentrazione dei metalli pesanti non maggiore della metà del valore del corrispondente limite permesso per il compost. Quindi un materiale bio-based non garantisce per forza la biodegradabilità.

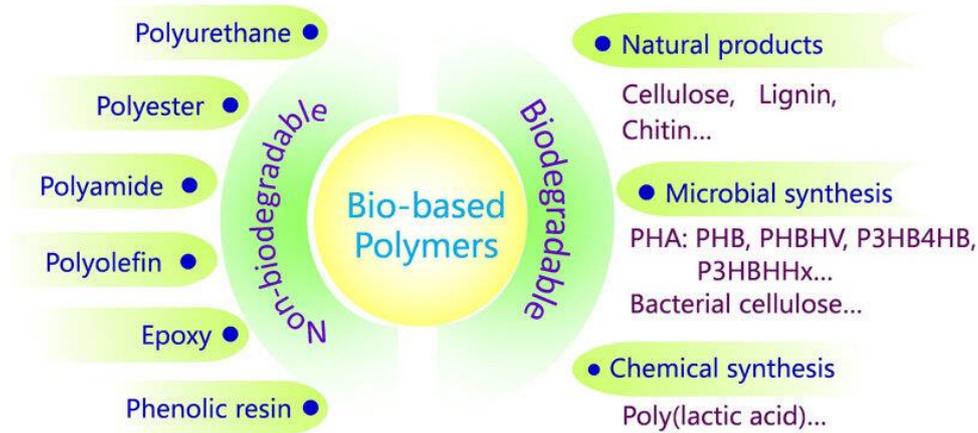


Figura 4.2 Elenco e classificazione di alcuni polimeri bio-based [24]

Osservando la figura 4.2 si può intuire che il grande lavoro di ricerca in questo ambito negli ultimi anni ha portato alla realizzazione di molte tipologie diverse di polimeri derivanti da prodotti naturali.

In questo breve capitolo si andranno ad analizzare velocemente alcune delle materie plastiche bio-based con la caratteristica di essere processabili tramite fotolitografia. Tale tecnica, infatti, nonostante necessiti di un post processo, permette la realizzazione di geometrie complesse con un'alta risoluzione. Basti pensare che con la polimerizzazione a due fotoni, quindi utilizzando una stampante 3D attrezzata di laser a femtosecondi, si possono produrre manufatti con una risoluzione pari fino a 100 nm. Tale caratteristica è di primaria importanza nella produzione di metamateriali in quanto, come esaustivamente spiegato nei capitoli precedenti, le loro proprietà sono diretta conseguenza della geometria che talvolta assume conformazioni anche molto articolate.

Purtroppo, nonostante il grande aumento dell'attività di ricerca in questo ambito, le resine derivate da fonti biologiche e fotoreticolabili sono davvero poche.

Sicuramente tra le risorse più comunemente utilizzate come punto di partenza per la creazione di resine bio-based sono gli oli vegetali. I legami C=C degli acidi grassi sono modificati chimicamente, generalmente con epossidi, acrilati o metacrilati, rendendo possibile la formazione di una rete termoindurente mediante polimerizzazione UV. L'olio di soia modificato (AESO, quindi acrilato ed epossidato) è stato uno dei primi oli vegetali applicati nella stereolitografia per produrre bioscaffold a memoria di forma e negli anni successivi sono stati pubblicati molti altri lavori dove l'olio di soia era processato tramite fotopolimerizzazione. Un altro composto a base di olio di soia, la soia di saccarosio epossidata, è stata acrilato, miscelato per il 42% con monomeri commerciali e poi stampata tramite irraggiamento UV. I polimeri risultanti hanno dimostrato di avere una temperatura di transizione vetrosa assolutamente competitiva con i loro corrispondenti commerciali.

In un altro studio successivo si è invece mostrata l'efficienza di polimerizzazione in SLA di una miscela di composti acrilici commerciali con fino al 30% di olio di soia epossidato uretanico.

Anche se la più comune, la soia non è l'unica fonte di olio potenzialmente applicabile nella fotopolimerizzazione. Studi proprio di questi anni hanno dato buoni risultati con queste tecniche di stampa utilizzando altri oli vegetali, come l'olio di lino modificato, l'olio di ricino e olio di cardanolo [25].

Un altro settore che si presenta come grande fornitore di biofonti perfette per la produzione di nuovi polimeri è l'industria della carta. Questo perché tale settore produce una certa quantità di liquore di scarto (figura 4.3) composto da diversi tipi di polimeri [26].

Il primo è la lignina, il secondo polimero più abbondante al mondo e ogni anno l'industria della carta ne produce almeno 50 milioni di tonnellate. Però solamente meno del 2% viene utilizzato per produrre prodotti a valore chimico, la maggior parte diventa fonte di generazione di energia. Infatti, la lignina è stata convenzionalmente considerata come un prodotto di scarto di basso valore, ma in un contesto come quello di oggi può essere proposta come nuovo precursore polimerico. Essa è un polimero aromatico complesso contenente diversi gruppi reattivi come entità fenilpropanoidi e legami carbonio – carbonio che possono essere sfruttati come gruppi reattivi polimerizzabili.

Un'altra interessante fonte di precursore polimerico bio-based ricavabile dai sottoprodotti di scarto dell'industria della carta sono le colofonie. Di quest'ultime ne vengono prodotte più di un milione di tonnellate ogni anno e possono essere candidate importanti per ottenere strutture polimerizzabili sia per materiali lineari che reticolari. La colofonia è utilizzata principalmente come costituente di inchiostri, vernici, adesivi, cosmetici e medicinali.

Infine, anche la frazione volatile della resina, la trementina, che è composta da una miscela di terpeni, potrebbe essere considerata una preziosa materia prima organica. La trementina è di gran lunga la fonte di terpeni più frequentemente utilizzata, la cui produzione annuale in tutto il mondo ammonta a circa 350.000 tonnellate. Alcuni suoi derivati, come l' α -pinene, il β -pinene, il limonene e il mircene, sono stati studiati come materiali di partenza per la sintesi di polimeri.

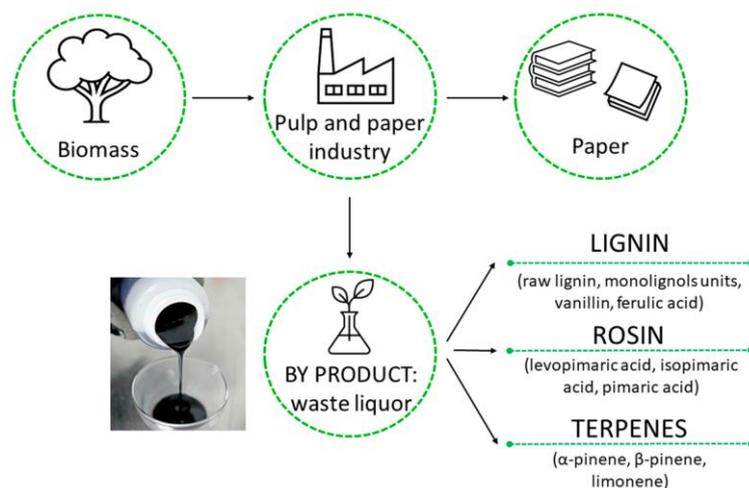


Figura 4.3 Le principali famiglie di sottoprodotti derivati dall'industria della cellulosa e della carta utilizzabili come punto di partenza per la sintesi di polimeri bio-based.

Passando ad analizzare studi ancora più recenti sembra che anche altre resine bio-based stiano a poco a poco venendo presentate. Recentemente, Miao et al. [27] hanno riportato la

formulazione e la stampa 3D di resine con eccezionali proprietà meccaniche costituite da acido succinico e acido itaconico funzionalizzati con glicidil metacrilato. Entrambe le resine prodotte hanno dimostrato una grande stampabilità tramite DLP, permettendo la produzione di modelli ben definiti e con una buona adesione dello strato. Infine, Cosola et al. nel 2020 [28] hanno utilizzato γ -ciclodestrina acrilata (Ac- γ -CD) come composto bio-based nella stampa DLP. Grazie alla sua funzione di crosslinking l'aumento del contenuto di Ac- γ -CD ha portato a materiali più rigidi, tanto che la resina contenente il 20% di Ac- γ -CD è stata utilizzata per stampare modelli ad alta risoluzione.

Le resine fin qui menzionate sono generalmente derivate dalla biomassa. Nel 2020 tramite una pubblicazione scientifica è invece stato presentato lo sviluppo di una resina fotopolimerica derivata dall'olio da cucina di scarto del McDonald's [29]. Gli acidi grassi di questi oli sono stati acrilati e la resina risultante è stata stampata in 3D. Le stampe hanno dimostrato una qualità non elevatissima ma comunque accettabile. Va comunque considerato che, a parte un fotoiniziatore, alla resina non sono state aggiunte sostanze chimiche. Tali resine sono risultate poi addirittura biodegradabili: dopo 14 giorni di incubazione sotto la superficie del suolo in condizioni specifiche, è stata osservata una perdita di peso del 18%.



Figura 4.4 Farfalle stampate in 3D utilizzando olio di cucina di scarto acrilato.

5. Azione dei coloranti azoici

I coloranti azoici sono composti organici caratterizzati dal gruppo funzionale $R-N=N-R'$, in cui R e R' sono solitamente arilici. Sono una famiglia commercialmente importante di composti azoici, cioè composti contenenti il legame $C-N=N-C$.

Come conseguenza della delocalizzazione degli elettroni sul legame $N=N$, i composti azoici arilici hanno colori vivaci, in particolare rossi, arancioni e gialli.

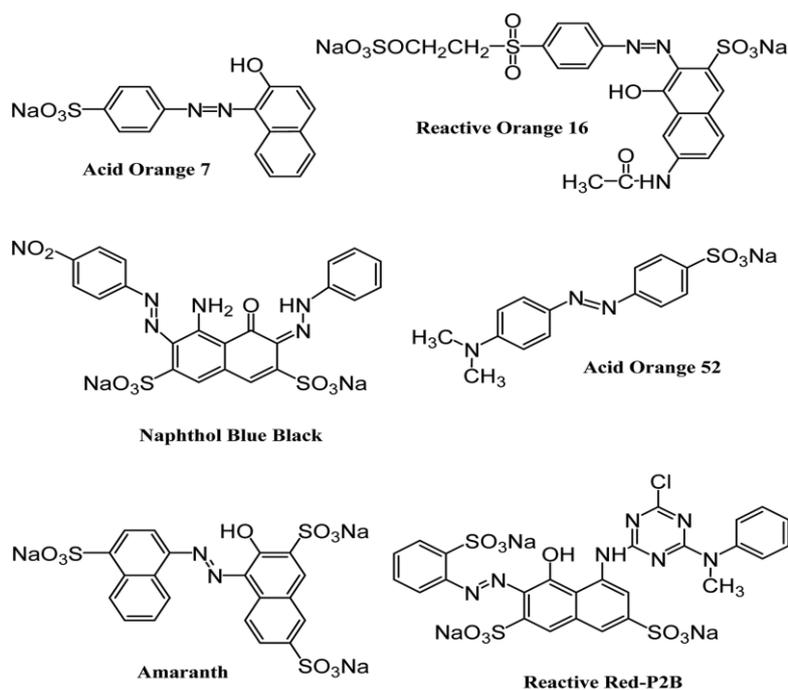


Figura 5.1 Esempi di struttura chimica di coloranti azoici [30]

I coloranti azoici rappresentano oggi il più grande volume di produzione di coloranti chimici e la loro importanza relativa potrebbe persino aumentare in futuro in quanto svolgono un ruolo cruciale nella governance del mercato della tintura e della stampa. Essi sono infatti i coloranti più utilizzati e rappresentano oltre il 60% dei coloranti totali.

Questi azocomposti sono il gruppo più diversificato di tutti i coloranti sintetici e trovano applicazione negli ambiti più disparati. Sono ampiamente utilizzati nei settori della farmacia, della plastica, in quello biologico, in applicazioni high-tech come laser e sistemi ottici non lineari, stampanti a trasferimento termico e celle a combustibile. Recentemente sono stati introdotti anche nella produzione di celle solari, nella terapia fotodinamica e come indicatori metallocromici. Sono ampiamente impiegati anche come tintura dei tessuti e nell'industria dei cosmetici. Questi coloranti sono inoltre noti per essere coinvolti in una serie di reazioni biologiche come l'inibizione del DNA, la sintesi di RNA e proteine, la cancerogenesi e la fissazione dell'azoto [31].

In questo lavoro di tesi verrà però sfruttata una delle loro proprietà più interessanti da un punto di vista funzionale e che li sta rendendo protagonisti di molti lavori di ricerca: la capacità di fotoisomerizzare. La molecola di azobenzene ammette due forme isomeriche (Z ed

E, in figura 5.2). Tuttavia, la forma E è instabile ed è ottenuta dalla forma trans appunto mediante un processo di fotoisomerizzazione.

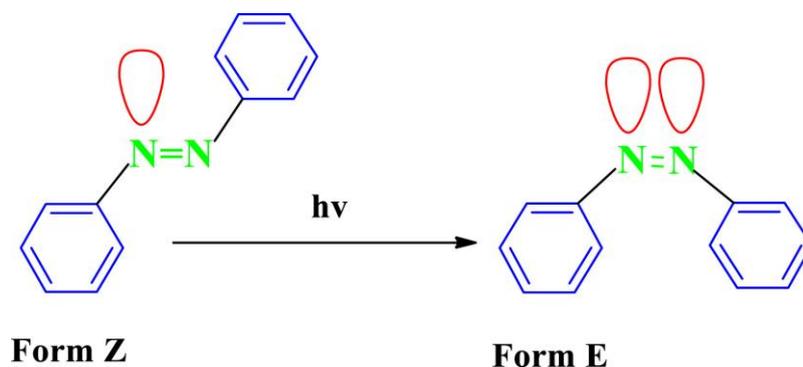


Figura 5.2 Forma Z ed E della molecola di azobenzene.

Tale proprietà è sempre più utilizzata abbinata alla stampa 3D perché permette di conferire nuove funzionalità ai materiali polimerici utilizzando una quantità davvero piccola di colorante. Fatto assolutamente vantaggioso in quanto permette di modificare notevolmente le proprietà del materiale, pur mantenendo le caratteristiche meccaniche della matrice. Questi azocomposti sono passati quindi da essere utilizzati come tinture con uno scopo puramente estetico ad essere inseriti in matrici polimeriche come cromofori dispersi o legati covalentemente. Trovando perciò nuovi impieghi come fotoattuatori, convertitori di energia solare e dispositivi meccanici.

In un articolo pubblicato nel 2019 sulla rivista “Journal of Material Chemistry C” vengono realizzati e poi attentamente analizzati reti a cristalli liquidi (LCN) contenenti fotointerruttori in azobenzene. Il compito di tali coloranti azoici è quello di permettere il controllo della piegatura a distanza delle LCN utilizzando un fascio di luce. Uno degli obiettivi dello studio è quello di verificare il comportamento e l’effetto dei due azocomposti in seguito all’irraggiamento con un fascio laser. I coloranti utilizzati sono l’azobenzene MY e DY. I due LCN sono sottoposti a cicli on off del laser, ognuno della durata di tre minuti, variando l’intensità e la lunghezza d’onda del fascio luminoso. In figura 5.3 sono riportati i risultati ottenuti da varie misurazioni [32].

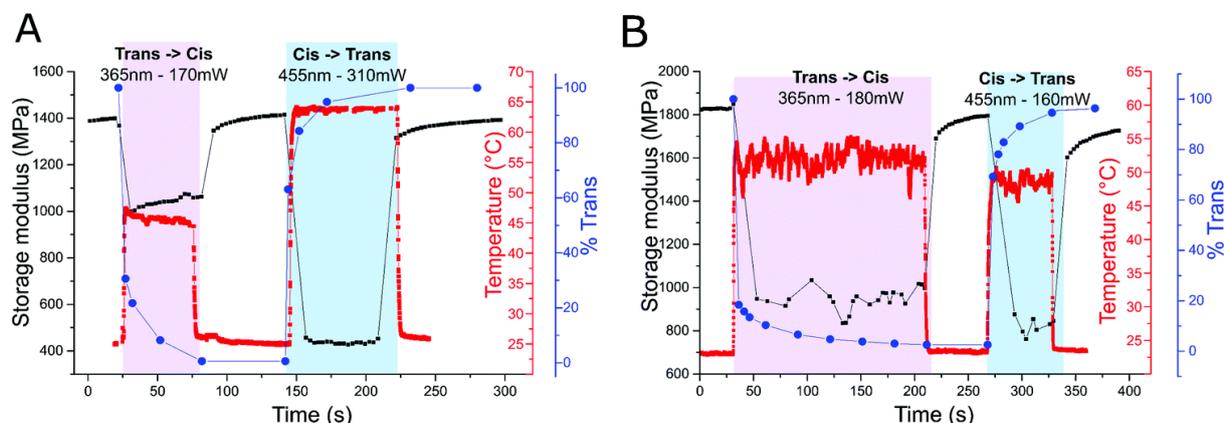


Figura 5.3 Storage modulus e temperatura in funzione del laser e della percentuale di isomeria trans.

Viene confermato ciò che la letteratura già suggeriva: il movimento innescato dalla luce degli LCN contenenti cromofori azobenzenici è legato a effetti sia fotomeccanici sia fototermici. Quelli fotomeccanici sono conseguenza diretta dell'isomerizzazione. Quest'ultima genera infatti la rottura dell'ordine molecolare, l'aumento del volume libero e la riduzione della lunghezza molecolare della frazione di azobenzene da 9 a 5,5 Å. Gli effetti fototermici invece includono il foto-addolcimento del network e il riscaldamento causato dall'isomerizzazione. Tali fenomeni sono i responsabili della cospicua riduzione dello storage modulus indotto dalla luce che supera di gran lunga l'intenerimento termico comunemente osservato nei polimeri vetrosi.

6. Realizzazione di un metamateriale bio-based

Come già precedentemente anticipato, lo scopo di questo lavoro sperimentale è quello di utilizzare un polimero bio-based per realizzare un metamateriale acustico modulabile con le proprietà di un'uguale tecnologia la cui matrice è costituita da un polimero di derivazione petrolchimica. L'AMM di partenza a cui il lavoro di tesi si ispira e con il quale si baserà tutto il confronto è quello presentato nell'articolo "Tunable photo-responsive elastic metamaterials" di Gliozzi et al. nel 2020. In tale pubblicazione era infatti presentato un metamateriale realizzato in Bisfenolo A etossilato diacrilato (vedi paragrafo 3.5) con un chiaro band gap modulabile grazie alla fotoisomerizzazione delle molecole di rosso metile (MR).

La relazione qui presente propone strutturalmente lo stesso metamateriale, ma composto da un polimero bio-biosed: l'olio di soia etossilato diacrilato (AESO). Inoltre, va anche a valutare se l'utilizzo di un azocomposto diversi generi proprietà finali differenti. Più precisamente si prova ad osservare la differenza tra un colorante che a livello di polimerizzazione rimane passivo (rosso metile) e il disperse red 1 metacrilato (DR1), un azocomposto che può partecipare in modo attivo alla reticolazione e quindi entrare nella struttura del polimero.

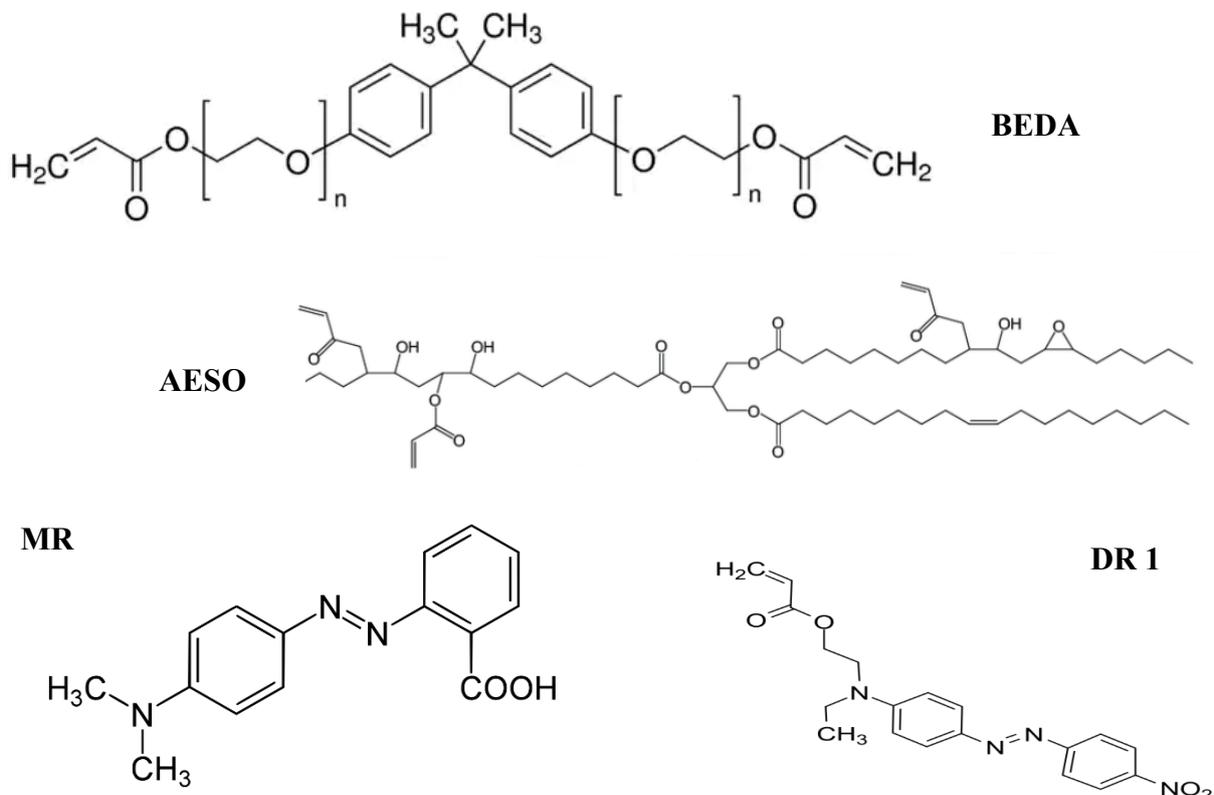


Figura 6.1 Struttura chimica delle matrici (BEDA e AESO) e degli azocomposti (MR e DR1) utilizzati per realizzare metamateriali modulabili.

Nelle pagine seguenti sono mostrate le procedure utilizzate per la produzione dei campioni, gli strumenti e le tecniche per le varie misure e valutazioni delle proprietà e, infine, i risultati ottenuti. Sono inoltre eseguiti confronti tra i risultati sperimentali ottenuti con le previsioni date da un software di simulazione agli elementi finiti.

6.1 Realizzazione dei campioni

6.1.1 Preparazione delle miscele

Per quanto riguarda i campioni in BEDA ci si è basati sulle indicazioni e sulle concentrazioni riportate nell'articolo "Tunable photo-responsive elastic metamaterials". Il colorante (in un caso rosso metile e in un altro il disperse red 1) è disperso nel monomero liquido (BEDA) con una concentrazione dello 0,1% e sonicato per trenta minuti in modo tale da ottenere una soluzione omogenea. A quest'ultima viene poi aggiunto il fotoiniziatore che è stato precedentemente disciolto in acetone con una concentrazione di 80 mg/ml. Il fotoiniziatore utilizzato è l'Irgacure 819 (d'ora in poi denominato BAPO) e ne viene utilizzata una quantità tale da avere una concentrazione pari all'1% in peso.

La realizzazione della miscela per la produzione del metamateriale bio-based segue quella sopra descritta per la produzione dei campioni in BEDA con alcune differenze. L'azocomposto è disperso nell' AESO allo 0,1%. Il fotoiniziatore è disciolto in etanolo (5 wt% rispetto alla matrice). Si utilizzano poi quantità maggiori di BAPO (3 wt%). Le motivazioni di tale scelta sono spiegate successivamente. Inoltre, l'alta viscosità del monomero AESO rende la miscelazione altamente difficoltosa e quindi è necessario mescolare la soluzione per trenta minuti a 80°C.

Per ogni tipo di matrice sono realizzate, e quindi poi successivamente testate, tre formulazioni diverse: quella senza coloranti (denominata pristine) e le due con gli azocomposti. In tabella 6.1 sono riassunte le sei composizioni delle miscele preparate con le relative denominazioni che d'ora in avanti saranno usate.

Nome	Matrice	Azocomposto	Fotoiniziatore	Solvente	Processo	Caratteristiche
BEDA pristine	BEDA	Nessuno	BAPO 1 wt%	Acetone 80 mg/ml	30 minuti di sonicazione	/
BEDA MR		Rosso metile 0,1 wt%				modulabile
BEDA DRI		Disperse red 0,1 wt%				modulabile
AESO pristine	AESO	Nessuno	BAPO 3 wt%	Etanolo 5 wt%	30 minuti di miscelazione a 80°C	Bio-based
AESO MR		Rosso metile 0,1 wt%				Bio-based modulabile
AESO DR1		Disperse red 0,1 wt %				Bio-based modulabile

Tabella 6.1 Composizione e denominazione delle miscele per la realizzazione dei campioni e dei metamateriali da analizzare.

6.1.2 Reticolazione

I preparati realizzati sono processabili con una stampante 3D che opera con una lampada UV, quindi tecnologie come la stereolitografia (SLA) o il digital light processing (DLP). Essendo però un lavoro di ricerca di livello embrionale, in quanto non ci sono precedenti nello stato dell'arte di metamateriali acustici modulabili in polimeri bio-based, non si è già passati ad utilizzare tecnologie così precise e sofisticate. Per fare una prima analisi, infatti, si è ritenuto sufficiente l'utilizzo di una lampada UV che simulasse l'effetto di una stereolitografia e quindi riuscisse a fotoreticolare il campione con tempistiche più veloci e modalità operative più semplici, tenendo però in conto una minore qualità del prodotto finale. Lo strumento in questione è la lampada Dymax ECE 5000 (figura 6.1), ottimale in quanto permette di moderare l'intensità e ha uno spettro di emissione con un picco a 365 nm. Considerando che il fotoiniziatore utilizzato nelle miscele (BAPO) ha un buono assorbimento intorno a 370 nm [33], si hanno tutte le condizioni per ottenere una buona efficienza di reticolazione.

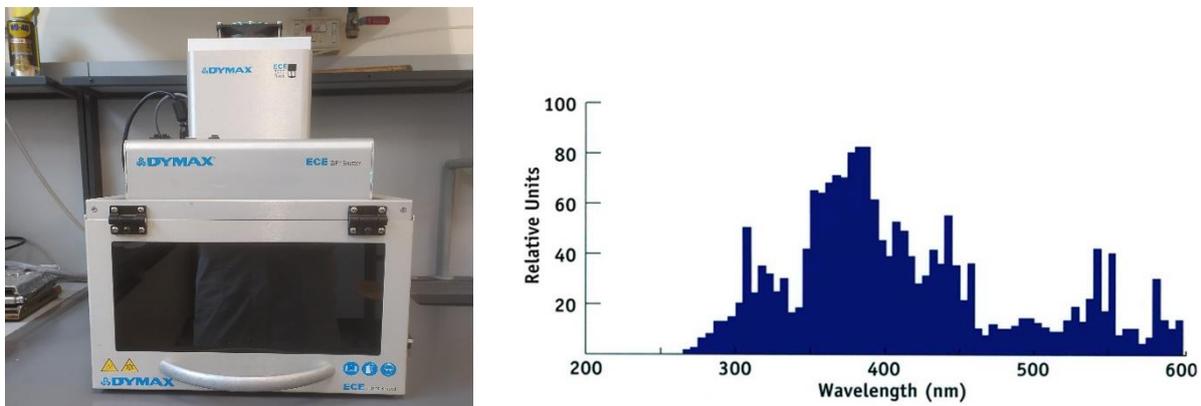


Figura 6.1 Lampada UV Dymax ECE 500 utilizzata per la reticolazione e relativo spettro di emissione della lampada UV.

I campioni da reticolare sono posti ad una distanza dalla lampada UV tale per cui l'irradianza, quindi il flusso energetico per unità di superficie, risulta pari a $108,011 \text{ mW/cm}^2$ per un tempo di 120 s.

La geometria dei campioni è uno degli elementi più importanti e impattanti sulle caratteristiche del prodotto finale. Infatti, come specificato nel capitolo 2, le proprietà di un metamateriale dipendono sì dalla sua chimica, ma altrettanto dalla sua geometria. In questo caso, per essere sicuri di realizzare un prodotto con un band gap acustico osservabile e considerando che il lavoro di ricerca in questione si concentra più sui materiali innovativi che sullo studio delle strutture risonanti, si è scelto di utilizzare una geometria già precedentemente impiegata per lavori di ricerca nel campo dei metamateriali acustici.

Non essendo una stampante 3D la geometria non viene data direttamente da un file CAD, ma la polimerizzazione della miscela di monomeri avviene all'interno di uno stampo in silicone. In figura 6.2 si possono osservare la geometria progettata tramite software e a fianco lo stampo dentro al quale avviene la fotoreticolazione. Le dimensioni del metamateriale acustico sono: lunghezza 88 mm, larghezza 14,55 mm e spessore 3,70 mm.

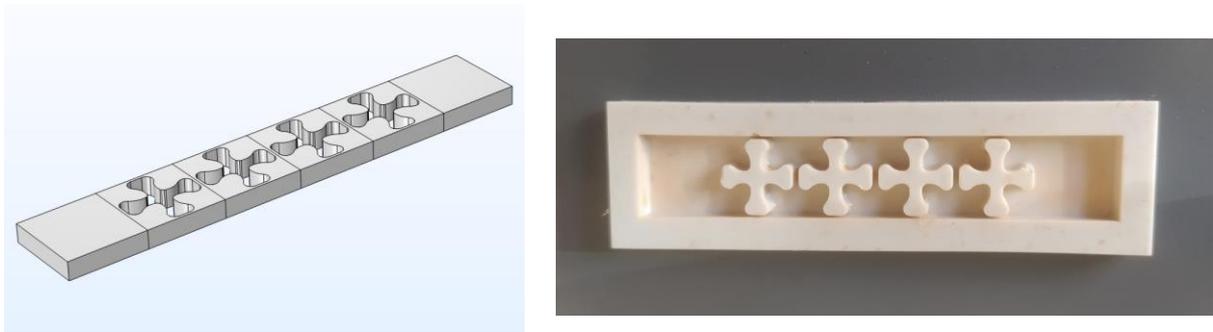


Figura 6.2 Modello del metamateriale realizzato tramite software e stampo in silicone per la fotoreticolazione.

Uno dei problemi più rilevanti della procedura sopra descritta riguarda la fabbricazione dei metamateriali modulabili, ovvero quelli presentanti gli azocomposti. Infatti, il rosso metile e il disperse red 1 sono due coloranti e quindi, proprio per loro proprietà intrinseca, sono caratterizzati da un assorbimento a determinate lunghezze d'onda. Questo è un aspetto che in realtà è fondamentale per il loro ruolo di agenti responsabili della modulabilità del metamateriale, però nel processo di fotoreticolazione risulta un enorme ostacolo. Infatti, assorbendo una parte della radiazione ultravioletta, l'efficienza di reticolazione si abbassa. Mentre l'effetto è trascurabile andando a processare film con uno spessore esiguo, diventa notevole e con conseguenze ben visibili reticolando spessori più importanti (come in questo caso). Si è osservato che i campioni pristine possono essere reticolati senza problemi, mentre eseguendo la stessa procedura con i campioni provvisti di azocomposto il risultato è un manufatto di spessore minore e irregolare e una buona parte della miscela rimane liquida (figura 6.3). Eseguendo varie prove sperimentali, si è notato che anche un aumento dell'irradianza non dà risultati positivi. Quindi l'unica soluzione rimane quella di simulare proprio il processo di una stereolitografia: depositare e reticolare uno strato per volta. La grande differenza però è che in questo caso è un processo manuale con una scarsa precisione (confrontata a quella della stampante 3D). Soprattutto non possono essere fatti troppi strati in quanto il campione subirebbe un imbarcamento, ma neppure troppo pochi (in quanto sarebbero strati spessi). In figura 6.3 si possono osservare alcuni fallimenti nel tentativo di reticolare le miscele con i coloranti: sezioni irregolari, curve o con distacco tra uno strato e l'altro. Dopo alcune prove si è osservato che per realizzare i campioni in questione il numero ottimale di strati risulta essere tre.



Figura 6.3 Problemi nella realizzazione dei metamateriali modulabili: miscela non reticolata e campioni con difetti nella regolarità della sezione

Grazie a condizioni empiriche si è quindi giunti a una serie di istruzioni operative da mettere in atto per la reticolazione di tutti i campioni utilizzati per le misurazioni successive.

	BEDA pristine, AESO pristine	BEDA MR, BEDA DR1, AESO MR, AESO DR1
Irradianza	108,011 mW/cm ²	108,011 mW/cm ²
Tempo	120 s	120 s
Procedura	Reticolare tutto lo spessore in un solo passaggio.	Reticolare in tre passaggi successivi. Ogni strato spesso circa 1,2 mm.

Tabella 6.2 Istruzioni operative per la fotoreticolazione dei metamateriali acustici.

Le istruzioni sopra indicate sono state utilizzate anche per la realizzazione dei campioni da testare in altre prove come i provini ad osso di cane normati per la prova di resistenza a trazione.

Di seguito sono riportate le foto dei metamateriali realizzati e che saranno poi utilizzati per le prove a ultrasuoni, fondamentali per verificare la presenza di band gap e la loro eventuale modulabilità.

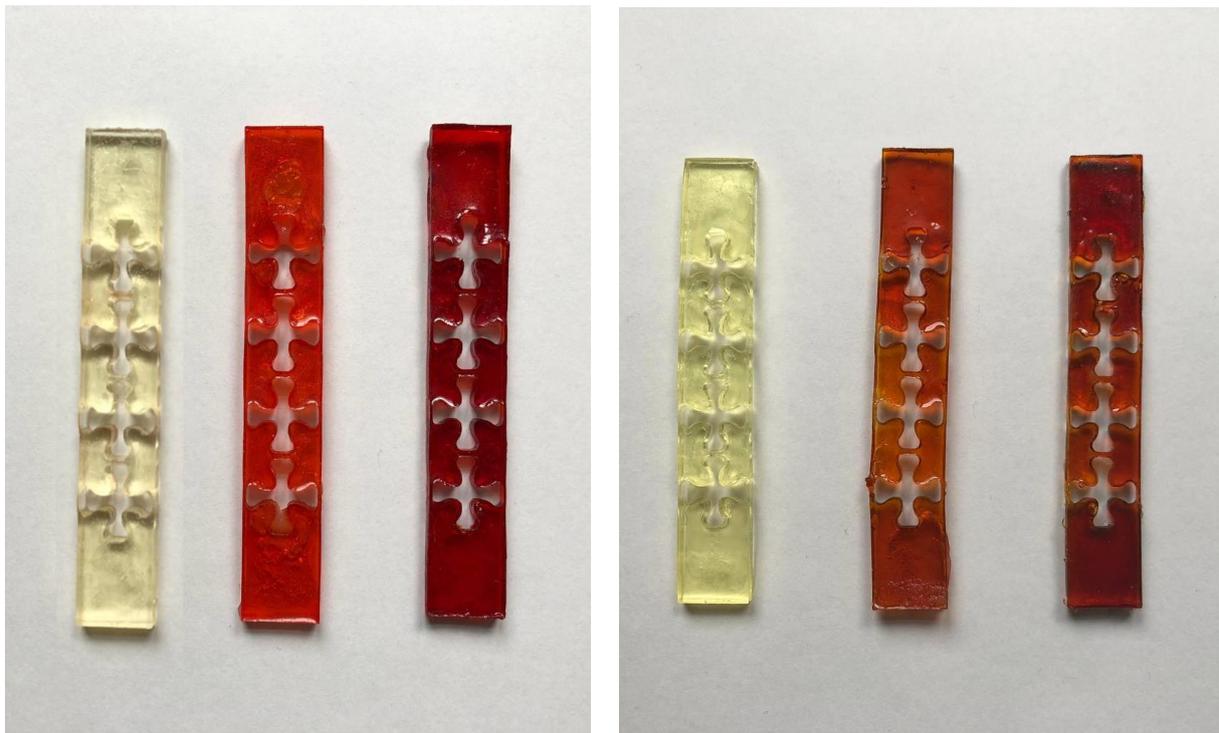


Figura 6.4 Nella prima immagine: da sinistra campione metamateriale BEDA pristine, BEDA MR e BEDA DR 1. Nella seconda immagine: da sinistra AESO pristine, AESO MR e AESO DR 1.

6.2 Misure sperimentali

Sia il materiale innovativo bio-based che quello di derivazione petrolchimica utilizzato come confronto sono caratterizzati in varie modalità, approfondendo tanto le loro caratteristiche chimiche e proprietà meccaniche strutturali quanto la loro capacità di trasmissione di un segnale acustico.

6.2.1 FTIR in trasmissione

Come prima analisi si esegue una spettroscopia agli infrarossi in trasformata di Fourier (FTIR) in trasmissione. Si vanno quindi a verificare i processi di reticolazione da un punto di vista chimico facendo valutazioni sia qualitative sia quantitative. Il materiale da analizzare è deposto su di un wafer di silicio in modo tale da creare un film spesso $12\ \mu\text{m}$ e lo spettrometro utilizzato è il Nicolet iS50 FT-IR (figura 6.5). Viene esaminato lo spettro dato dalla miscela prima della polimerizzazione, reticolata 60 s e reticolata 120 s con un'irradianza uguale a quella usata per realizzare tutti gli altri campioni (vedi tabella 6.2).



Figura 6.5 Spettrometro impiegato per l'analisi FTIR e wafer di silicio su cui si deposita e successivamente si reticola il film di polimero.

6.2.2 Analisi dinamo meccanica (DMTA)

Per studiare le proprietà viscoelastiche del materiale ci si avvale della DMTA, l'analisi dinamo meccanica che permette di valutare la risposta di un campione sottoposto a sollecitazioni periodiche al variare della temperatura. Si utilizzano provini normati di dimensioni $10\ \text{mm} \times 7,5\ \text{mm} \times 0,6\ \text{mm}$, reticolati in appositi stampi in silicone utilizzando le istruzioni operative in tabella 6.2. Il test inizia a una temperatura di circa -60°C (raggiunta grazie all'azoto liquido) e procede con una rampa crescente di $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Si imposta come conclusione della prova il raggiungimento di 150°C oppure la rottura del campione. La frequenza della sollecitazione è di $1\ \text{Hz}$.

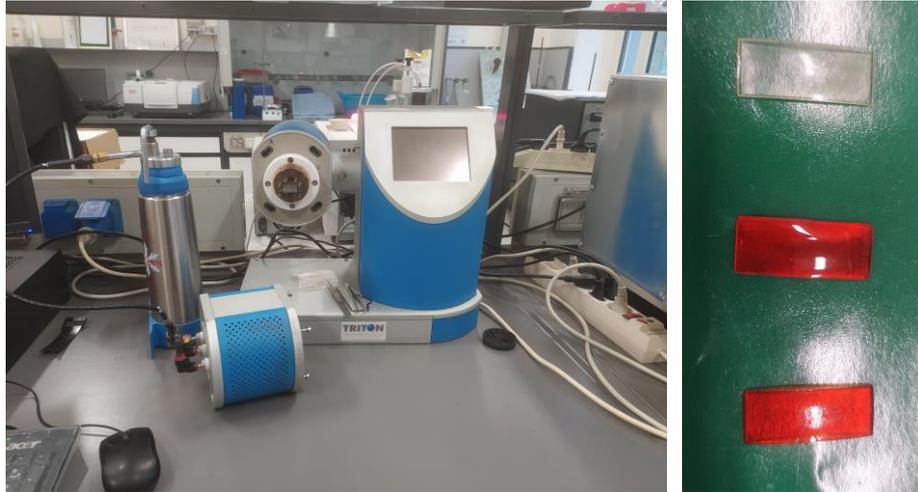


Figura 6.6 Strumento per la DMTA e alcuni provini utilizzati nella prova.

6.2.3 Prova di resistenza a trazione

Data la diretta dipendenza dal modulo elastico di Young dell'impedenza acustica, cioè la misura di quanto un sistema si oppone alla propagazione di un flusso acustico, si è ritenuto fondamentale testare i materiali utilizzati con una prova di resistenza a trazione. Andando infatti ad analizzare lo sforzo in funzione della deformazione si possono avere importanti informazioni riguardo il comportamento meccanico dei campioni.

Per le misurazioni si segue la norma ASTM D63814 e si imposta una velocità degli afferraggi pari a 50 mm/min. Lo strumento impiegato è l'MTS Insight (figura 6.7) con afferraggi adatti a materiali poco rigidi quali sono i polimeri da analizzare.



Figura 6.5 Strumento per prove di trazione e dettaglio degli afferraggi utilizzati nei test.

I provini da testare in questo caso sono stati reticolati seguendo l'irradianza e i tempi riportati nella tabella 6.2, utilizzando uno stampo in silicone così da formare i campioni con la classica geometria a osso di cane necessaria in queste tipologie di prove (figura 6.6).

I provini hanno uno spessore pari a 2,5 mm e, come è stato precedentemente spiegato nel capitolo 6.1.2, ciò risulta essere un grosso problema nella reticolazione dei campioni con il rosso metile e il disperse red 1. Infatti, per arrivare ad avere tale dimensione sarebbe necessario reticolare il materiale almeno tramite due passaggi. Considerando però che le informazioni sulle proprietà meccaniche sono estrapolabili anche dai dati forniti dall'analisi dinamo meccanica, si è scelto di reticolare tutto lo spessore in un unico passaggio ed andare a testare i campioni così realizzati. In questo modo è possibile anche fare un'analisi sul drastico calo di efficienza di reticolazione nel caso della compresenza di colorante e alti spessori. I provini di BEDA MR e DR1 e quelli di AESO MR e AESO DR1 sono quindi caratterizzati da uno spessore di circa 1,3 mm.



Figura 6.6 Provino di AESO pristino con geometria a osso di cane utilizzato nel test di resistenza a trazione.

6.2.4 Misure con gli ultrasuoni

Per testare le proprietà che questa particolare geometria dona al materiale, si eseguono prove in cui un primo trasduttore genera impulsi sul campione e un altro trasduttore, posto dalla parte opposta del provino, rileva il segnale trasmesso. Per effettuare una corretta misurazione e poter verificare la presenza o meno dei band gap che identificano in modo inequivocabile un metamateriale si procede con uno sweep lineare in frequenza, andando quindi ad aumentare linearmente nel tempo la frequenza dell'onda sinusoidale in input. Un materiale con un'efficienza di trasmissione perfetta e un comportamento lineare elastico mostrerebbe in output un segnale esattamente identico a quello di input.

Purtroppo, questa è una prova non normata e risulta estremamente complicato, se non quasi impossibile, riprodurre le stesse condizioni da un provino all'altro. Inoltre, i polimeri, per loro natura, hanno un modulo di Young basso e ciò è causa di una possibile cattiva trasmissione del segnale. Quindi la disposizione più ottimale per ottenere misure soddisfacenti la si trova solo eseguendo vari tentativi.



Figura 6.7 Disposizione utilizzata per le misure con gli ultrasuoni: provino sui trasduttori i quali sono collegati uno al generatore di onde sinusoidali e uno al computer per la lettura del segnale di output.

In questa tipologia di prova un elemento che ha una grossa influenza sulle misurazioni è l'accoppiamento trasduttore provino. Infatti, serve un mezzo che li tenga adesi influenzando il meno possibile sia l'input e sia la lettura del segnale. Testando vari metodi (come una schiuma o del nastro adesivo) si è osservato che la soluzione migliore è l'utilizzo di una cera: l'Aremco Crystalbond che fonde a 45°C.



Figura 6.8 Dettaglio della figura 6.7 in cui si può osservare l'accoppiamento trasduttore provino.

Per osservare la modulabilità delle proprietà dei metamateriali realizzati è necessario aggiungere alla disposizione precedentemente descritta un laser con una lunghezza d'onda pari a 405 nm. Tale è infatti la frequenza ideale affinché i due azocomposti impiegati in questo caso vadano incontro a fotoisomerizzazione modificando il modulo elastico del materiale.

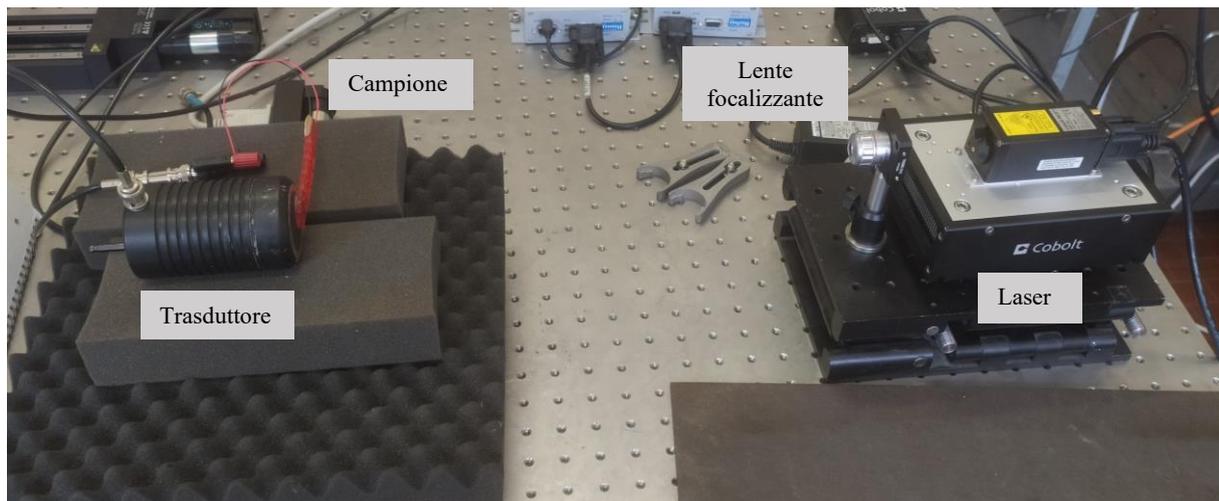


Figura 6.9 Disposizione scelta per le misure di modulabilità delle proprietà acustiche. A destra si può osservare il laser a 405 nm.

Il segnale in output viene letto da un oscilloscopio che mostra anche la sua trasformata di Fourier in tempo reale. Questo permette una facile lettura e un immediato sguardo sulle proprietà in frequenza del campione testato.

Figura 6.10 Segnale in output e sua trasformata di Fourier visualizzata su un oscilloscopio.



6.3 Risultati

6.3.1 FTIR in trasmissione

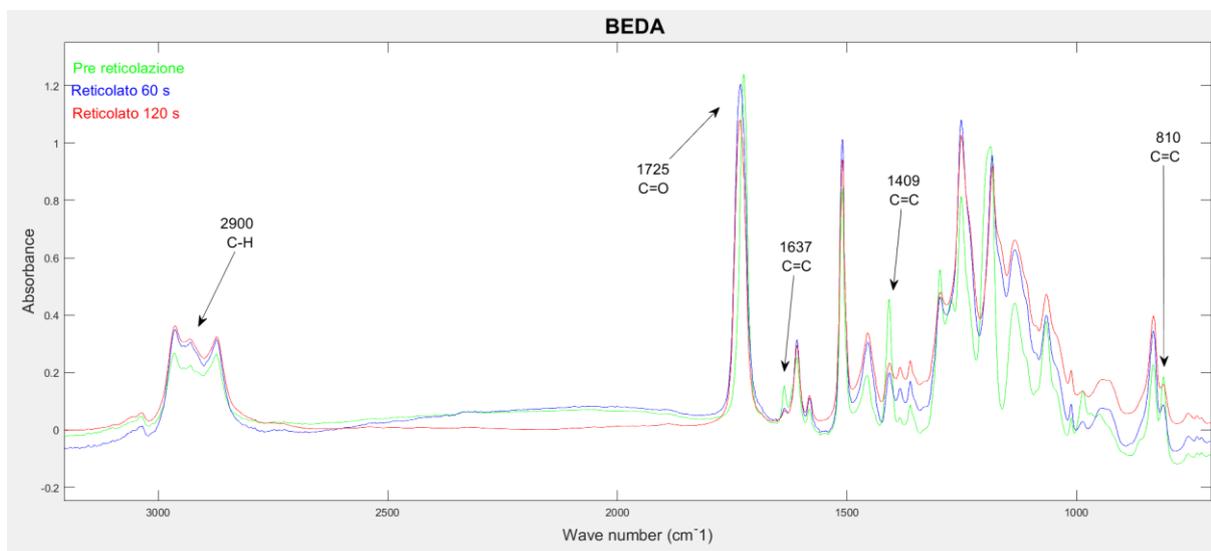


Figura 6.11 Spettro della miscela BEDA pristine prima della reticolazione (verde), reticolata 60 s (blu) e reticolata 120 s (rosso).

In figura 6.11 si può osservare lo spettro dato da un'analisi FTIR di un campione di BEDA pristine prima della reticolazione confrontato a quello dello stesso materiale ma reticolato 60 s e reticolato 120 s. Sono ben visibili tutti i picchi caratteristici, ma in questo caso si pone particolare attenzione alle bande identificative del doppio legame C=C e del legame C=O. Questo perché nella reazione di polimerizzazione partecipano i gruppi acrilati e monitorando le loro bande è possibile valutare l'efficienza della fotoreticolazione. La banda a 1725 cm^{-1} invece è interessante poiché identifica il doppio legame C=O che non partecipa ad alcuna reazione. Quindi osservare che non subisce pressoché alcun cambiamento tra prima e dopo la reticolazione è segnale di una reazione corretta. Per valutare l'efficienza della fotoreticolazione è necessaria un'analisi quantitativa e fra tutti i picchi identificativi del legame C=C si è scelto quello a 1637 cm^{-1} (figura 6.12).

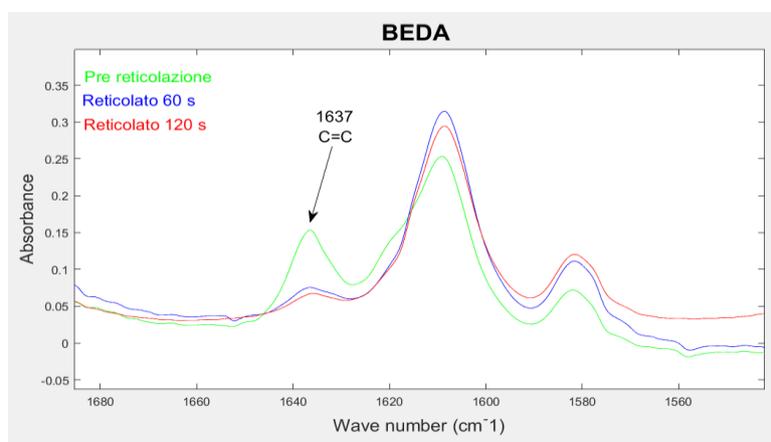


Figura 6.12 Picco a 1637 cm^{-1} scelto per valutare l'efficienza della reazione di fotoreticolazione del BEDA.

Andando a calcolare l'area sottesa dal picco prima e dopo il passaggio sotto la lampada UV è possibile verificare la conversione del gruppo funzionale in questione e quindi quanto la reazione di fotoreticolazione è propagata. Tale calcolo è molto importante in quanto permette anche di valutare l'effetto degli azocomposti sull'efficienza di reticolazione. Nella tabella seguente sono riportati i valori di conversione del doppio legame C=C per le tre formulazioni con il BEDA.

	BEDA	
	Tempo reticolazione (s)	Conversione (%)
Pristine	60	87
	120	93
MR	60	93
	120	95
DR1	60	91
	120	94

Tabella 6.3 Percentuale di conversione del picco C=C a 1637 cm^{-1} dovuta alla reticolazione in 60 s e 120 s per i campioni BEDA pristine, BEDA MR e BEDA DR1.

Analizzando i valori riportati in tabella 6.3 si può in primo luogo constatare che per tutte e tre le miscele raddoppiando il tempo di reticolazione la conversione aumenta di alcuni punti percentuale. In secondo luogo, si nota che sottoponendo per 120 s il provino alla radiazione UV si è sempre superata la soglia del 90% dimostrando che si ha una buona reticolazione. Inoltre, è necessario confrontare le varie miscele tra loro per valutare l'effetto dei coloranti. In linea teorica, infatti, ci si aspetterebbe una leggera diminuzione del valore di conversione; invece, dai risultati ottenuti sembra quasi che l'efficienza aumenti (seppure di poco). Ciò è impossibile e la spiegazione è da ricercare nella concentrazione degli azocomposti e nella quantità di prove effettuate. Infatti, il numero di spettroscopie effettuate non è stato molto elevato e uno scarto così esiguo è da considerare come nullo. Perciò si può tranquillamente affermare che le tre miscele sono uguali. Cosa confermata dal fatto che solo uno 0,1% in peso di colorante non dovrebbe dare effetti sostanziali nella reticolazione di un film spesso solamente $12\ \mu\text{m}$. Infine, tenendo conto che uno degli obiettivi del lavoro di tesi è quello di valutare l'influenza di diversi coloranti, si può osservare che l'utilizzo del disperse red 1 (dotato di gruppi funzionali che gli permettono di partecipare alla reticolazione) non ha alcun effetto qui visibile.

Lo stesso tipo di analisi e considerazioni sono fatte sui campioni di AESO. La figura 6.13 è l'equivalente di quella analizzata precedentemente (figura 6.11) ma riferita al materiale bio-based. Anche in questo caso si nota che la banda identificativa del legame C=O a 1740 cm^{-1} non subisce cambiamenti prima e dopo la reticolazione (addirittura in questo caso si osserva ancora meglio). Poi anche con questi campioni si va a calcolare la percentuale di conversione del legame C=C per avere un'indicazione sull'efficienza di reticolazione. Per effettuare tale calcolo si misura l'area sottesa dal picco a 1630 cm^{-1} (identificativo come prima dello stretching del legame C=C), tuttavia i valori trovati non sono confrontabili con quelli di prima (tabella 6.3): purtroppo non si riesce ad effettuare il calcolo dell'area considerando lo stesso intervallo di lunghezze d'onda nei due casi. Rimangono comunque valori confrontabili tra loro e ottimi per valutare le differenze tra le varie miscele a base di AESO (tabella 6.4).

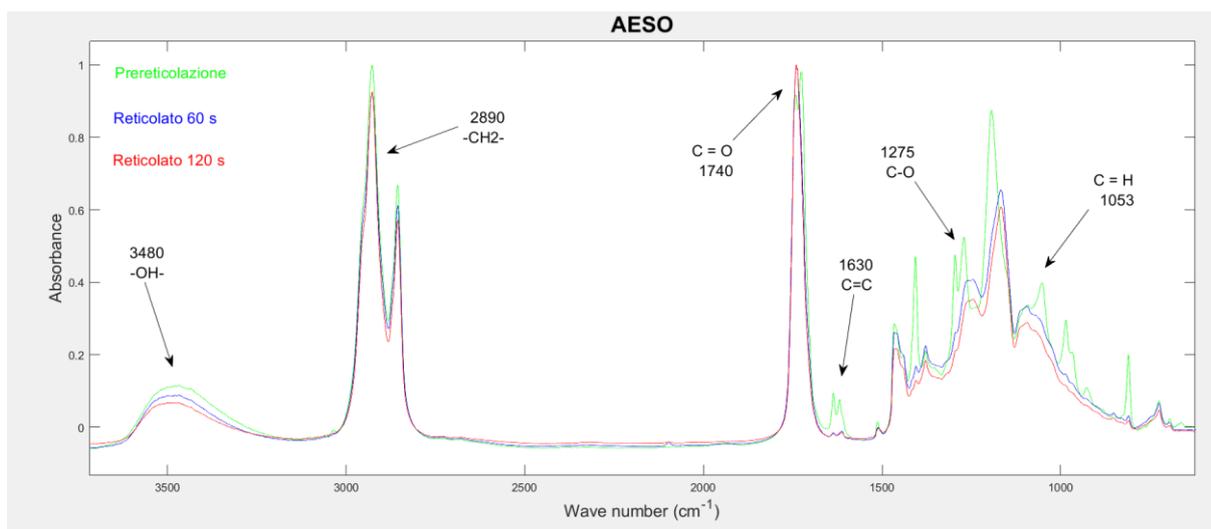


Figura 6.13 Spettro della miscela AESO pristine prima della reticolazione (verde), reticolata 60 s (blu) e reticolata 120 s (rosso).

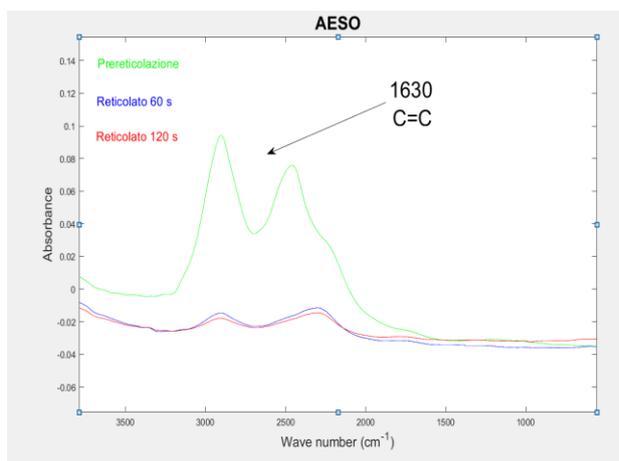


Figura 6.14 Picco a 1640 cm^{-1} scelto per valutare l'efficienza della reazione di fotoreticolazione dell'AESO

	AESO	
	Tempo reticolazione (s)	Conversione (%)
pristine 1% BAPO	60	76
	120	80
pristine 3% BAPO	60	88
	120	90
BAPO 3%		
MR	60	81
	120	91
DR1	60	85
	120	91

Tabella 6.3 Percentuale di conversione del picco $\text{C}=\text{C}$ a 1640 cm^{-1} dovuta alla reticolazione in 60 s e 120 s per i campioni AESO con 1% BAPO, AESO pristine, AESO MR e AESO DR1.

Esaminando la tabella 6.3 è possibile innanzitutto capire le motivazioni per le quali le miscele bio-based sono realizzate con il fotoiniziatore in concentrazione del 3% (a differenza del BEDA nel quale il BAPO è all'1%). Infatti, si è osservato che triplicando la quantità di BAPO si ottiene una crescita della percentuale di conversione di dieci punti e soprattutto si raggiunge la soglia del 90%. Questo notevole incremento di rendimento della reazione di fotoreticolazione è perciò il responsabile della maggior quantità di fotoiniziatore utilizzato per produrre i campioni AESO pristine, AESO MR e AESO DR1. In secondo luogo, è possibile osservare come con le miscele bio-based raddoppiare il tempo di esposizione alla lampada UV abbia un effetto decisamente più grande rispetto che con il BEDA. Si arriva ad avere un incremento fin del 12% (nel BEDA pristine è del 6%). Probabilmente la causa è da ricercare

nella più lunga struttura del monomero di partenza e nell'alta viscosità della miscela che quasi sicuramente vanno a influire sulla mobilità delle catene e quindi sulla cinetica di reazione. Infine, si constata che anche nei campioni in olio di soia la presenza del colorante non genera effetti considerevoli, anzi sembra proprio che non abbia alcuna influenza.

6.3.2 DMTA

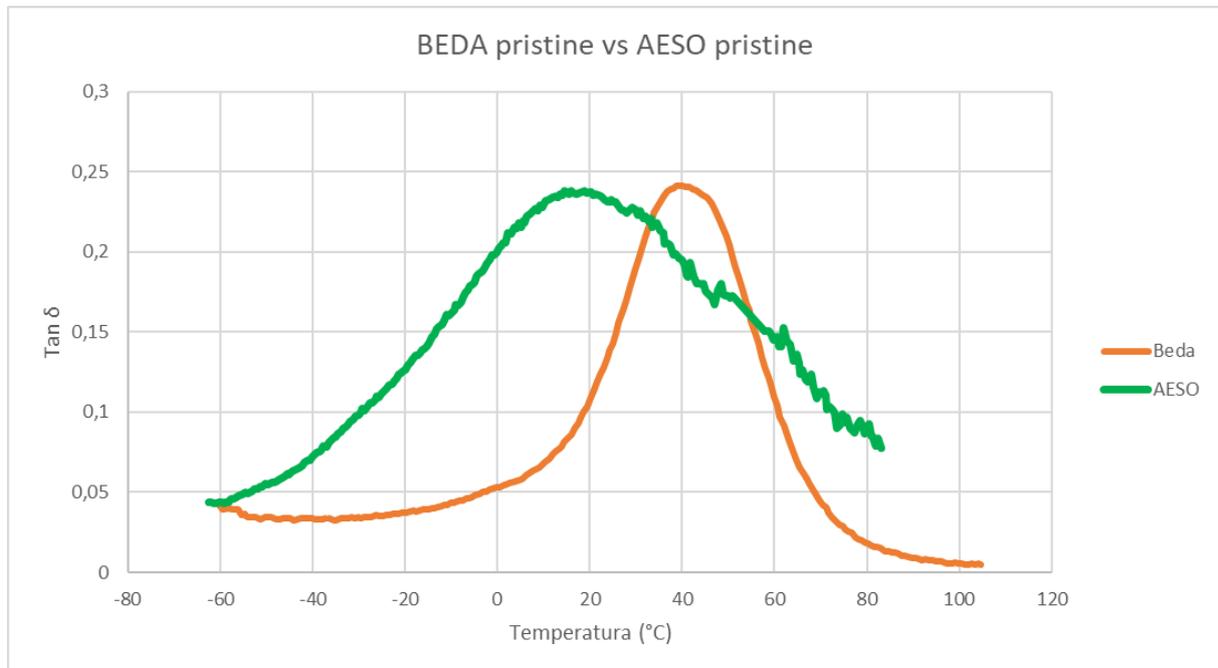


Figura 6.15 Grafico della $\tan \delta$ misurata sul campione BEDA pristini e sul campione AESO pristini.

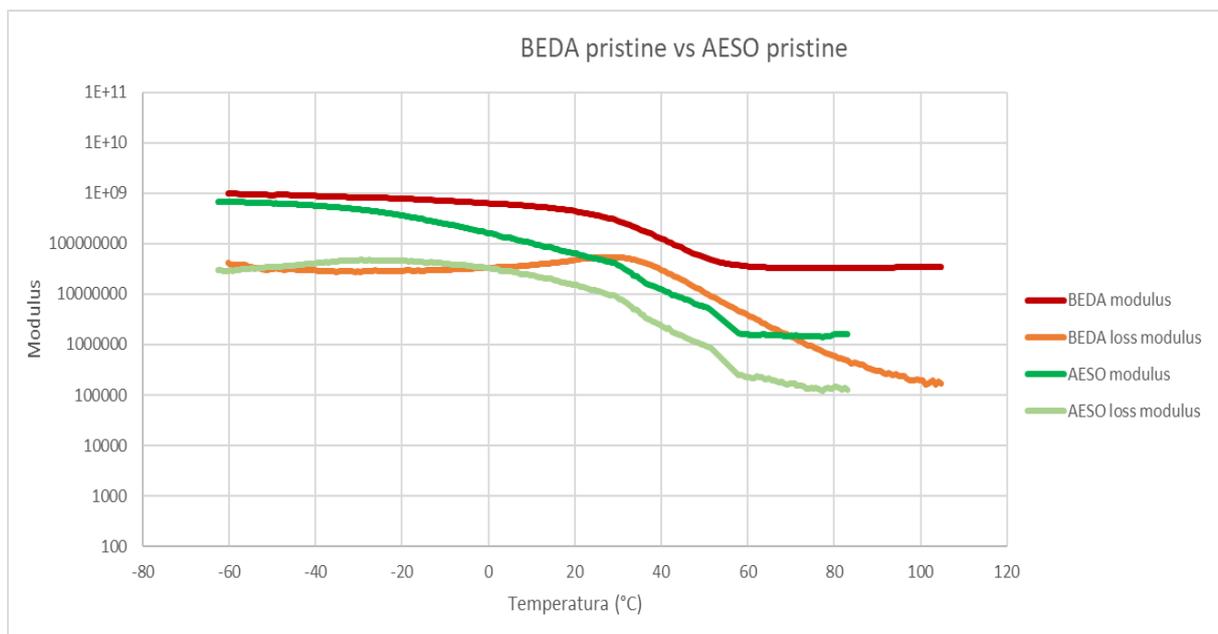


Figura 6.16 Grafico di confronto tra lo storage modulus e il loss modulus del BEDA pristini e dell'AESO pristini.

Nelle figure soprastanti sono riportati i risultati ottenuti dall'analisi DMTA eseguita sui campioni di BEDA pristine e AESO pristine. Prima di passare alla loro discussione è necessario riportare velocemente alcune problematiche sorte durante la prova. Infatti, mentre con i campioni di BEDA si è riusciti ad eseguire il test senza particolari complicazioni, il materiale bio-based ha richiesto parecchie prove per riuscire a ricavare risultati accettabili. La maggior parte delle volte, infatti, i vari grafici dei campioni di AESO subiscono un collasso appena superata la temperatura di transizione vetrosa rendendo tutti i valori successivi inutilizzabili. Tale fenomeno è probabilmente dovuto alla rigidità molto bassa del materiale che, una volta superata la temperatura in cui il suo comportamento passa da vetroso a gommoso, causa uno scivolamento del campione sugli afferraggi dello strumento.

Esaminando il grafico in figura 6.15 che riporta le curve di $\tan\delta$ dei due materiali a confronto si possono ottenere alcune informazioni sul loro comportamento viscoelastico. La curva del campione di AESO risulta molto più larga e questo è indice di eterogeneità del polimero. Inoltre, andando a identificare la temperatura di transizione vetrosa sul picco della curva, il BEDA presenta un comportamento vetroso fino a temperature più elevate. Soprattutto, considerando che la temperatura di lavoro dei metamateriali è quella ambiente, i due polimeri opereranno dimostrando due comportamenti diversi tra loro: a 25°C il BEDA è rigido e vetroso mentre l'AESO è gommoso e viscoso (si guardi anche la tabella 6.4).

Il grafico 6.16 invece mostra i moduli conservativi e quelli dissipativi dei due polimeri in esame. Anche qui si ha la conferma che il polimero bio-based è molto meno rigido. Inoltre, si osserva che l'olio di soia ha un crollo dello storage modulus già a temperature di circa 0°C, mentre quello del BEDA rimane costante anche fino a circa 20°C.

Come già anticipato, dall'analisi DMTA si può ricavare la temperatura di transizione vetrosa T_g che è un indicatore molto importante per i materiali polimerici. In tabella 6.4 sono riportate le T_g di tutte le miscele fino ad ora presentate.

		T_g (°C)
BEDA	pristine	36 ± 3
	MR	44 ± 2
	DR1	43 ± 2
AESO	pristine	18 ± 2
	MR	23 ± 2
	DR1	21 ± 1

Tabella 6.4 Temperatura di transizione vetrosa dei polimeri fino ad ora presentati (derivazione petrolchimica a confronto di bio-based).

Anche in questo caso il discostamento tra le T_g dei campioni pristines e quelle dei campioni con colorante è dovuto alle poche prove effettuate e vale lo stesso commento fatto già sotto i risultati dell'analisi FTIR per spiegare i valori di efficienza di reticolazione.

6.3.3 Prove di resistenza a trazione

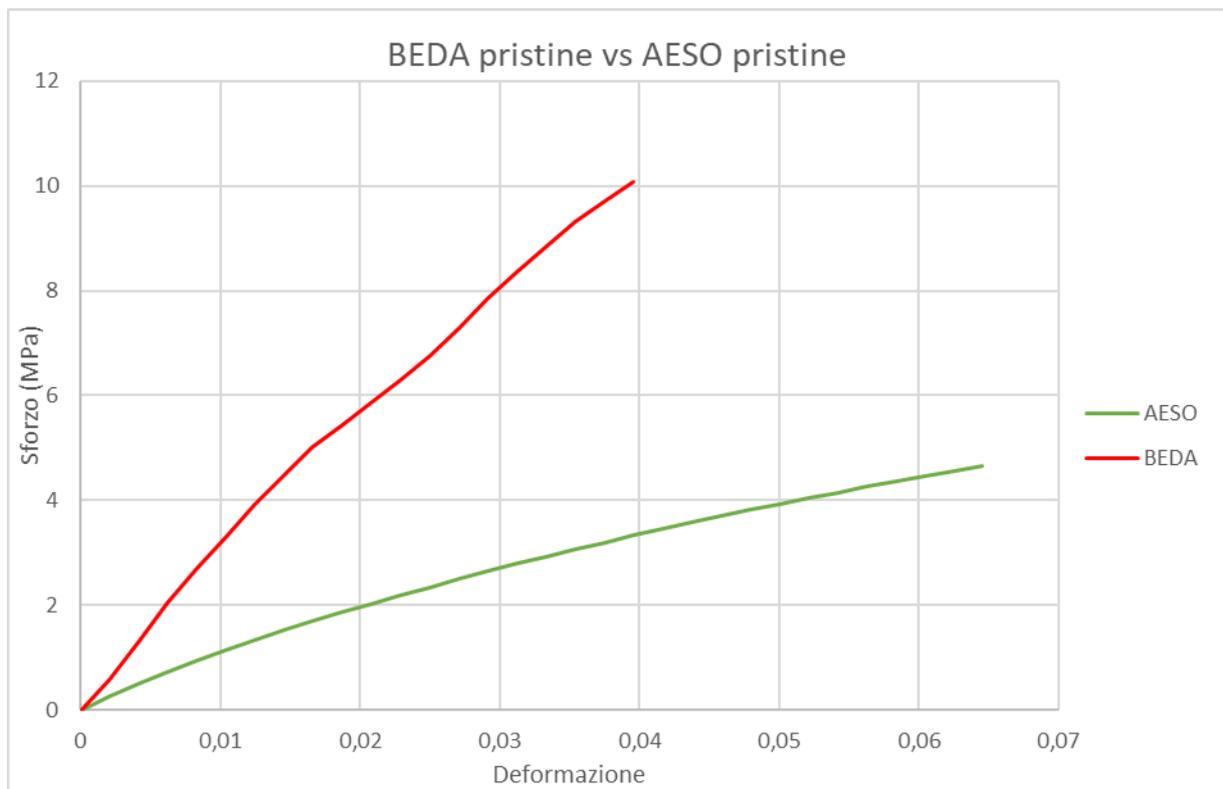


Figura 6.17 Grafico sforzo - deformazione di BEDA pristine e AESO pristine.

		E (MPa)
BEDA	pristine	304 ± 13
	MR	57 ± 8
	DR1	46 ± 4
AESO	pristine	96 ± 5
	MR	42 ± 14
	DR1	64 ± 4

Tabella 6.5 Moduli di Young dei materiali con matrice BEDA e AESO



Figura 6.18 campioni di BEDA e AESO giunti a frattura.

Eseguendo la prova di resistenza a trazione si è avuta la conferma che il materiale bio-based presenta una rigidità decisamente inferiore: il modulo elastico del BEDA è quasi quattro volte maggiore di quello dell'AESO. Dal grafico in figura 6.17 si vede inoltre che l'AESO ha un allungamento percentuale a rottura maggiore; tuttavia, tale proprietà non ha alcuna utilità nel tipo di applicazione studiata in questo lavoro di tesi.

In tabella 6.5 sono riportati i valori del modulo elastico anche dei materiali con gli azocomposti. Come si può vedere non sono assolutamente paragonabili a quelli dei rispettivi campioni pristine. Tale fenomeno è dovuto al fatto che il campione testato ha uno spessore troppo elevato (la fotoreticolazione è una tecnica adatta per lo più a film e coating) e i

coloranti assorbono parte della radiazione destinata ai fotoiniziatori abbattendo di molto l'efficienza di reticolazione. Tali valori, quindi, dimostrano la grande influenza che il rosso metile e il disperse red 1 hanno nella reticolazione di spessori maggiori ai 2 mm.

6.3.4 Misure con gli ultrasuoni

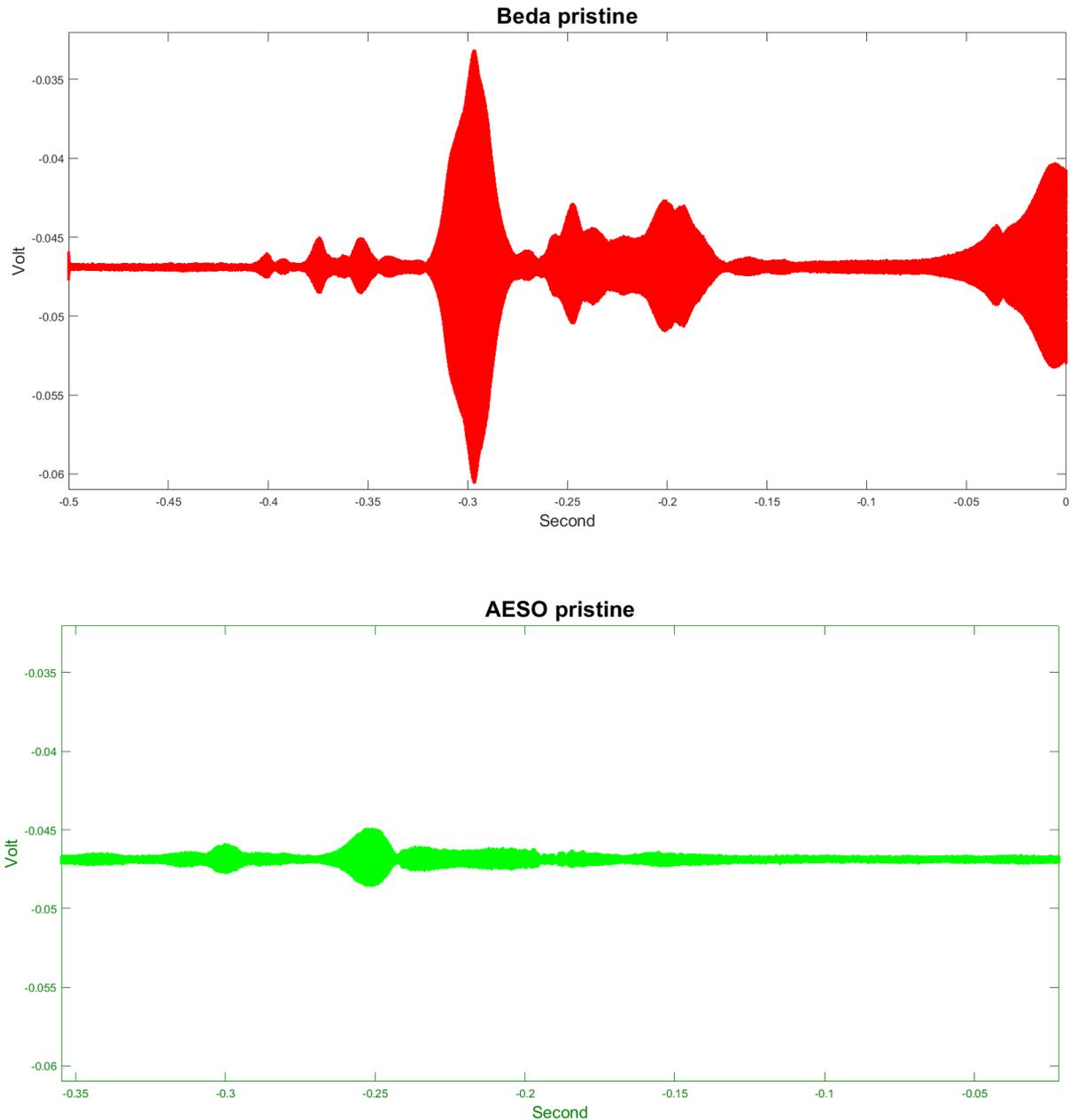


Figura 6.19 Segnale in output rilevato nei metamateriali rispettivamente in BEDA pristine e AESO pristine.

Come già si poteva prevedere guardando i dati forniti dalla DMTA e dal test di resistenza a trazione, il campione realizzato in polimero bio-based è soggetto ad una attenuazione di segnale molto elevata. In figura 6.19 si può osservare che l'output del metamateriale in BEDA è ben distinto, mentre quello trasmesso dall'AMM in AESO si distingue a malapena al di sopra del rumore. Le motivazioni sono tutte da ricercare nel suo modulo di Young molto basso e nel fatto che alla temperatura a cui sono stati eseguiti i test il materiale bio-based ha

un comportamento gommoso in quanto si trova al di sotto della sua T_g (tutti fattori che diminuiscono l'efficienza di trasmissione acustica). Per verificare però la presenza dei band gap acustici (elementi caratteristici dei metamateriali) è necessario tracciare le trasformate di Fourier dei segnali in output.

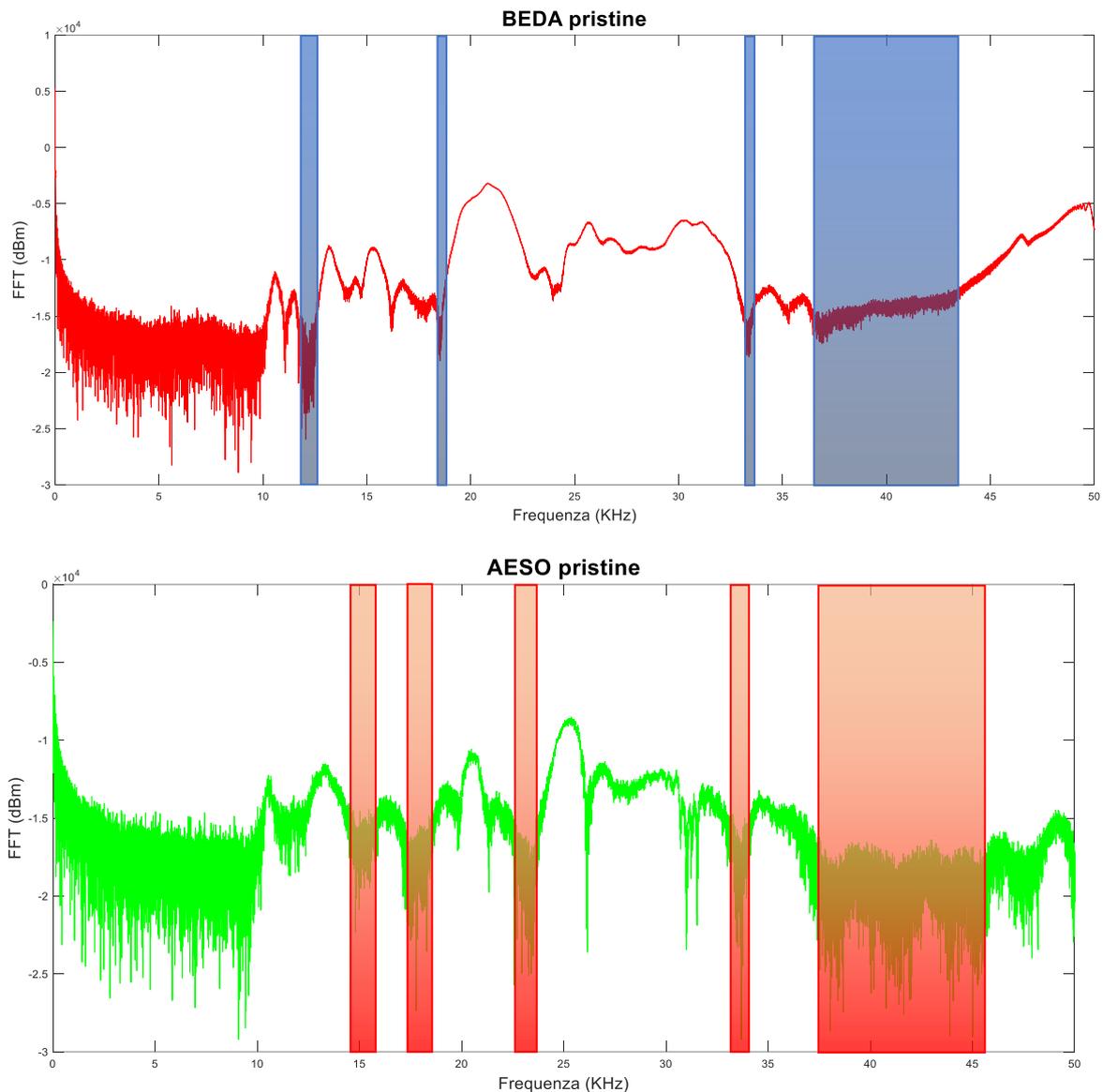


Figura 6.20 FFT del segnale in output rilevato nei metamateriali rispettivamente in BEDA pristine e AESO pristine.

Dai grafici sopra riportati si possono in realtà osservare alcuni band gap, soprattutto nel caso del metamateriale in BEDA. Il metamateriale realizzato con una formulazione presa dalla letteratura sembra avere un piccolo band gap centrato sui 12 KHz e uno più ampio da 36 KHz a 42 KHz. Il metamateriale innovativo invece, data la bassa efficienza di trasmissione acustica, presenta una trasformata di Fourier poco chiara. Tuttavia, si possono individuare alcuni intervalli di frequenza che sembrano essere interessati da band gap, all'incirca intorno a 17 KHz, a 23 KHz e a 33 KHz.

Per poter osservare la modulabilità delle proprietà si passa all'utilizzo del laser a 405 nm sui campioni realizzati con gli azocomposti e anche in questo caso si analizza la trasformata di Fourier del segnale in output (figura 6.21).

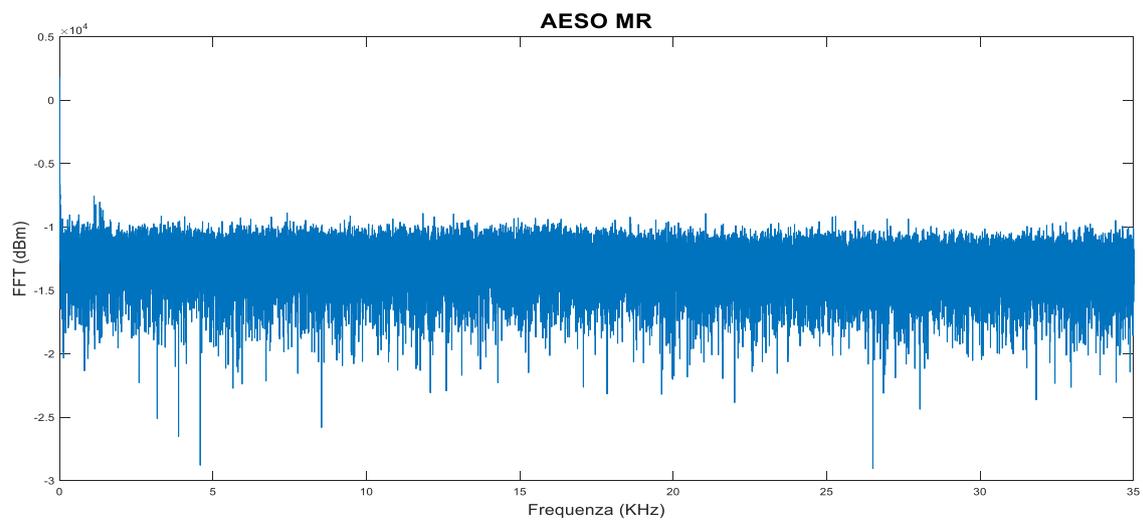
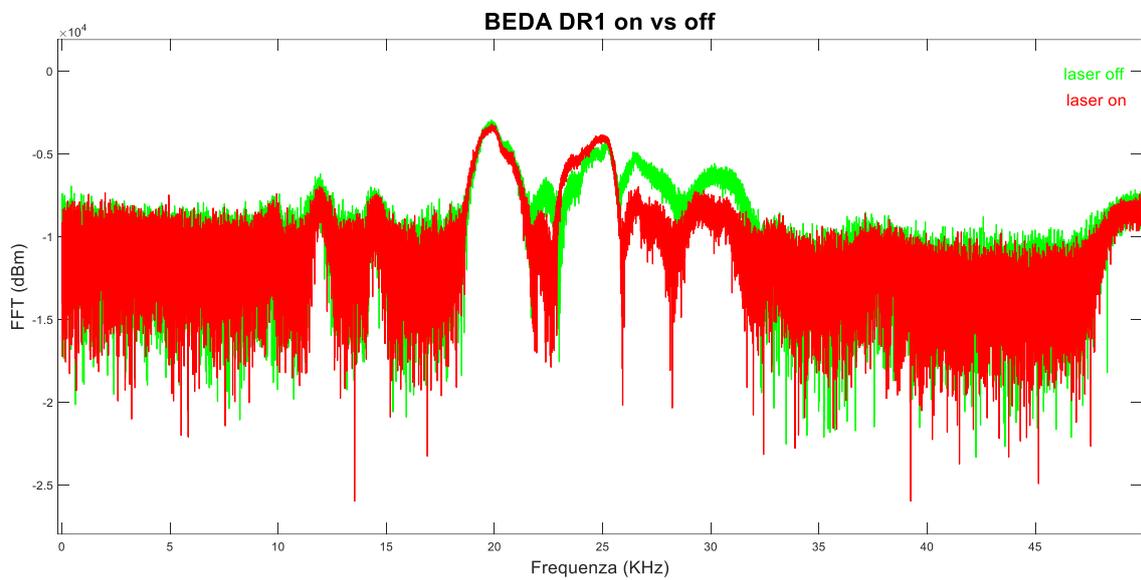
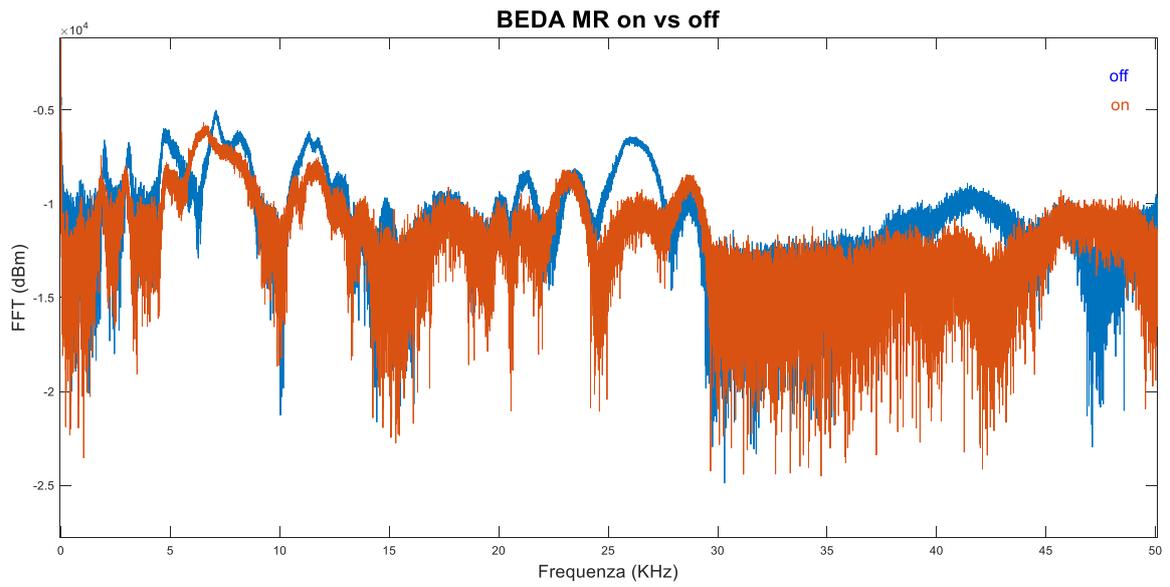


Figura 6.21 Partendo dall'alto: FFT del segnale di output con laser on (curva rossa) e off (curva blu) dei metamateriali rispettivamente BEDA MR, BEDA DR1 e AESO MR.

Il metamateriale realizzato con un polimero di derivazione petrolchimica presenta una buona modulabilità dello spettro di trasmissione. Come già riportato in letteratura, anche in questo caso è un fenomeno del tutto reversibile: si osserva che sono necessari solamente tre minuti affinché, una volta spento il laser, il segnale ritorni stabile e uguale alla condizione di inizio test. Inoltre, durante le prove si è rilevato che più si punta il laser vicino al sensore che legge l'output più la modulabilità è accentuata: altro chiaro segnale del basso rendimento di trasmissione acustica dei polimeri. Quelli appena discussi sono però risultati dimostrati già da precedenti lavori sperimentali.

Un primo obiettivo di questo lavoro è valutare se l'utilizzo di un colorante che contribuisca alla reticolazione ed entri attivamente nella struttura del polimero abbia un'influenza diversa sulle proprietà di modulabilità. Confrontando i primi due grafici della figura 6.21 si può tranquillamente affermare che così non è: in entrambi i casi si constata una certa variazione di segnale tra la misura a laser spento e quella a laser acceso e le differenze non sono da ricondurre alla diversa composizione chimica, bensì alle condizioni di misurazione. Come già spiegato, questo test non è normato e quindi non ha una ripetibilità perfetta da un campione all'altro.

Passando infine a valutare le proprietà dell'innovativo metamateriale in polimero bio-based purtroppo si ha la conferma che la sua scarsa rigidità ha effetti negativi sull'efficienza di trasmissione acustica. In questo caso addirittura non si ha passaggio di segnale e l'FFT risulta composto solamente dal rumore (inutile quindi andare ad effettuare la misura con il laser on). Ciò si verifica sia nel campione AESO MR sia in quello AESO DR1 (per questioni di sintesi è stato riportato solo il grafico del primo). Il fatto che nel caso del provino in AESO pristine una piccola quantità di segnale è trasmessa mentre ora nulla è molto probabilmente dovuto alle difficoltà che i coloranti hanno provocato nel processo di reticolazione. Evidentemente un procedimento manuale poco preciso come quello utilizzato in questo studio (descritto nel capitolo 6.1.2) è causa di difetti, anche macroscopici, che abbattano il segnale acustico lungo il mezzo di trasmissione. Bisogna comunque tener conto che anche nel caso dell'AMM in AESO pristine il debole segnale letto in output è del tutto incompatibile con applicazioni come le superlenti o gli interruttori acustici.

6.3.5 Confronto tra simulazioni e valori sperimentali

Per completare il lavoro sperimentale sui metamateriali acustici realizzati si è pensato di andare ad effettuare delle simulazioni ad elementi finiti utilizzando il software Comsol. In questo modo si è in grado di valutare quanto i risultati trovati tramite le prove agli ultrasuoni rispecchiano il comportamento che in linea teorica dovrebbe avere tale tecnologia. Prima di osservare e analizzare i grafici e i risultati ottenuti è però fondamentale specificare che nello svolgimento delle simulazioni sono state fatte alcune semplificazioni della realtà, non tutte trascurabili. Prima fra tutte è quella di aver considerato (per semplicità di calcolo) i materiali utilizzati come materiali completamente elastici, mentre i polimeri sono per definizione descritti da un comportamento viscoelastico.

Si sono effettuate due simulazioni differenti. La prima genera un grafico con le curve dispersione delle onde di Bloch come relazione tra il numero d'onda k e la frequenza angolare ω . Il calcolo viene effettuato sulla singola cella periodica studiata in un reticolo infinito. Nei grafici di dispersione generati è molto facile individuare i band gap in quanto sono intervalli di frequenze privi di passaggio di onde.

La seconda simulazione a elementi finiti invece viene eseguita su tutta la geometria realizzata, simulando gli impulsi che l'attuatore genera sul materiale e calcolando la soluzione in un

tempo che tende all'infinito. Si va quindi a riportare in un grafico l'energia elastica dispersa dalla struttura in funzione della frequenza alla quale viene dato l'impulso.

Come valori di input al software vengono date le dimensioni dei campioni, i moduli di Young misurati, i coefficienti di Poisson (considerati pari a 0,3 per entrambi i materiali) e le densità: $\rho_{BEDA} = 1150 \text{ Kg/m}^3$ e $\rho_{AESO} = 1040 \text{ Kg/m}^3$.

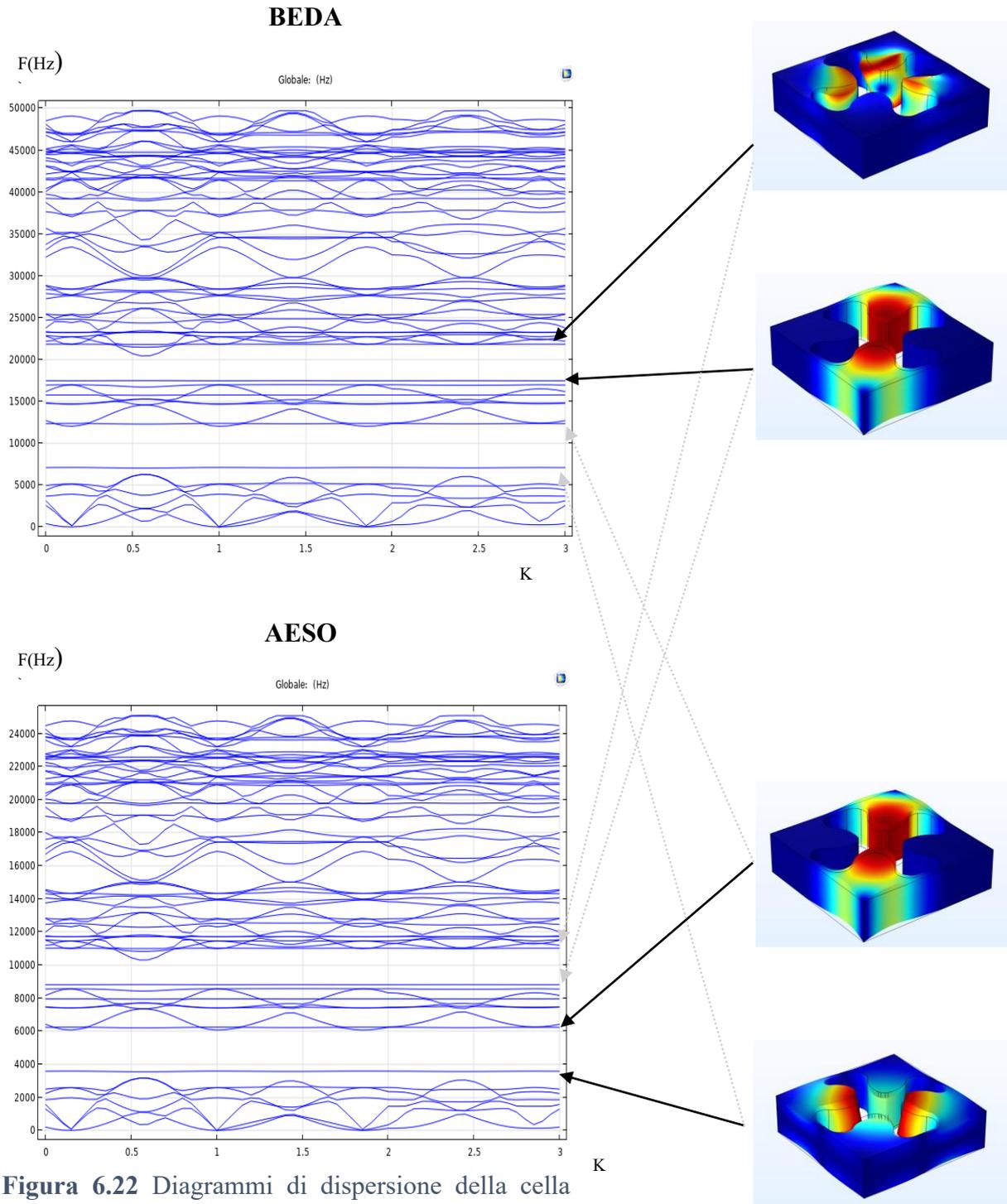


Figura 6.22 Diagrammi di dispersione della cella periodica dei metamateriali in BEDA e AESO. A fianco modi di vibrazione della cella periodica alle frequenze che delimitano i band gap.

Dalla figura 6.22 si intuisce che, essendo la differenza tra le densità molto piccola, la proprietà responsabile di tali grafici (ovviamente oltre alla geometria del campione) è il modulo elastico. Infatti, i due materiali presentano pressoché lo stesso grafico shiftato l'uno rispetto all'altro: un ideale cella periodica in AESO avrebbe quasi gli stessi band gap di una in BEDA, solamente posti a frequenze inferiori.

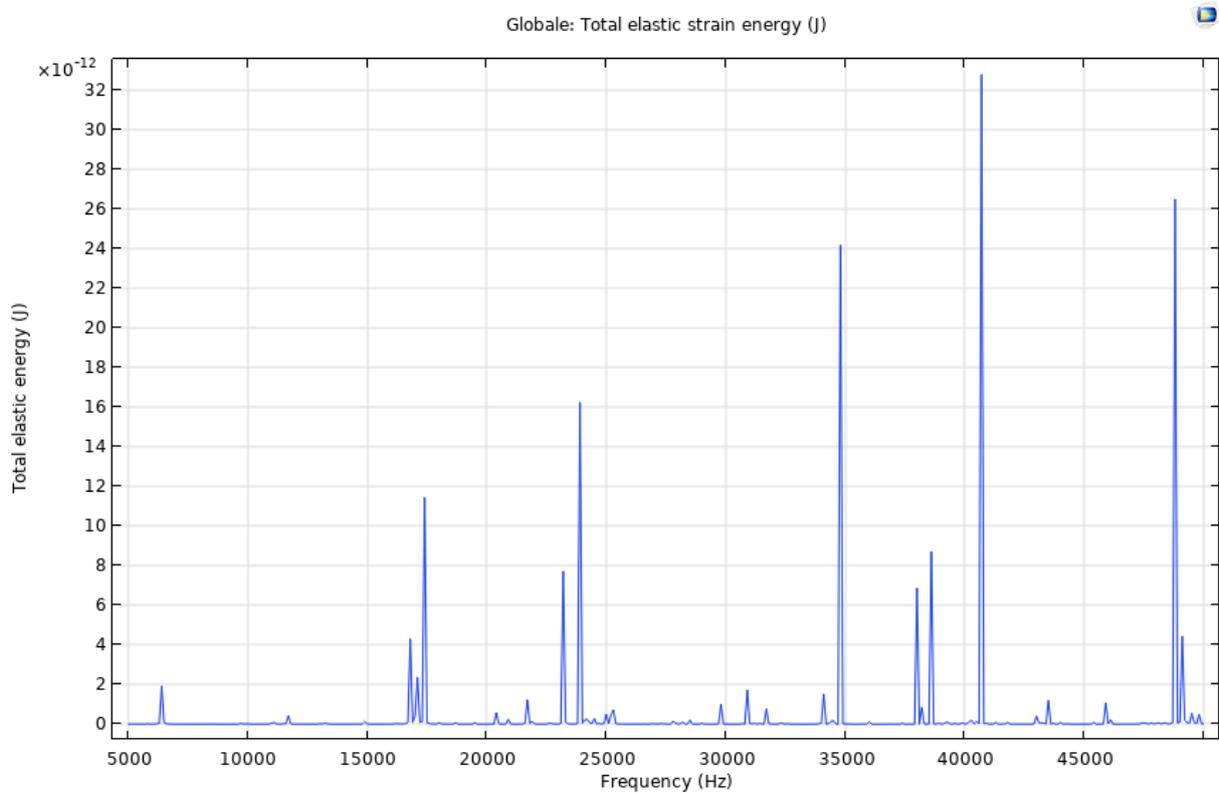


Figura 6.23 Grafico dell'energia elastica dispersa dalla struttura del metamateriale realizzato in BEDA in funzione della frequenza a cui è dato l'impulso

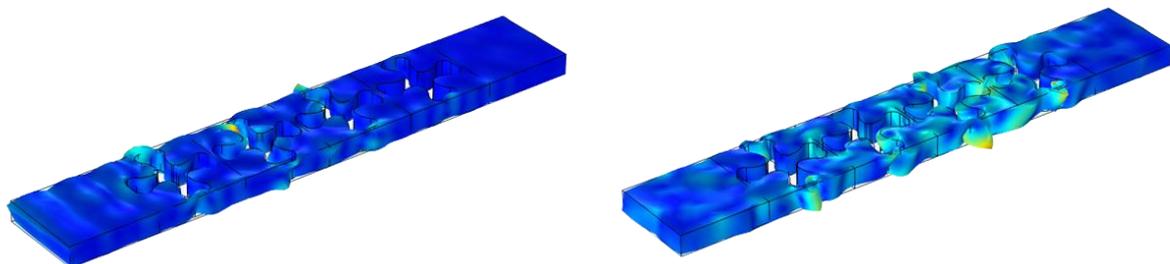


Figura 6.24 Modi di vibrazione del metamateriale in BEDA alle frequenze con maggior dispersione di energia elastica (40,7 KHz e 48,8KHz)

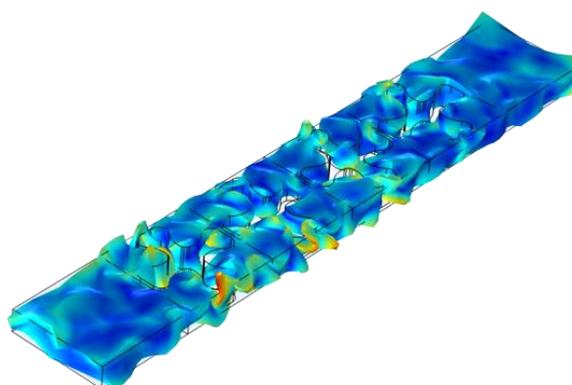
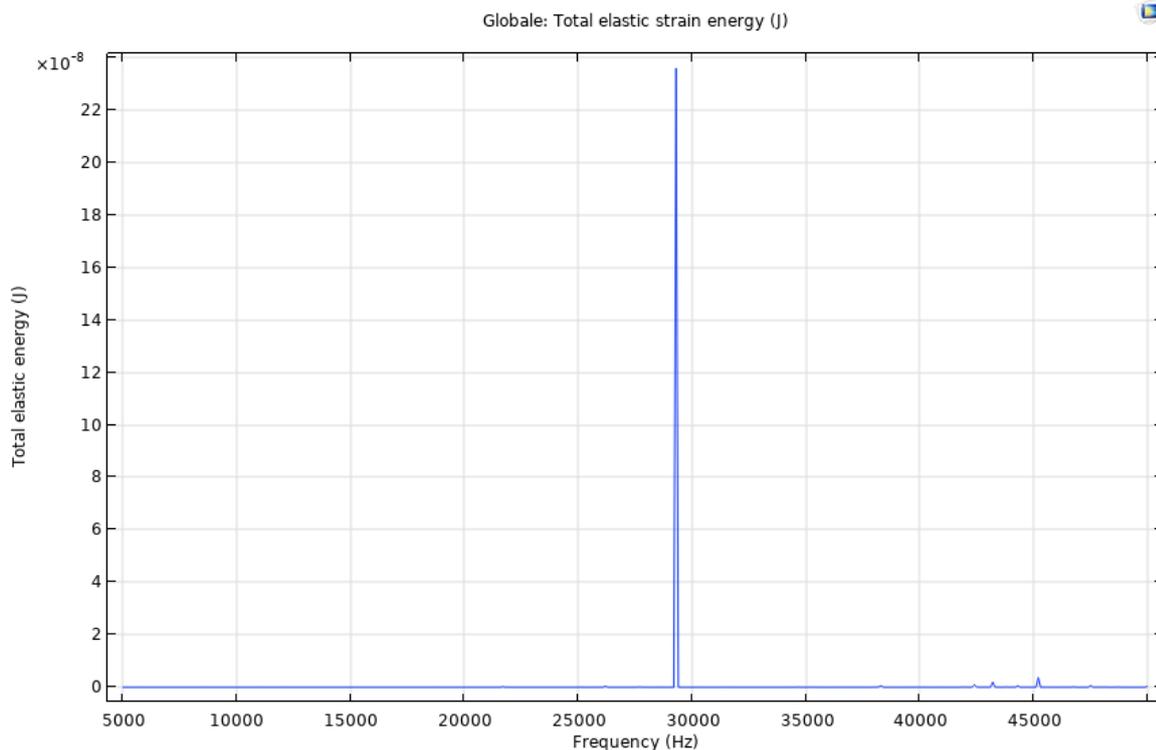


Figura 6.25 Dall'alto: grafico dell'energia elastica dispersa dalla struttura del metamateriale realizzato in AESO in funzione della frequenza a cui è dato l'impulso; modi di vibrazione del metamateriale sottoposto a un impulso di frequenza pari a 29,3 KHz.

Le simulazioni effettuate hanno un riscontro solo parziale con i risultati ottenuti sperimentalmente. Prendendo per esempio la figura 6.25, che identifica un possibile band gap a frequenze poco inferiori ai 30 KHz, la si può accostare al grafico dell'AESO in figura 6.20 che mostra un band gap intorno ai 23 KHz. Bisogna infatti tener conto che il modulo elastico dei campioni testati agli ultrasuoni non eguaglia quello delle misurazioni di resistenza alla trazione, ma probabilmente è leggermente inferiore (sempre a causa dei difetti dovuti al metodo di reticolazione). Inoltre, precedenti studi fatti in altri lavori sperimentali hanno dimostrato che, soprattutto trattando i polimeri termoindurenti, le simulazioni fatte impostando il comportamento completamente elastico non rispecchiano completamente i risultati sperimentali.

Nel 2021 è stato effettuato uno studio approfondito sull'effetto della viscoelasticità sulle proprietà di vibrazione di metamateriali, in particolare sulla modifica dei band gap rispetto al

caso lineare elastico. In figura 6.26 sono riportati a confronto i grafici di trasmissione teorica e sperimentale di una cella periodica in resina epossidica e con una geometria molto simile a quella utilizzata nel lavoro di tesi qui presentato [34]. Addirittura, sembra che le due curve (quella rossa e quella blu) si comportino in modo del tutto opposto tra loro.

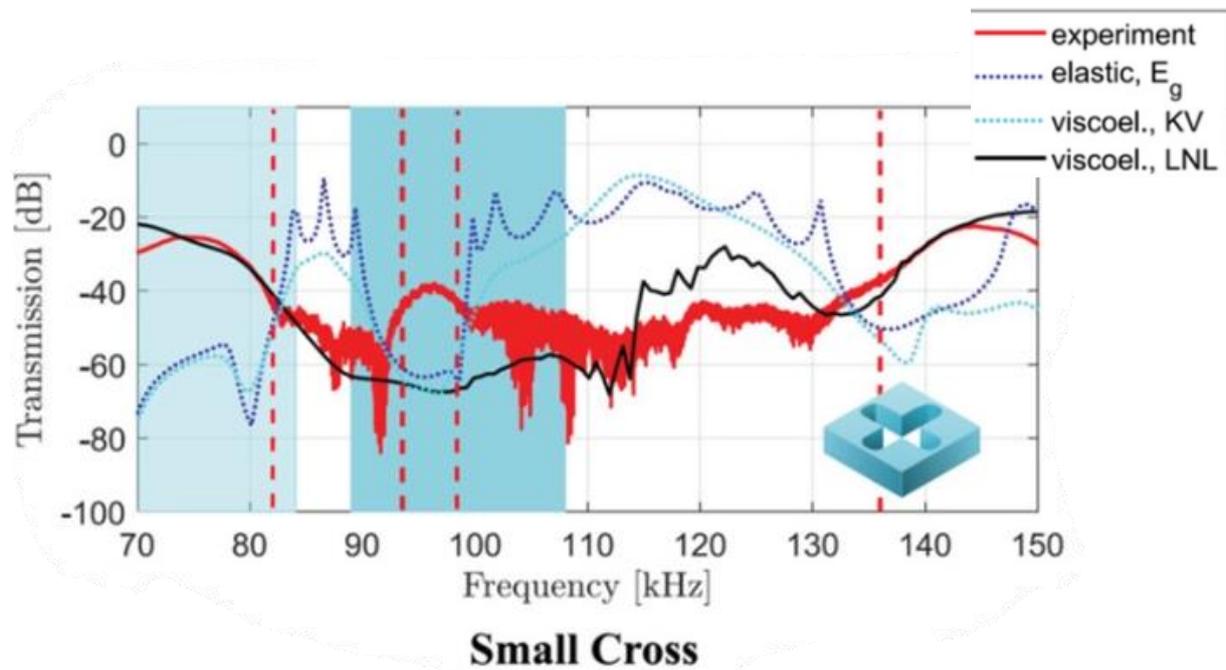


Figura 6.26 Grafici sperimentali e teorici della trasmissione in funzione della frequenza di una cella periodica epossidica

7. Scelta di una soluzione di compromesso

Nel precedente capitolo si è arrivati alla conclusione che il nuovo metamateriale totalmente bio-based non regge in modo accettabile il confronto con quello realizzato con un polimero derivato dal petrolio. Purtroppo, il suo modulo elastico troppo basso limita la trasmissione acustica, aspetto fondamentale in molte applicazioni associabili ai metamateriali.

A questo punto, quindi, per ottenere un materiale che almeno eguagli le proprietà di quello presente in letteratura, la soluzione è di aumentare la rigidità dell'olio di soia. Tenendo conto che eventuali cariche sarebbero un enorme ostacolo alla propagazione delle onde, si valuta come migliore strategia quella di aggiungere in soluzione con l'AESO un agente reticolante. Sfortunatamente non ne esistono di commerciali bio-based, quindi si sceglie di operare con un compromesso. Utilizzare un agente reticolante petrolchimico in concentrazione massima del 50% (così che comunque il materiale risulti prodotto almeno per la metà da un polimero di derivazione naturale) a patto che si raggiungano le proprietà mostrate dal metamateriale BEDA.

Il monomero scelto per creare un blend polimerico insieme all'AESO è l'esandiolo diacrilato (HDDA). Tale monomero è ampiamente utilizzato nel campo della stereolitografia polimerica, inoltre è una molecola bifunzionale e quindi perfetta come agente reticolante.

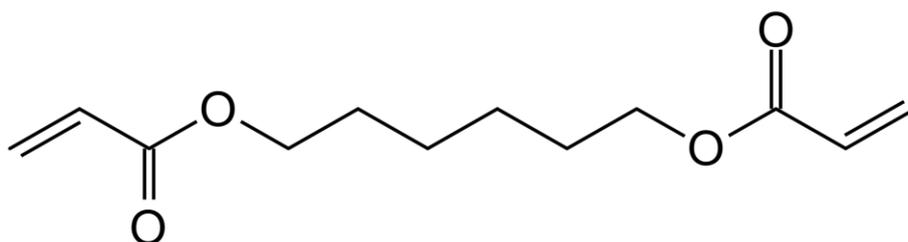


Figura 7.1 Struttura chimica dell'HDDA.

7.1 Realizzazione dei campioni

7.1.1 Preparazione delle miscele

Le istruzioni operative seguite per la realizzazione delle miscele sono le stesse di quelle già utilizzate per produrre i campioni di AESO (tabella 6.1) con la differenza che in questo caso si aggiunge l'HDDA. Si realizzano tre soluzioni a concentrazione di HDDA crescente arrivando ad un massimo di 50 wt% di AESO e 50 wt% di polimero derivato dal petrolio.

Si è poi scelto di utilizzare solamente il rosso metile. Tale decisione è stata presa considerando i risultati discussi nel precedente capitolo (nessuna differenza tra i due coloranti) e il costo più elevato del disperse red 1.

In tabella 7.1 sono riassunti i metodi di preparazione delle miscele e le loro denominazioni.

Nome	% AESO	% HDDA	Azocomposto	Fotoiniziatore	Solvente	Processo	Caratteristiche
HDDA 20	80	20	Nessuno	BAPO 3 wt%	Etanolo 5 wt%	30 minuti di miscelazione a 80°C	/
HDDA 40	60	40					/
HDDA 50	50	50					/
HDDA 50 MR	50	50	Rosso metile 0,1 wt%				modulabile

Tabella 7.1 Composizione e denominazione delle miscele per la realizzazione dei campioni e dei metamateriali da analizzare.

7.1.2 Reticolazione

La fotoreticolazione dei blend polimerici viene eseguita utilizzando gli stessi strumenti, la stessa geometria e seguendo le stesse istruzioni operative impiegate per la produzione dei campioni in AESO e BEDA descritte nel capitolo 6.1.2. Anche in questo caso si sono riscontrati problemi nella realizzazione del campione HDDA 50 MR causati dalla combinazione di elevato spessore più colorante e, come già descritto, si sono reticolati strati di circa 1,2 mm.

Nella figura 7.2 sono riportati in foto i metamateriali acustici realizzati con le miscele sopra descritte.



Figura 7.3 Da sinistra: metamateriale acustico realizzato con miscela HDDA 20, HDDA 40, HDDA 50 e HDDA 50 MR

7.2 Misurazioni sperimentali

I blend polimerici sopra descritti vengono testati con le stesse prove a cui sono stati posti i campioni di BEDA e quelli di AESO. Per cui si esegue un'analisi FTIR in trasmissione, una DMTA, le prove di resistenza a trazione e le misurazioni agli ultrasuoni (utilizzando il laser a 405 nm per HDDA 50 MR). Le condizioni di prova e gli strumenti utilizzati sono uguali a quelli già descritti nel capitolo 6.3.

Anche in questo caso al termine si esegue un confronto dei dati sperimentali con le simulazioni ad elementi finiti realizzate tramite il software Comsol.

7.3 Risultati

7.3.1 FTIR in trasmissione

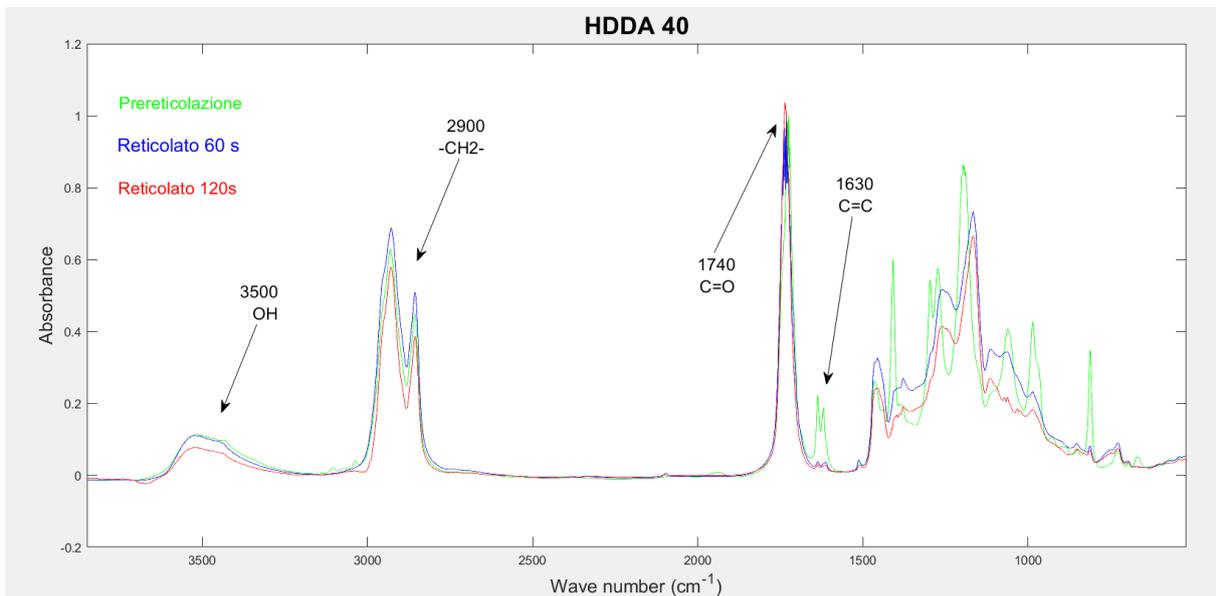


Figura 7.3 Spettro FTIR della miscela HDDA 40 prima della reticolazione (verde), reticolata 60 s (blu) e reticolata 120 s (rosso).

Gli spettri ricavati dall'analisi FTIR in trasmissione dei blend polimerici con l'HDDA non differenziano molto da quelli ottenuti analizzando il solo AESO. In figura 7.3 sono evidenziati i picchi dei maggiori gruppi funzionali che distinguono il polimero (come esempio è riportato lo spettro di HDDA 40), ma anche in questo caso si pone particolare attenzione sulla banda centrata a una lunghezza d'onda di 1630 cm^{-1} . Misurando le aree di tale picco prima e dopo la reticolazione si va a calcolare la percentuale di conversione del legame C=C, chiaro indice dell'efficienza di reticolazione.

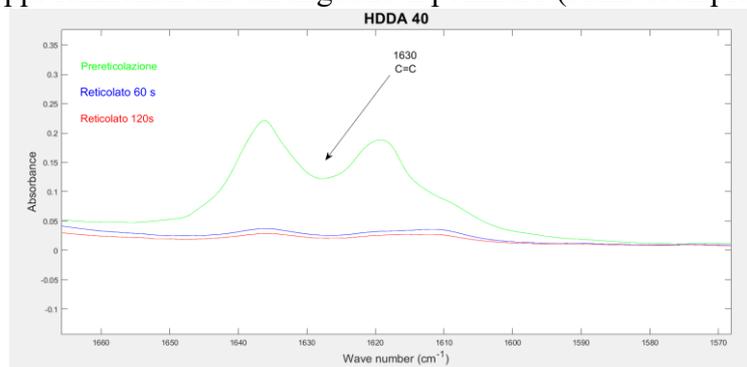


Figura 7.4 Picco identificativo del legame C=C sul quale si valuta l'efficienza della reazione di reticolazione.

In tabella 7.2 sono riportati i risultati ottenuti. La miscela HDDA 100 è composta interamente da esandiolo diacrilato ed è inserita come elemento confronto.

	Conversione (%)	
	Reticolato 60 s	Reticolato 120 s
HDDA 20	90	91
HDDA 40	95	94
HDDA 50	90	93
HDDA 50 MR	89	90
HDDA 100	82	87

Tabella 7.2 Percentuale di conversione del picco C=C a 1630 cm⁻¹ dovuta alla reticolazione in 60 s e 120 s per i campioni con diverse concentrazioni di HDDA.

Dai valori presentati nella tabella 7.2 risulta che l'HDDA puro ha una percentuale di conversione minore di quelle mostrate da BEDA e AESO nel capitolo precedente. Nonostante ciò, tutti i blend polimerici realizzati superano il 90% di conversione dopo 120 s di reticolazione, anche il campione con il rosso metile. Quindi si può sostenere che sono formulazioni adatte a un'eventuale stampa tramite stereolitografia e digital light processing. Dalle percentuali di conversione del legame C=C si rileva poi anche il fatto che in questo caso la durata di reticolazione (60 s o 120 s) non ha una grossa influenza. Evidentemente l'HDDA è così veloce a reticolare che dopo 60 s la struttura risulta già abbastanza fissa da non permettere più la mobilità delle catene polimeriche.

7.3.2 DMTA

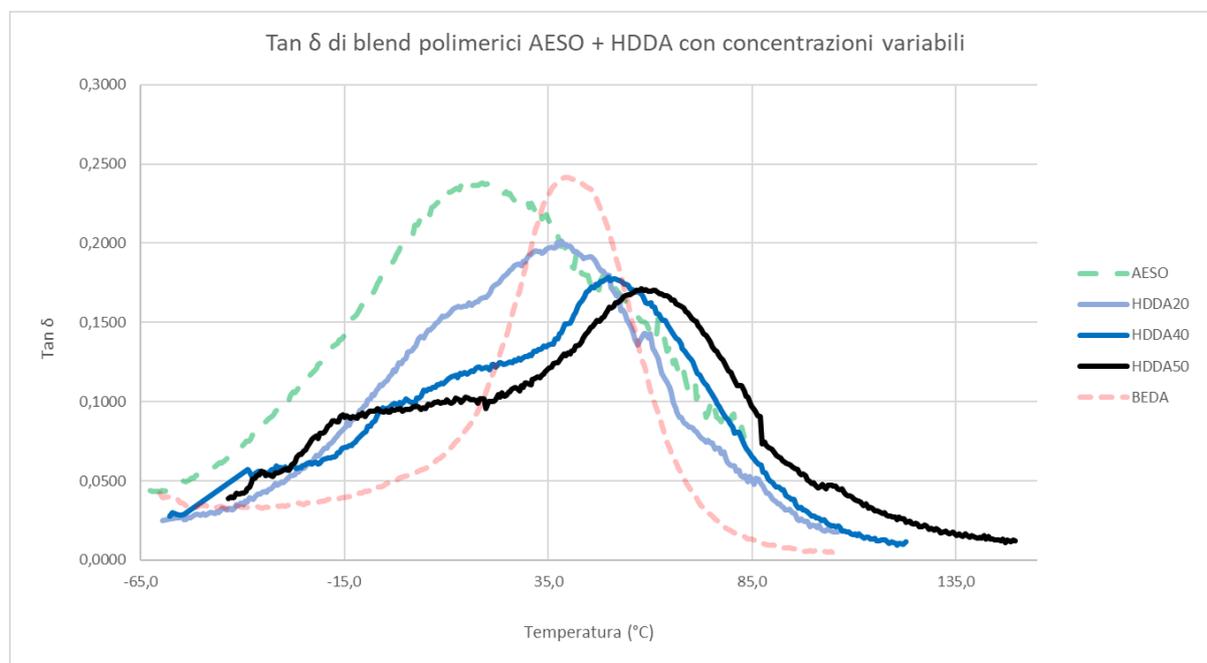


Figura 7.5 Grafico dei tanδ dei materiali HDDA 20, HDDA 40 e HDDA 50. Per completezza sono riportate anche le tanδ di AESO pristin (punto di partenza) e di BEDA pristin (obiettivo da raggiungere) già presentate in figura 6.15.

Campione	T _g (°C)
HDDA 20	34 ± 3
HDDA 40	53 ± 3
HDDA 50	60 ± 3
HDDA 50 MR	64 ± 2
HDDA 100	85 ± 2

Tabella 7.3 Temperatura di transizione vetrosa dei blend polimerici HDDA + AESO. È riportato anche il valore del puro HDDA per un miglior confronto

Dalla figura 7.5 e dai valori riportati in tabella 7.3 si rileva che già con un 40% di HDDA si supera il valore della T_g del BEDA (visibile ancora più facilmente nel grafico in figura 7.4). Anche in questo caso la presenza di rosso metile non ha alcun effetto sulle proprietà viscoelastiche del materiale.

Analizzando più a fondo le tan δ dei blend sintetizzati si può affermare che aumentando la quantità di HDDA diminuisce il potere dissipativo del materiale (il picco è sempre più basso). Tuttavia, è ben visibile una spalla a circa 20°C, proprio la temperatura di transizione vetrosa dell'AESO: sintomo di un materiale poco omogeneo.

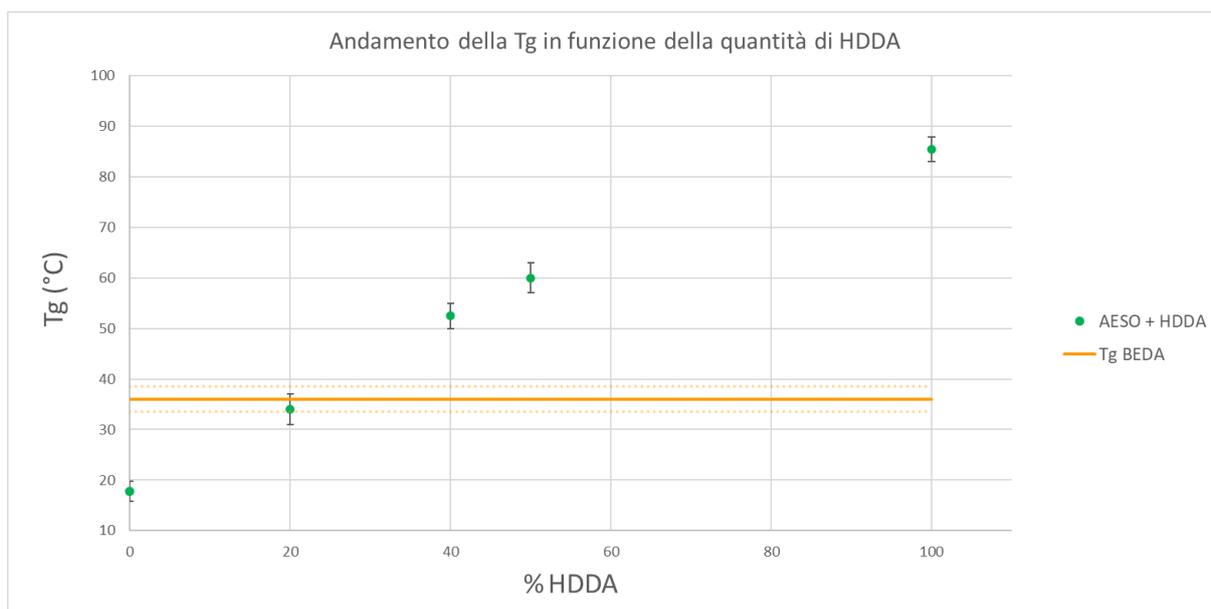


Figura 7.6 Andamento della temperatura di transizione vetrosa in funzione della concentrazione di HDDA.

7.3.3 Prova di resistenza a trazione

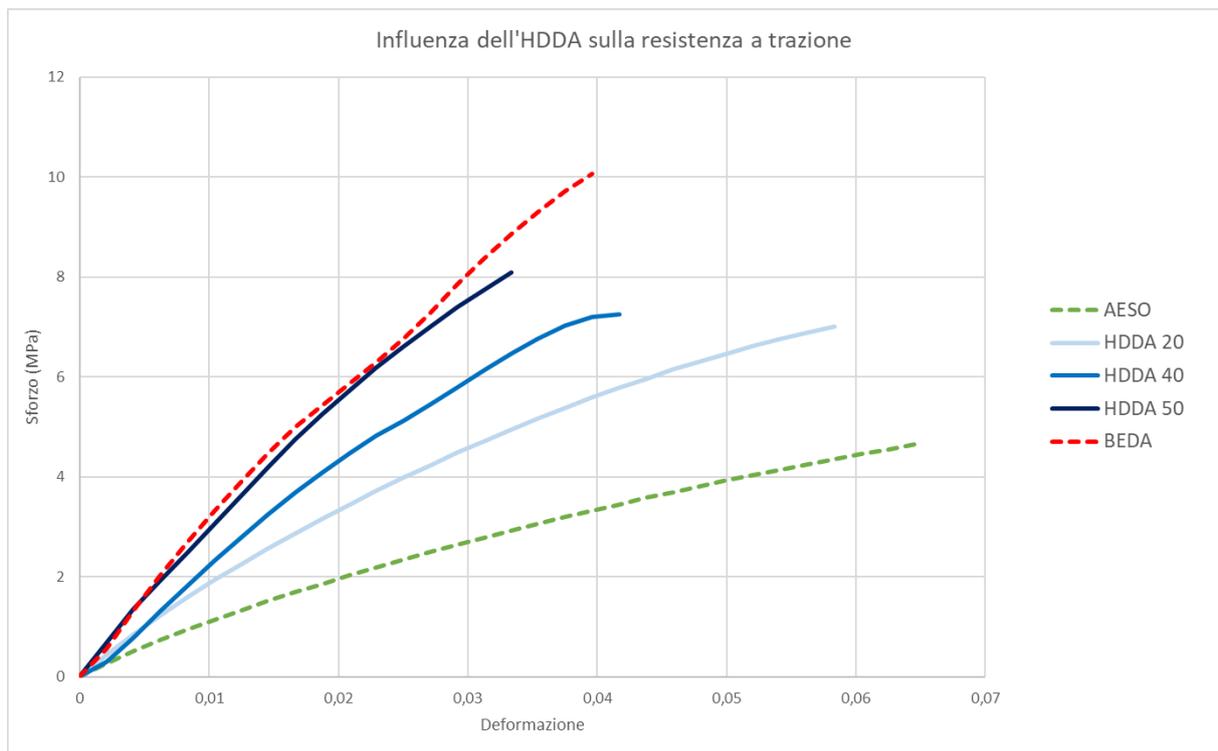


Figura 7.7 Grafici sforzo deformazione dei blend polimerici. Sono riportati anche quelli di AESO e BEDA per un miglior confronto.

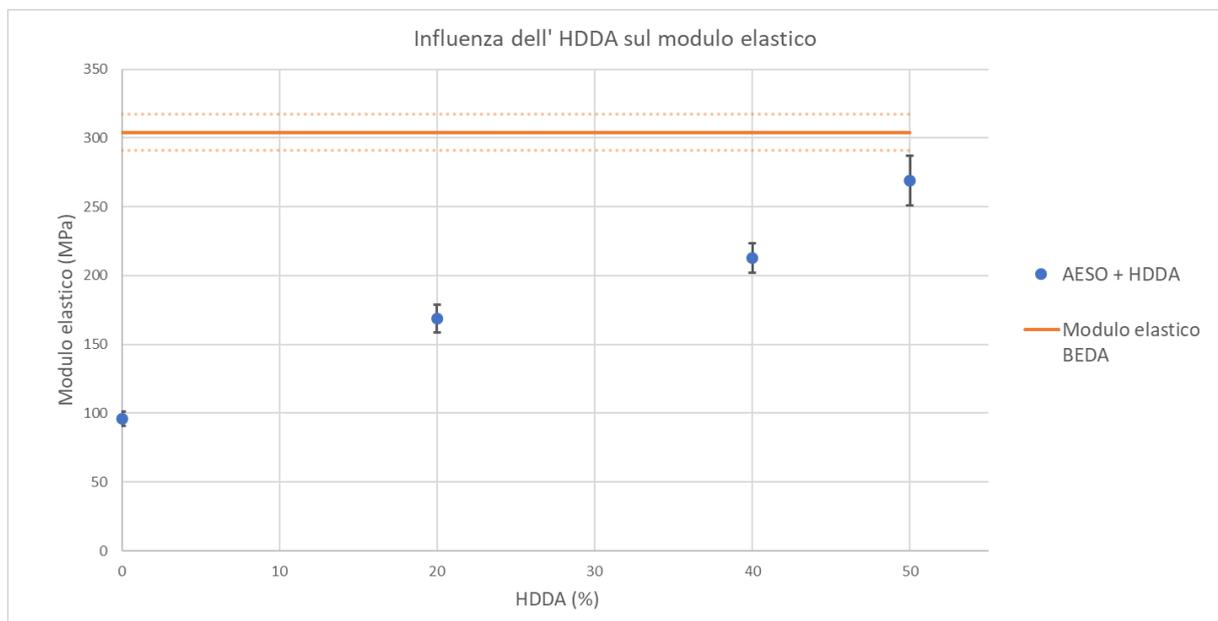


Figura 7.8 Andamento del modulo elastico all'aumentare della concentrazione di HDDA nella miscela.

Il grafico sforzo deformazione delle miscele HDDA 20, HDDA 40 e HDDA 50 (figura 7.7) mostra che, come suggerisce l'aumento di concentrazione di reticolante, più esandiolo acrilato è presente più il materiale diventa rigido diminuendo il suo allungamento a rottura e aumentando il modulo elastico. Proprio l'incremento del modulo elastico è forse il risultato

più importante raggiunto grazie alla presenza di HDDA. Infatti, nel capitolo precedente si è visto quanto tale parametro sia importante nella trasmissione di un segnale acustico. Con questa prova è stato dimostrato che il materiale HDDA 50 praticamente eguaglia le proprietà elastiche del BEDA (considerando anche l'errore della misura).

Nella tabella a fianco sono riassunti i valori del modulo di Young dei materiali analizzati in questo capitolo. È curioso il fatto che il campione di HDDA 50 MR presenti un modulo simile al corrispettivo campione pristino nonostante sia riuscito a reticolare per meno della metà dello spessore. Anche i campioni di BEDA sono reticolati per solo 1,2 mm, ma poi nella prova hanno dato risultati molto bassi. Il motivo probabilmente è da ricercare nella presenza dell'HDDA che permette una veloce fotoreticolazione e limita i danni causati dall'assorbimento della radiazione UV da parte del colorante.

Campione	E (MPa)
HDDA 20	169 ± 10
HDDA 40	213 ± 11
HDDA 50	269 ± 18
HDDA 50 MR	261 ± 1

Tabella 7.4 Modulo di Young dei blend polimerici AESO + HDDA.

7.3.4 Misure con gli ultrasuoni

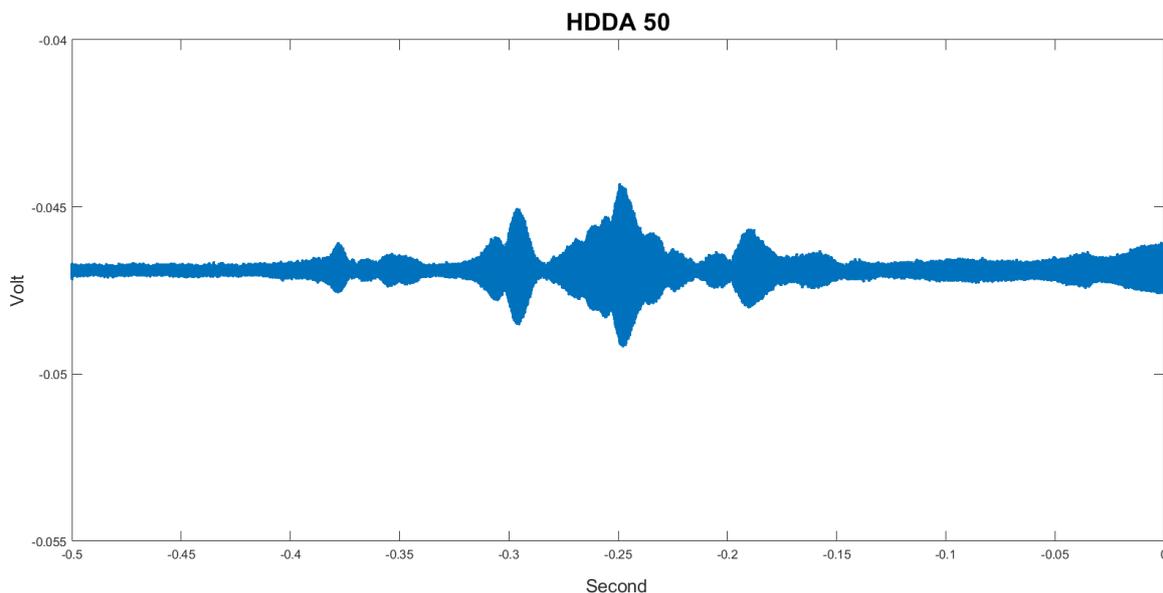


Figura 7.9 Segnale di output trasmesso dal metamateriale in HDDA 50

Già osservando il segnale di output in figura 7.9 si nota un netto miglioramento rispetto alla trasmissione che si registra attraverso il campione in AESO (riportato solo quello del metamateriale HDDA 50 in quanto quello con le proprietà elastiche più vicine al BEDA). Sicuramente il segnale è molto più definito ed è facilmente distinguibile dal rumore.

Per ricercare la presenza di band gap anche in questo caso si realizza la trasformata di Fourier dei segnali output (riportati in figura 7.10). Escludendo la presenza di eventuali difetti macroscopici e idealizzando il metodo di prova come perfettamente riproducibile si otterrebbero tre FFT uguali, solamente shiftati l'uno rispetto all'altro. La densità, infatti, varia molto poco da un provino all'altro e quindi, avendo la stessa geometria, l'unico elemento variabile è il modulo di Young. In questo modo si dimostrerebbe proprio il meccanismo che gli azocomposti sfruttano per modulare le proprietà: altro non fanno che cambiare il modulo elastico, solo che nel loro caso è un processo completamente reversibile e attuabile durante la vita operativa del materiale.

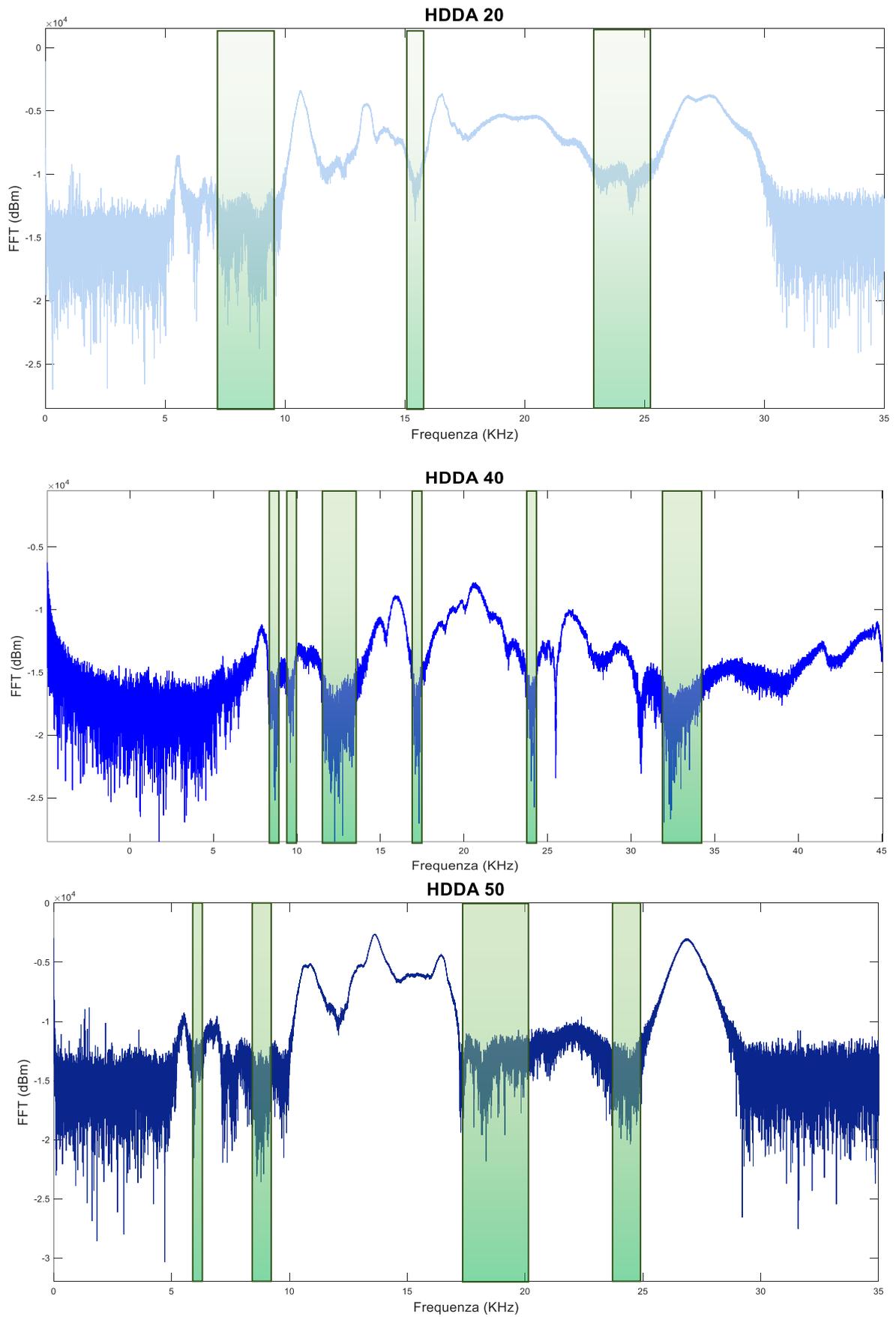


Figura 7.10 Dall'alto: FFT del segnale output di HDDA 20, HDDA 40 e HDDA 50.

Esaminando i grafici sopra riportati si riconfermano la probabile presenza di difetti nei campioni e la impossibile perfetta riproducibilità della misura dai un campione all'altro. I tre grafici sono piuttosto diversi l'uno dall'altro, tuttavia alcuni possibili tratti in comune si possono individuare. Per esempio, il band gap presente in HDDA 20 tra 8 e 10 KHz lo si può ritrovare in HDDA 40 tra 12 e 14 KHz. In questo caso si può osservare quindi una certa modulabilità data dal diverso modulo elastico. Le FFT di HDDA 20 e HDDA 50 inoltre presentano alcuni tratti di grafico simili: nel primo tra 10 e 15 KHz è riportato un andamento ritrovabile nell'intervallo compreso tra 10 e 18 KHz nel grafico del blend con maggiore concentrazione di HDDA. Anche il largo picco tra 25 e 30 KHz è presente sia nel primo che nel terzo grafico della figura 7.10.

Il test di maggior rilevanza resta comunque quello eseguito sul campione HDDA 50 MR utilizzando il laser a 405 nm. Esso è infatti il banco di prova che sancisce il fatto che si sia riusciti a realizzare o meno un metamateriale modulabile bio-based. Il risultato di tale prova è riportato nella figura 7.11.

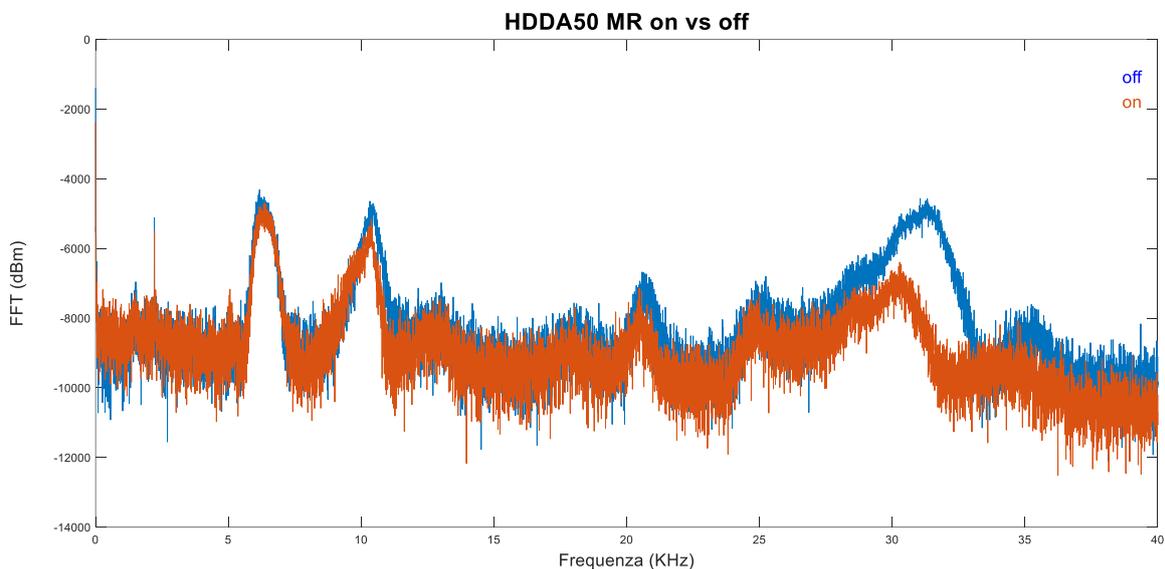


Figura 7.11 FFT del segnale in output con laser off (curva blu) e on (curva rossa).

Le curve FFT riportate in figura 7.11 attestano che l'obiettivo del lavoro di tesi è stato raggiunto. Con l'HDDA 50 MR (costituito comunque al 50% da olio di soia) si è riusciti ad ottenere una sufficiente trasmissione acustica e, soprattutto, un metamateriale acustico bio-based con una modulabilità delle proprietà completamente reversibile. In un tempo di tre minuti (come per il campione BEDA MR) si raggiunge la stabilità del segnale in entrambi i casi, quindi sia accendendo che spegnendo il polimero.

Si è dimostrato che anche con questo polimero parzialmente bio-based si è riusciti ad ottenere una tecnologia con la quale realizzare un interruttore acustico simile a quella presentata nell'articolo "Tunable photo-responsive elastic metamaterials" di Gliozzi et al. del 2020 (su cui si basa il lavoro di tesi). Prendendo infatti un segnale con una frequenza di 32 KHz si osserverà una trasmissione a laser spento e una non trasmissione con laser acceso, proprio come nell'articolo sopra citato era stato fatto utilizzando un metamateriale realizzato in BEDA.

Purtroppo, il segnale non è ancora molto pulito e l'efficienza di trasmissione sufficientemente alta. Considerando però che le proprietà di BEDA MR e HDDA 50 MR sono abbastanza simili, soprattutto il loro modulo elastico, probabilmente vi sono difetti macroscopici nel campione. Esaminando le foto dei metamateriali realizzati (figura 7.2) si possono appunto identificare bolle d'aria all'interno. Queste sono causate dal calore sviluppato durante la fotoreticolazione (l'HDDA ha una polimerizzazione piuttosto esotermica) che permette il passaggio allo stato gassoso da parte dell'etanolo. Quindi senza tali bolle si avrebbe quasi sicuramente un segnale in output molto più pulito e con un'intensità elevata.

7.3.5 Confronto tra simulazioni e valori sperimentali

Si eseguono le stesse due tipologie di simulazioni agli elementi finiti già descritte nel capitolo 6.3.5 (diagramma di dispersione della cella periodica e calcolo dell'energia elastica dispersa in funzione della frequenza). I valori inseriti nel software come variabili sono il modulo elastico (tabella 7.4), il coefficiente di Poisson (considerato uguale a 0,3 per tutti i materiali) e la densità che è stata calcolata utilizzando la regola delle miscele ($\rho_{HDDA\ 20} = 1034\text{ Kg/m}^2$, $\rho_{HDDA\ 40} = 1028\text{ Kg/m}^2$, $\rho_{HDDA\ 50} = 1025\text{ Kg/m}^2$).

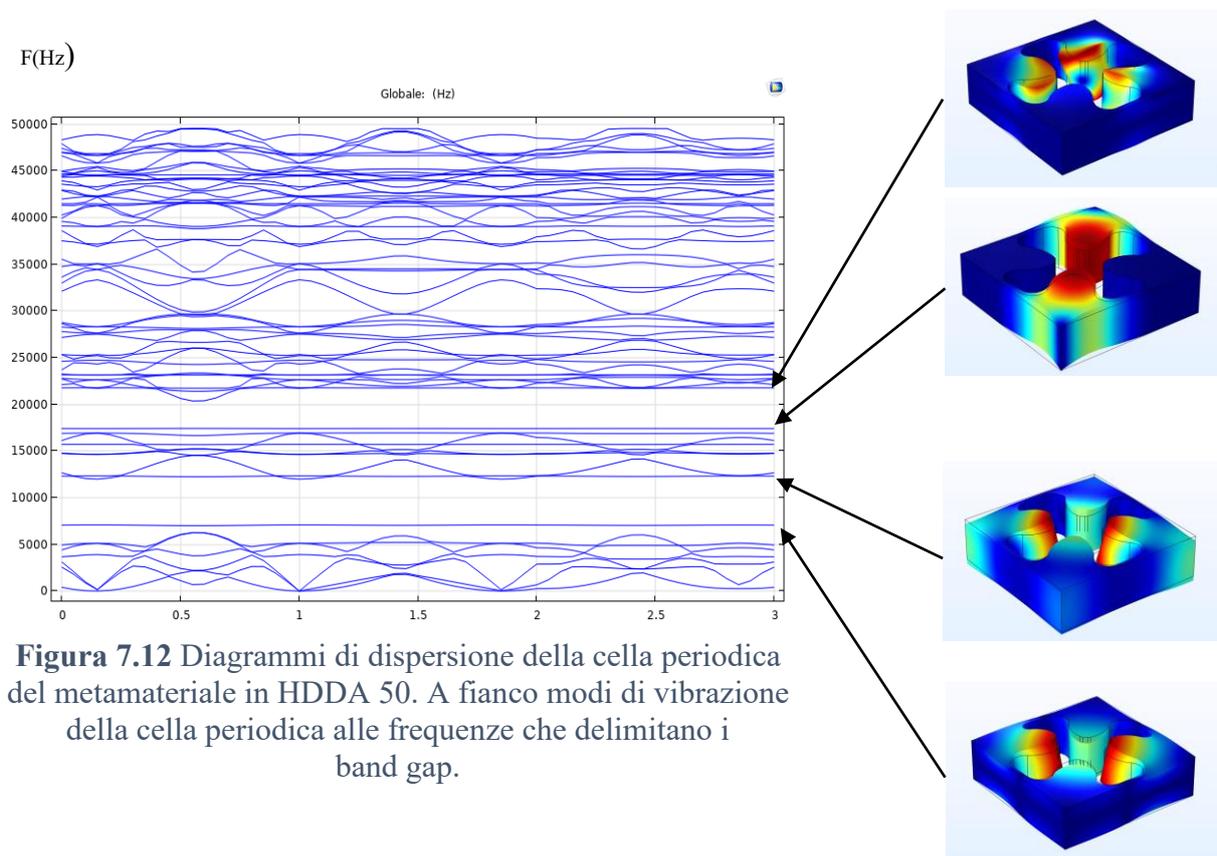


Figura 7.12 Diagrammi di dispersione della cella periodica del metamateriale in HDDA 50. A fianco modi di vibrazione della cella periodica alle frequenze che delimitano i band gap.

La prima simulazione restituisce come risultati tre grafici molto simili (in figura 7.12 è riportato quello riferito al metamateriale HDDA 50). Visto che in questo caso il modulo di Young è l'unica variabile importante, i grafici di dispersione sono quasi uguali e presentano ognuno due band gap. Gli AMM in HDDA 40 e HDDA 50 hanno caratteristiche così vicine che gli intervalli privi di onde di Bloch sono quasi coincidenti nei due grafici: tra 7 e 12 KHz e tra 12 e 22 KHz. In effetti se si va a confrontare questi dati con l'FFT di HDDA 50 (figura 7.10) si nota che proprio nei due intervalli 7 – 9 KHz e 17 - 24 KHz si hanno dei possibili

band gap, o comunque delle zone dove il segnale in output subisce un grosso ridimensionamento. Considerando le enormi semplificazioni di calcolo in questo caso i risultati sperimentali e quelli dati dalla simulazione sono assolutamente sovrapponibili. Il metamateriale in HDDA 20 invece mostra tali band gap a frequenze inferiori: tra 6 e 10 KHz e tra 14 e 17 KHz. Soprattutto il primo è confrontabile con i rispettivi dati sperimentali. Infatti, il grafico FFT di HDDA 20 (figura 7.10) mostra tra 7 e 10 KHz una riduzione del segnale in output che, al netto del segnale non così molto chiaro e nitido, potrebbe essere un band gap acustico.

La simulazione eseguita sull'intero campione invece ha generato tre grafici piuttosto diversi fra loro (figure 7.12, 7.13 e 7.14). Il metamateriale in HDDA 20 ha mostrato tre frequenze con un'energia dispersa dell'ordine di 10^{-10} J. In particolare, il picco maggiore (a 13,2 KHz) ha un possibile riscontro sperimentale: proprio a circa 12 KHz la trasformata di Fourier mostra un'evidente valle riconducibile a un calo dell'intensità del segnale in output. Negli altri due metamateriali è invece individuata una sola frequenza con grossa dispersione di energia elastica, ma in quantità decisamente maggiore: nell' HDDA 40 dell'ordine di 10^{-8} J e nell' HDDA 50 di 10^{-6} J.

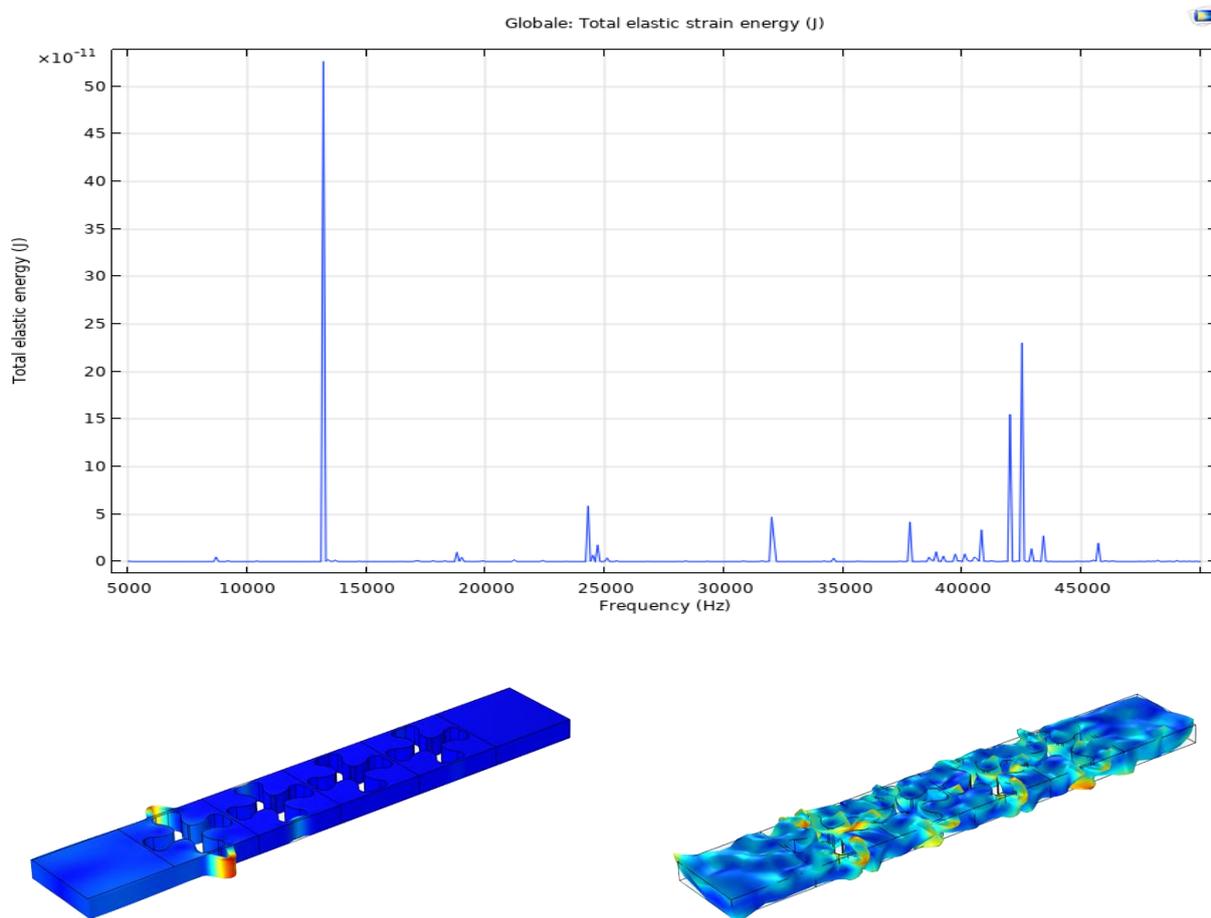


Figura 7.13 Dall'alto: grafico dell'energia elastica dispersa dalla struttura dell'AMM realizzato in HDDA 20 in funzione della frequenza a cui è dato l'impulso; modi di vibrazione del metamateriale sottoposto a un impulso di frequenza pari a 13,2 KHz (a sinistra) e a 42,5 KHz (a destra).

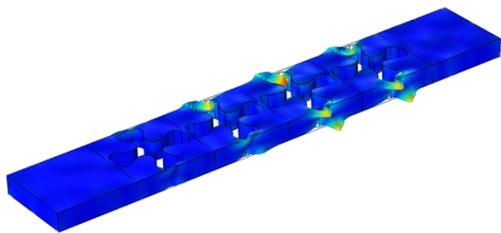
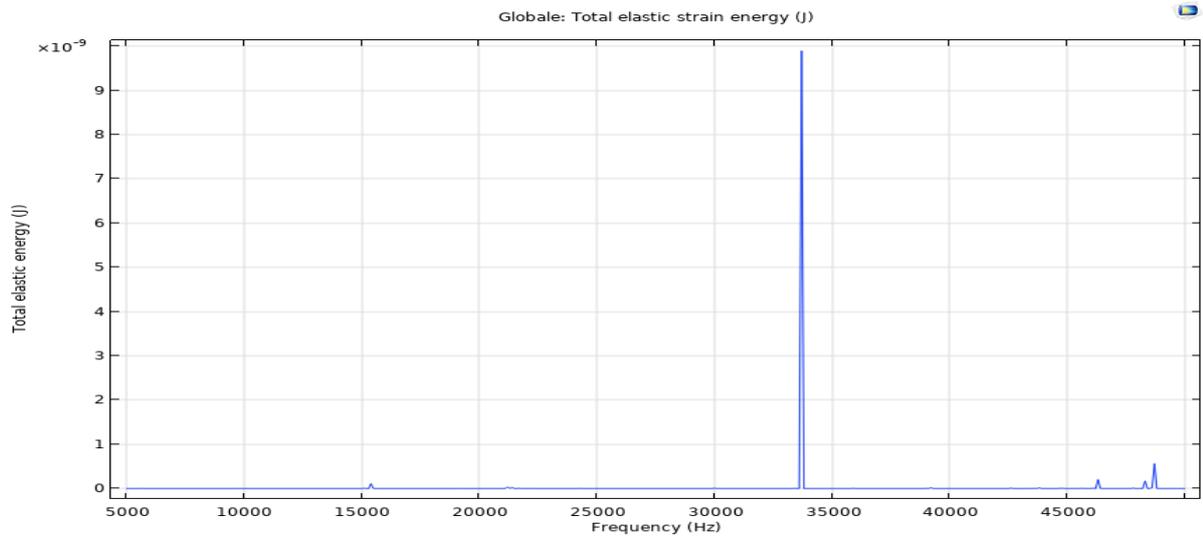


Figura 7.14 Sopra: grafico dell'energia elastica dispersa dalla struttura dell'AMM realizzato in HDDA 40 in funzione della frequenza a cui è dato l'impulso. Sotto: modi di vibrazione del metamateriale sottoposto a un impulso di frequenza pari a 33,7 KHz.

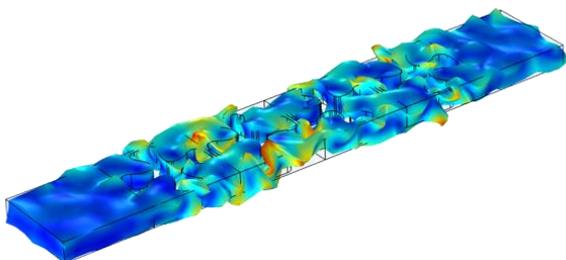
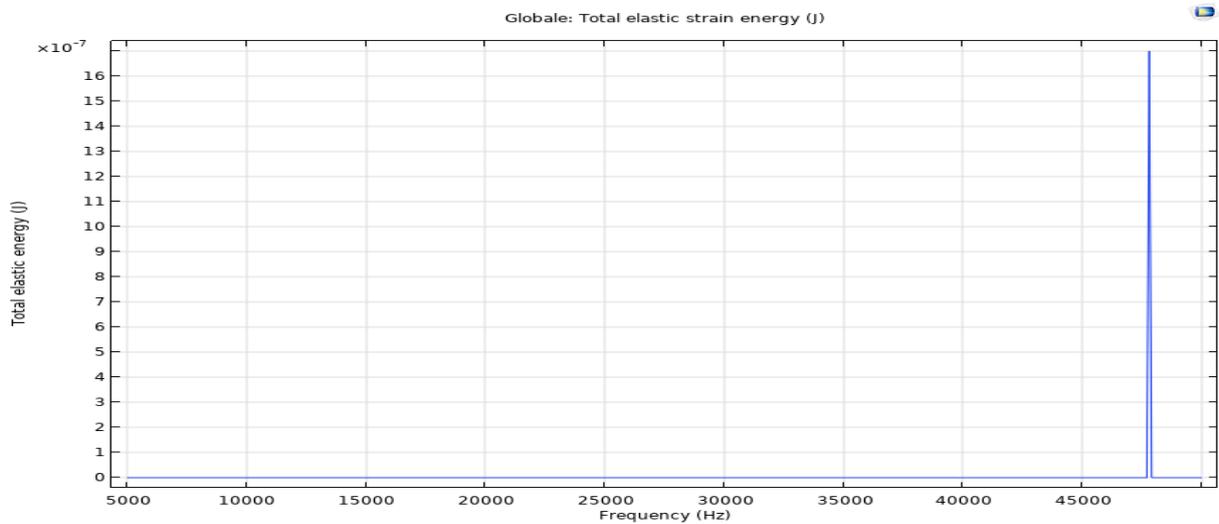


Figura 7.15 Sopra: grafico dell'energia elastica dispersa dalla struttura dell'AMM realizzato in HDDA 50 in funzione della frequenza a cui è dato l'impulso. A fianco: modi di vibrazione del metamateriale sottoposto a un impulso di frequenza pari a 47,8 KHz.

8. Conclusioni

Traendo le conclusioni del lavoro di questa tesi, si può affermare che l'obiettivo di produrre un metamateriale acustico modulabile con un polimero bio-based è stato in buona parte raggiunto. Infatti, l'AAMM composto per metà da olio di soia ha dimostrato di poter trasmettere un segnale acustico e di poter essere modificato a distanza utilizzando un fascio laser.

Inoltre, nel nuovo metamateriale creato è stata individuata una frequenza alla quale si potrebbe teoricamente costruire un interruttore acustico (32 KHz), in maniera simile all'articolo a cui quest'attività sperimentale si è ispirata.

Tuttavia, bisogna sottolineare che è stato possibile ottenere proprietà di trasmissione acustica ottimali come quelle presentate dal metamateriale di riferimento realizzato in polimero di derivazione petrolchimica.

Già da una prima analisi dei dati presenti in letteratura, poi confermati dai test sperimentali sopra descritti, si nota che i polimeri bio-based sono caratterizzati da basse rigidità e basse temperature di transizione vetrosa. Questo risulta essere un grande svantaggio nella produzione di tecnologie per il settore acustico. Il basso modulo di Young non permette ancora di presentare i polimeri di derivazione naturale come valida opzione in questo ambito. Rispetto, ad esempio, a una lega metallica o a polimeri più rigidi, in questo caso l'efficienza di trasmissione acustica e l'ampiezza del segnale in output sono limitate e non adatte ad applicazioni avanzate. Inoltre, il comportamento viscoelastico tipico dei polimeri rende difficoltose e più complesse le simulazioni, complicando perciò la previsione delle proprietà di trasmissione.

Una conseguenza della bassa rigidità è l'ulteriore problema riscontrato nel lavoro sperimentale presentato: i reticolanti e gli additivi (necessari per migliorare le proprietà meccaniche del materiale) complicano il processo di produzione, portando alla generazione di bolle e di altri difetti all'interno del metamateriale.

Il lavoro realizzato è tuttavia solo uno studio preliminare di una possibile ricerca molto più vasta e, in quanto tale, è inevitabilmente affetto da limitazioni. Il metamateriale modulabile prodotto dimostra ampi margini di miglioramento, i quali possono riguardare sia il materiale in sé, sia le tecniche di produzione.

L'obiettivo finale è quello di produrre un polimero derivato da fonti naturali con una rigidità tale da avere un'elevata efficienza di trasmissione acustica. Una soluzione possibile potrebbe essere quella di aggiungere all'AESO un reticolante anch'esso bio-based, ovvero una molecola polifunzionalizzata derivante da oli o piante che però dimostri buona affinità con l'AESO.

Per quanto riguarda le tecniche di produzione, vi è la ragionevole certezza di poter migliorare la qualità dei campioni in polimero HDDA 50 usando una stampante 3D (SLA o DLP), ottenendo spettri di trasmissione molto più puliti. L'uso di una stereolitografia per la realizzazione di un metamateriale bio-based è una tecnica promettente utilizzabile in futuri studi in questo ambito. Tali tecniche potranno essere utilizzate in lavori futuri basandosi sui risultati qui ottenuti.

In conclusione, la presente attività di tesi ha dimostrato che unire una tecnologia innovativa come i metamateriali a un ambito di ricerca che ha come obiettivo la sostenibilità ambientale è assolutamente realizzabile. Inoltre, questo lavoro ha permesso di mostrare che è possibile

produrre metamateriali acustici modulabili, prodotti tramite stampa 3D, impiegando polimeri bio-based.

9. Bibliografia

1. Perlack, Robert D, Lynn L Wright, Anthony F Turhollow, Robin L Graham, Bryce J Stokes, and Donald C Erbach. "Biomass as Feedstock for A Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply" (2005)
2. Rodger M. Walser, "Electromagnetic metamaterials," *Proc. SPIE 4467, Complex Mediums II: Beyond Linear Isotropic Dielectrics*, (9 July 2001)
3. Veselago, V.G. "The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ ." *Sov. Phys. Usp.* 1968, 10, 509–514
4. Todisco Francesco, Esposito marco, "I Metamateriali: Invisibilità e Rifrazione Negativa in Mezzi Nanochirali", *Ithaca: viaggio nella scienza VII* (2016)
5. Pendry, JB, AJ Holden, WJ Stewart, and Youngs, I, I. "Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures." *Physical Review Letters* 76.25 (1996): 4773-776
6. Sigalas, M.M., and E.N. Economou. "Elastic and Acoustic Wave Band Structure." *Journal of Sound and Vibration* 158.2 (1992): 377-82
7. Kushwaha, M.S.; Halevi, P.; Dobrzynski, L.; Djafari Rouhani, B. "Acoustic band structure of periodic elastic composites." *Phys. Rev. Lett.* 1993, 71, 2022–2025
8. Laude, Vincent. "Phononic Crystals." Vol. 26. Berlin/Boston: De Gruyter, 2015. De Gruyter Studies in Mathematical Physics
9. Lu, Ming-Hui, Liang Feng, and Yan-Feng Chen. "Phononic Crystals and Acoustic Metamaterials." *Materials Today (Kidlington, England)* 12.12 (2009): 34-42. Web.
10. Prosino, Samuele. "Nissan e il metamateriale acustico". *Formulapassion.it* (2020)
11. Gallucci, Matteo. "Nissan presenta una nuova tecnologia al CES 2020". *Motorbox.com* (2020)
12. Comsol, "Manipulating and Controlling Sound: The Development of Acoustic Metamaterials. From consumer audio to ultrasound imaging, the impact of new metamaterial structures for acoustic cloaking is far-reaching." *COMSOL News 2017 Acoustics Edition*, 2017
13. Bacigalupo, Andrea, Maria Laura De Bellis, and Diego Misseroni. "Design of Tunable Acoustic Metamaterials with Periodic Piezoelectric Microstructure." *Extreme Mechanics Letters* 40 (2020)

14. Baz, A. "The Structure of an Active Acoustic Metamaterial with Tunable Effective Density." *New Journal of Physics* 11.12 (2009): 123010. Web.
15. Lee, K. J. B, Myoung Ki Jung, and Sam H Lee. "Highly Tunable Acoustic Metamaterials Based on a Resonant Tubular Array." *Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics* 86.18 (2012): Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics, 2012-11, Vol.86 (18)
16. Wang et al, Harnessing Buckling to Design Tunable Locally Resonant Acoustic Metamaterials, *Phys. Rev. Lett.* 113, 014301 (2014)
17. Xiao, Songwen, Guancong Ma, Yong Li, Zhiyu Yang, and Ping Sheng. "Active Control of Membrane-type Acoustic Metamaterial by Electric Field." *Applied Physics Letters* 106.9 (2015): 91904
18. Chen, Zhe, Cheng Xue, Li Fan, Shu-Yi Zhang, Xiao-Juan Li, Hui Zhang, and Jin Ding. "A Tunable Acoustic Metamaterial with Double-negativity Driven by Electromagnets." *Scientific Reports* 6.1 (2016): 30254. Web.
19. Xia, Baizhan, Ning Chen, Longxiang Xie, Yuan Qin, and Dejie Yu. "Temperature-controlled Tunable Acoustic Metamaterial with Active Band Gap and Negative Bulk Modulus." *Applied Acoustics* 112 (2016)
20. Walker, Ezekiel, Delfino Reyes, Miguel Mayorga Rojas, Arkadii Krokhin, Zhiming Wang, and Arup Neogi. "Tunable Ultrasonic Phononic Crystal Controlled by Infrared Radiation." *Applied Physics Letters* 105.14 (2014): 143503
21. Gliozzi, Antonio S, Marco Miniaci, Annalisa Chiappone, Andrea Bergamini, Benjamin Morin, and Emiliano Descrovi. "Tunable Photo-responsive Elastic Metamaterials." *Nature Communications* 11.1 (2020): 2576.
22. Robin Conrad, "Bio-based polymers and plastics", <https://www.elastomer.kuraray.com/us/bio-based-polymers/>
23. Joseph P. Greene, "Automotive Plastics and Composites", *William Andrew Publishing* (2021)
24. Wang, Shichao, Wei Chen, Hengxue Xiang, Junjie Yang, Zhe Zhou, and Meifang Zhu. "Modification and Potential Application of Short-Chain-Length Polyhydroxyalkanoate (SCL-PHA)." *Polymers* 8.8 (2016)
25. Voet, Vincent S. D, Jarno Guit, and Katja Loos. "Sustainable Photopolymers in 3D Printing: A Review on Biobased, Biodegradable, and Recyclable Alternatives." *Macromolecular Rapid Communications*. 42.3 (2021)
26. Pezzana, Lorenzo, Eva Malmström, Mats Johansson, and Marco Sangermano. "UV-Curable Bio-Based Polymers Derived from Industrial Pulp and Paper Processes." *Polymers* 13.9 (2021)

27. Miao, Jia-Tao, Shuqiang Peng, Meiying Ge, Yuewei Li, Jie Zhong, Zixiang Weng, Lixin Wu, and Longhui Zheng. "Three-Dimensional Printing Fully Biobased Heat-Resistant Photoactive Acrylates from Aliphatic Biomass." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8.25 (2020): 9415-424.
28. Cosola, Andrea, Riccardo Conti, Hansjörg Grützmacher, Marco Sangermano, Ignazio Roppolo, Candido Fabrizio Pirri, and Annalisa Chiappone. "Multiacrylated Cyclodextrin: A Bio-Derived Photocurable Macromer for VAT 3D Printing." *Macromolecular Materials and Engineering* 305.9 (2020)
29. Wu, Bing, Atiqurrehman Sufi, Rajshree Ghosh Biswas, Arika Hisatsune, Vincent Moxley-Paquette, Paris Ning, Ronald Soong, Andrew P Dicks, and André J Simpson. "Direct Conversion of McDonald's Waste Cooking Oil into a Biodegradable High-Resolution 3D-Printing Resin." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8.2 (2020)
30. Qurrat-ul-Ain, Sumaira Khurshid, Zarnab Gul, Jaweria Khatoon, Muhammad Raza Shah, Irum Hamid, Iffat Abdul Tawab Khan, and Fariha Aslam. "Anionic Azo Dyes Removal from Water Using Amine-functionalized Cobalt-iron Oxide Nanoparticles: A Comparative Time-dependent Study and Structural Optimization towards the Removal Mechanism." *RSC Advances* 1.2 (2020)
31. Benkhaya, Said, Souad M'rabet, and Ahmed El Harfi. "Classifications, Properties, Recent Synthesis and Applications of Azo Dyes." *Heliyon* 6.1 (2020)
32. Marina Pilz da Cunha, Evelien A. J. van Thoor, Michael G. Debije, Dirk J. Broer and Albert P. H. J. Schenning . "Unravelling the photothermal and photomechanical contributions to actuation of azobenzene-doped liquid crystal polymers in air and water" *Journal of Materials Chemistry C* (2019)
33. Neumann, Miguel G., Walter G. Miranda, Carla C. Schmitt, Frederick A. Rueggeberg, and Ivo C. Correa. "Molar Extinction Coefficients and the Photon Absorption Efficiency of Dental Photoinitiators and Light Curing Units." *Journal of Dentistry* 33.6 (2005): 525-32.
34. Krushynska, Anastasiia O, Antonio S Gliozzi, Alberto Fina, Dmitry Krushinsky, Daniele Battegazzore, Miguel A Badillo-Ávila, Mónica Acuautila, Stefano Stassi, Camilla Noè, Nicola M Pugno, and Federico Bosia. "Dissipative Dynamics of Polymer Phononic Materials." *Advanced Functional Materials* 31.30 (2021)

