

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Utilizzo di coloranti sensibili ad agenti nucleofili nello sviluppo di materiali stampabili 3D

Relatrice: Dott.ssa Francesca Frascella Co-relatore: Dott. Ignazio Roppolo

Candidata: Beatrice Tosetto

A.a. 2020/2021 Sessione di Laurea Luglio 2021



Indice

SC	SCOPO DEL LAVORO DI TESI					
1	AD	DITIVI	MANUFACTURING E STAMPA 3D	3		
	11	STOR	IA E SVILLIPPO DELL'ADDITIVE MANUFACTURING	4		
	1.1	CLAS	SIEICAZIONE ED ESEMPI DI TECNICHE DI STAMPA 3D			
	13	TECN	ίς με διατά το έδει το προτοροι χωρειζατίου. SI Α ε DI Ρ	10		
	1.3	.1	Processo di fotopolimerizzazione e composizione delle formulazioni utilizzate nelle tecniche vo	 1t		
	 pha	- topol	verization	. 14		
_						
2	ND	IS E CI	IDIs	. 19		
	2.1	NDI	ОН	. 22		
3	CEN	NNI SU	I SENSORI COLORIMETRICI	. 28		
	21	ام ۸		22		
	5.1	APPL	ICAZIONE DELLA LEGGE DI LAMIBERT DEER	. 52		
4	MA	TERIA	LI E METODI	. 34		
	4.1	ΜΑΤ	ERIALI	. 34		
	4.2	Real	IZZAZIONE DELLE FORMULAZIONI	. 37		
	4.3	Отте	NIMENTO DEI CAMPIONI	. 38		
	4.3	.1	Fotopolimerizzazione tramite lampada UV	. 38		
	4.3	.2	Fotopolimerizzazione durante fotoreologia	. 38		
	4.3	.3	Stampa 3D	. 39		
	4.4	Met	ODI DI ANALISI	. 40		
	4.4	.1	Test preliminari	. 42		
	4.4	.2	Fotoreologia	. 42		
	4.4	.3	Spettroscopia IR	. 44		
	4.4	.4	Analisi %gel	. 45		
	4.4	.5	Analisi dinamo meccanica (DMA)	. 45		
4.4.		.6	Permeometro	. 47		
	4.4	.7	Rigonfiamento con solventi	. 48		
	4.4	.8	Spettroscopia UV/Visibile	. 48		
	4.4	.9	Analisi fluorimetrica	. 49		
4.4.		.10	Scansione 3D	. 51		
5	RIS	ULTA	I E DISCUSSIONE	. 52		
	51	Teet	DRELIMINARI	53		
	5.2			ےد . 50		
	5.2	VALL		. 59		
	5.5	V ALC		,		

	5.4	CAR	ATTERIZZAZIONE DELLA VARIAZIONE DELLE PROPRIETÀ OTTICHE A CAUSA DEL CONTATTO CON SPECIE NUCLEOFILE	72		
	5.4.	1	Variazioni delle proprietà fotofisiche per il contatto con soluzioni NH $_3$ /H $_2$ O a pH variabile	75		
	5.4.	2	Variazioni delle proprietà fotofisiche per il contatto con soluzioni DBU/n-esano a concentrazion	е		
	vari	abile	>	90		
	5.5	Util	LIZZO DELL'NDI-OH COME DYE PER LA STAMPA 3D) 7		
	5.6	DISP	POSITIVI APPLICATIVI)5		
	5.6.	1	Fluidica per valutare la presenza di DBU in soluzioni organiche in fase liquida10	26		
	5.6.	2	Dispositivo per valutare il pH di soluzioni acquose in fase vapore1	14		
6	CON	ICLU	ISIONI	16		
7	BIBI	LIOG	RAFIA1	19		
APPENDICII						
	A.1.	VAL	UTAZIONE DELL'INTENSITÀ LUMINOSA DELLA LAMPADA UV IN DIVERSE CONDIZIONI DI SET-UP	. I		
	A.2.	Mo	DELLO MATEMATICO PER L'OTTIMIZZAZIONE DELLO SPESSORE DEL FILM POLIMERICO IMPIEGATO COME INDICATORE			
	DELLA P	RESEN	NZA DI AGENTI NUCLEOFILI	IV		

Scopo del lavoro di Tesi

Questo lavoro di Tesi ha avuto come obiettivo la produzione e la caratterizzazione di materiali polimerici processabili attraverso Digital Light Processing (DLP) e contenenti coloranti in grado di virare in presenza di agenti nucleofili. La combinazione di tali coloranti con questa tecnica produttiva ha come fine la realizzazione di dispositivi polimerici che possano essere utilizzati come sensori ottici con le seguenti caratteristiche: i) capacità di rilevamento di specie nucleofile sia in fase vapore che liquida, sia in soluzioni acquose che organiche; ii) geometria, anche complessa, ottimizzata per l'applicazione sensoristica.

La Digital Light Processing (DLP) è una tecnica di Additive Manufacturing. In generale, i processi di stampa 3D si sono molto sviluppati negli ultimi 30 anni sia in ambito scientifico che industriale, andando a coprire diversi campi applicativi. I materiali polimerici ricoprono la fetta più grande del mercato associato a tali tecniche produttive, venendo usati sia in ambito industriale, ad esempio per la prototipazione rapida, sia nel campo dell'hobbistica. La tecnica utilizzata in questo lavoro di Tesi permette di ottenere oggetti con materiali polimerici a partire da fasi liquide tramite fotopolimerizzazione di layer sovrapposti.

La fotopolimerizzazione è una tecnica di polimerizzazione che permette di realizzare, partendo da una miscela di monomeri e/o oligomeri, materiali solidi tramite irraggiamento con luce UV o Visibile. Questo è possibile grazie alla presenza di un fotoiniziatore, ossia una molecola capace di rispondere alla radiazione incidente dando origine a specie reattive che attivano la polimerizzazione della resina.

Le formulazioni normalmente utilizzate in una stampante 3D di tipo DLP sono quindi costituite da una miscela di monomeri e/o oligomeri e dal fotoiniziatore. È comunque consuetudine, aggiungere un dye (colorante) allo scopo di aumentare la risoluzione lungo l'asse z durante il processo di stampa: il colorante, infatti, assorbendo parte della radiazione incidente, ne diminuisce la penetrazione all'interno della formulazione, andando così a rendere più controllabile la fotopolimerizzazione e permettendo la fabbricazione di strutture più precise.

Solitamente tale colorante, non ha alcuna utilità nell'oggetto finale prodotto al di fuori di migliorare il processo di stampa. D'alta parte, negli ultimi anni si sta diffondendo l'idea di utilizzare dye funzionali, cioè con alcune proprietà che possano essere trasferite all'intero oggetto prodotto, al fine di rendere più performanti i dispositivi realizzati e al contempo favorirne la fase di stampa.

Nello specifico, in questo lavoro di Tesi, è stato utilizzato come dye funzionale l'NDI-OH (4,9-dihydroxy-8methylene-2,7-dioctyl-7,8-dihydrobenzo[Imn][3,8]phenanthroline-1,3,6(2H)-trione), il quale è una specie acida che, in presenza di agenti nucleofili, intercorre in due reazioni di deprotonazione dando origine a specie caratterizzate da colore differente: passando dal giallo al rosso e infine al blu. In questo lavoro di Tesi è stata valutata la possibilità di trasferire tali proprietà fotofisiche al materiale polimerico ottenuto tramite DLP. Sfruttando le caratteristiche di questo colorante, si sono infatti ottenuti dispositivi che possono essere utilizzati come indicatori della presenza di agenti nucleofili (sia basi di Brønsted che di Lewis) in fase liquida o in fase vapore. Si è inoltre valutato se tale colorante permettesse di ottenere una risoluzione ottimale durante la fase di stampa. Per ottimizzare il responso del materiale ottenuto, si è proceduto inizialmente con la scelta della matrice polimerica più opportuna per la dispersione del colorante. Successivamente è stato caratterizzato il sistema matrice/dye e la sua risposta ottica al contatto con agenti nucleofili, testandolo sia con soluzioni acquose contenenti ammoniaca che con soluzioni di un solvente organico e DBU (1,8-Diazabicyclo5.4.0undec-7-ene). Infine, sono stati realizzati due prototipi di dispositivi applicativi e ne è stato valutato il funzionamento.

Nei capitoli successivi verrà innanzitutto descritta la stampa 3D, focalizzandosi sulla tecnica DLP (capitolo 1), verranno introdotte le proprietà del colorante usato (capitolo 2) e verranno forniti alcuni cenni sul funzionamento dei sensori colorimetrici (capitolo 3). Seguirà poi la parte sperimentale, nella quale verranno prima illustrati i materiali e i metodi impiegati (capitolo 4) e poi riportati e commentati i risultati sperimentali ottenuti (capitolo 5). Infine, verranno tratte delle conclusioni sulle sperimentazioni effettuate, prospettando i possibili sviluppi futuri (capitolo 6).

1 Additive Manufacturing e Stampa 3D

Con il termine *Additive Manufacturing* (AM - Manifattura Additiva) si indica una tecnica produttiva che si basa sulla realizzazione di un oggetto a partire da un modello tridimensionale tramite deposizione di materiale strato dopo strato, come definito dalla American Society for Testing Material (ASTM). Questa tipologia di processo si contrappone alla manifattura di tipo sottrattivo, per la quale invece si ottiene il prodotto tramite rimozione del materiale [1]. Le differenze tra queste due tipologie di manifattura sono schematizzate nella Figura 1.1.

Un altro termine spesso usato in ambito di Additive Manufacturing è *Stampa 3D*, o 3D printing. Questa è definita come la fabbricazione di un oggetto tramite deposizione di materiale utilizzando una testina, un ugello o altre tecniche di stampa [1]. Nonostante i termini Stampa 3D e Manifattura Additiva abbiano definizioni semanticamente diverse, essi sono spesso usati come sinonimi, per questo motivo, anche in questo lavoro di Tesi verranno ritenuti interscambiabili. È però utile sottolineare come generalmente AM venga maggiormente utilizzato per processi caratterizzati da elevati dimensioni e costi, soprattutto in ambito industriale, mentre stampa 3D è più associato a processi a basso costo, tipicamente di carattere artigianale o hobbistico.



Figura 1.1. Rappresentazione schematizzata di Manifattura Sottrattiva (sopra) e Manifattura Additiva (sotto) [2].

In generale, per produrre un oggetto tramite stampa 3D vengono eseguiti diversi step, i quali sono riassunti nella Figura 1.2. È necessario partire da un modello CAD (Computer-Aided Design) dell'oggetto, che contenga tutte le informazioni geometriche del componente [3]. Il modello CAD viene poi convertito in formato STL (o in altri formati letti dalla stampante 3D); successivamente subisce un processo di *slicing* in cui il modello viene suddiviso in strati di spessore opportuno, la cui realizzazione sovrapposta porterà alla fabbricazione dell'oggetto finale [3] [4]. Infine, dopo aver fornito alla stampante 3D i parametri di stampa, essa converte il file STL in uno di tipo g-code, il quale contiene tutte le informazioni necessarie al macchinario per la realizzazione dell'oggetto [3], come ad esempio il percorso dell'ugello o la temperatura operativa. La tipologia di informazioni necessarie dipenderà dalla tecnica di stampa 3D impiegata: infatti, come verrà descritto nel paragrafo 1.2, esistono diverse tecniche, le quali sfruttano principi fisico-chimici differenti per la realizzazione dei layer e possono lavorare con materiali diversi.

3D Printing Process



Figura 1.2. Dal modello CAD all'oggetto finale: step attraversati durante la stampa 3D [5].

1.1 Storia e sviluppo dell'Additive Manufacturing

La manifattura additiva è una tecnica produttiva relativamente di recente invenzione, se comparata con le altre tecniche produttive più tradizionali, infatti la prima stampante 3D è stata sviluppata solo negli anni Ottanta del Novecento. D'altra parte, in questi 40 anni ha subito una notevole evoluzione, offrendosi oggigiorno come valida alternativa alle convenzionali tecnologie di manifattura, ovvero quella di tipo sottrattivo e la formatura [6].

Charles Hull brevettò la prima stampante 3D nel 1986; questa sfruttava la tecnica della *Stereolitografia* (SLA), nella quale un laser viene impiegato per fare fotopolimerizzare una formulazione monomerica o oligomerica liquida, irraggiandola punto per punto fino al completamento del layer [7]. In seguito, nel 1990, Scott Crump sviluppò e brevettò il processo *Fused Deposition Modeling* (FDM), noto anche con il nome non brevettato di *Fused Filament Fabrication* (FFF). Questa tecnica prevede la deposizione attraverso un ugello di un filamento di materiale polimerico termoplastico rammollito, il movimento spaziale dell'ugello è controllato in modo da ottenere le geometrie opportune dei layer e quindi dell'oggetto finale [8].

Inizialmente queste due tecniche furono usate solo nel campo del *Rapid prototiping*, ovvero per la produzione di prototipi, poiché permettevano di realizzarli in modo molto più veloce rispetto alle tecniche tradizionali e soprattutto davano la possibilità di fabbricare oggetti con geometrie complesse, difficilmente ottenibili con altre tecniche, e personalizzabili a costi contenuti [9]. L'utilizzo di queste tecniche di stampa 3D in altri settori era limitato a causa della scarsa risoluzione e della bassa disponibilità di materiali lavorabili; infatti, con la SLA si potevano lavorare solo resine acrilate mentre con la FDM solo polimeri termoplastici bassofondenti [9].

Negli ultimi 30 anni, gli sviluppi tecnologici e nella scienza dei materiali, hanno permesso di progettare sempre più tipologie di tecniche di stampa 3D, migliorando la risoluzione ottenibile, velocizzando i processi e allargando la scelta dei possibili materiali utilizzabili: spostandosi dai soli polimeri e raggiungendo anche i metalli, i ceramici e materiali compositi [9]. Ciò ha permesso a questo tipo di produzione di essere impiegata sia in ambito scientifico che industriale, ad esempio nei settori aerospaziale e high-performance automotive, ma anche nel campo della moda e dell'architettura e del biomedicale, ad esempio per la realizzazione di protesi [8] [10] [11] [12]. Nella Figura 1.3 sono riportati i principali settori di impiego dell'Additive Manufacturing aggiornati al 2017 e si prevede che per il 2024 il mercato mondiale dell'AM possa arrivare a superare i 35 miliardi di dollari [13].



Figura 1.3. Settori di impiego dell'Additive Manufacturing aggiornato al 2017 [14].

Rispetto alle tecniche convenzionali, l'Additive Manufacturing offre notevoli vantaggi: uno dei principali è nei minori costi di investimento legati all'avviamento di un nuovo impianto produttivo. Infatti, gli impianti che lavorano con tecniche convenzionali generalmente hanno costi di investimento molto elevati, mentre con l'Additive Manufacturing questa voce di spesa viene quasi completamente eliminata, facendo sì che il costo per la produzione di un componente dipenda quasi esclusivamente dal costo delle materie prime e dai consumi energetici (anche questi limitati) [2] [8]. Differentemente da queste, Le tecniche di produzione convenzionali risultino economicamente convenienti e sostenibili solo se la produttività richiesta è sufficientemente elevata, grazie a fattori di scala come mostrato nella Figura 1.4 [2]. Nel 2012 il limite di pezzi prodotti per il quale risultava conveniente l'utilizzo di AM era stato stimato intorno alle 5000 unità, ma questo valore è sicuramente aumentato grazie alla drastica diminuzione dei costi delle stampanti 3D nel tempo [4] [15].



Figura 1.4. Andamento del costo di un componente realizzato con tecniche convenzionali (nero e grigio) o Additive Manufacturing (rosso) in funzione della produttività dell'impianto [2].

Un altro vantaggio offerto dall'Additive Manufacturing è la possibilità di personalizzazione dei componenti prodotti: infatti, come detto prima il costo è legato solo al materiale utilizzato, perciò produrre un determinato numero di componenti identici ha lo stesso costo di produrre componenti diversi [8]. Inoltre, tali tecniche permettono di diminuire nettamente i costi e i rischi di magazzino in quanto è possibile impostare la produzione su richiesta [4] [15]; un altro aspetto positivo consiste nel fatto che gli scarti di materiale sono estremamente limitati ed in aggiunta una parte di tale scarto può essere direttamente riutilizzato per la produzione di altri pezzi [6]. Ovviamente però le tecniche di stampa 3D presentano anche degli svantaggi rispetto alle tecniche convenzionali, questi consistono principalmente nella disomogeneità delle proprietà dei componenti. Un altro svantaggio dell'AM è che spesso si ottengono oggetti con proprietà meccaniche basse. Tale problematica ha rilevanza differente a seconda della tecnica di stampa 3D utilizzata, ad esempio è un importante problema nella FDM e minore nel caso del *Selective Laser Melting* (SLM) (vedi paragrafo 1.2) [8].

Le considerazioni fatte sui vantaggi della stampa 3D in ambito industriale spiegano come mai i settori di maggiore diffusione dell'Additive Manufacturing siano settori di nicchia, in cui la produttività richiesta è bassa e la personalizzazione dei componenti è alta.

1.2 Classificazione ed esempi di tecniche di stampa 3D

Al giorno d'oggi esistono molte tecniche di stampa 3D, le quali sfruttano principi di funzionamento differenti e possono lavorare con materiali diversi. Nel 2009 l'ASTM ha suddiviso i processi di stampa 3D nelle seguenti classi:

- *Binder jetting*: tecnica in cui viene depositato, strato dopo strato, un legante su un letto di polveri del materiale con cui realizzare l'oggetto;
- *Direct energy deposition*: tecnica in cui viene impiegata un'energia termica per fondere il materiale mentre questo viene depositato;
- Material extrusion: tecnica in cui il materiale viene estruso tramite una testina;
- *Material jetting*: tecnica simile alle stampanti 2D a getto di inchiostro, in cui il materiale viene depositato in fase liquida, goccia dopo goccia;
- *Powder bed fusion*: tecnica in cui viene utilizzata un'energia termica per fondere selettivamente un letto di polveri o per farle sinterizzare;
- Sheet lamination: tecnica in cui vengono sovrapposti ed incollati strati sagomati del materiale solido;
- *Vat photopolymerization*: tecnica in cui si parte da una resina fotopolimerizzabile, la quale viene reticolata irraggiandola selettivamente con un laser o un'altra sorgente luminosa [16].

Le principali tecniche di stampa 3D sono, oltre alle già accennate FDM e SLA, la *Selective Laser Sintering* (SLS), la *Selective Laser Melting* (SLM), la *three-Dimensional Printing* (3DP), la *Inkjet 3D Printing* (i3DP), la *Direct Energy Deposition* (DED), la *Direct Ink Writing* (DIW) e la *Digital Light Processing* (DLP) [8]. Tali tecniche verranno brevemente descritte di seguito per poi approfondire nel paragrafo 1.3 quelle di tipo vat photopolymerization e nello specifico la DLP, ovvero quella impiegata in questo lavoro di Tesi.

La FDM è la tecnica più comunemente nota, impiegata sia in ambito industriale che biomedicale che nell'hobbistica [4]. In questa tecnica di stampa 3D vengono estrusi dei filamenti di polimeri termoplastici rammolliti, riscaldati a una temperatura adeguata dalla testina di stampa. Il filamento, una volta rammollito viene

depositato su di una piattaforma di crescita o su un layer precedentemente depositato, grazie al movimento sul piano xy della testina di stampa motorizzata. Al completamento del layer, avviene un movimento lungo l'asse z e si prosegue con la stampa dello strato successivo; il movimento verticale può essere o della piattaforma (verso il basso) o della testina di stampa (verso l'alto) a seconda della conformazione della stampante impiegata. Nella Figura 1.5 è riportata una rappresentazione schematica del funzionamento della FDM [5] [8].



Figura 1.5. Rappresentazione schematica del funzionamento dalla FDM [5].

Il processo si basa sulle caratteristiche intrinseche dei materiali termoplastici impiegati, in quanto, in seguito ad un riscaldamento adeguato, questi diventano un materiale viscoso, facilmente estrudibile, mentre dopo il raffreddamento il materiale riacquista la solidità. Le proprietà meccaniche finali dell'oggetto dipendono da una serie di parametri di stampa, tra cui lo spessore dei layer, lo spessore del filamento polimerico impiegato (solitamente compreso tra 1.75 e 3 mm) e la presenza di un air gap tra layer successivi o all'interno dello stesso [4] [5] [8]. Nel complesso: l'oggetto risulta meccanicamente debole a causa della scarsa adesione tra gli strati e per la formazione di distorsioni intra-layer; la finitura superficiale è bassa e si possono distinguere gli strati sovrapposti; per ottenere geometrie complesse può essere necessario stampare una struttura di supporto, la quale dovrà essere rimossa alla fine del processo di stampa [5] [8]. Questa tecnica ha però notevoli vantaggi, quali l'elevata velocità, il basso costo rispetto ad altre tecniche di stampa 3D e la possibilità di utilizzare più testine di stampa così da produrre oggetti multimateriale [4] [5] [8].

La DIW è una tecnica analoga alla FDM, la quale permette però di lavorare anche con materiali non termoplastici. Infatti, nella DIW viene estruso dalla testina di stampa uno slurry o una pasta, il cui consolidamento una volta estruso è dovuto all'evaporazione di un solvente impiegato, oppure a processi di reticolazione attivati tramite temperatura, luce o fasci ionici. Al fine di ottenere una discreta fedeltà al modello geometrico che deve essere realizzato, Il processo sfruttato per il consolidamento deve essere molto rapido [17]. La SLM, la SLS e la 3DP sono tutte tecniche che partono da un letto di polveri del materiale da stampare. La differenza tra esse è sul come si ottengano i layer durante la stampa: nei primi due casi viene fornita energia termica (tecniche di Powder bed fusion) mentre nella 3DP viene depositato un legante (tecnica di Binder Jetting). Le proprietà dell'oggetto finale sono fortemente influenzate da dimensioni e forma delle polveri, le quali determinano la densità di impaccamento del letto, per questo si usano, in particolare per la SLS, preferibilmente particelle sferiche con dimensioni tra 20 e 80 µm [4] [8].

In tutte e tre queste tecniche, dopo la produzione di ogni layer, un rullo vi dispone un nuovo strato di polveri e il processo di stampa continua. Alla fine del processo le polveri in eccesso vengono rimosse tramite aspirazione sottovuoto e riciclate al processo di stampa. La SLM, la SLS e la 3DP hanno il vantaggio, rispetto alla FDM, di non necessitare di strutture aggiuntive, in quanto il letto di polveri stesso funge da supporto all'oggetto prodotto; Nella Figura 1.6 è schematicamente rappresentato il funzionamento della tre tecniche di stampa [8].



Figura 1.6. Rappresentazione schematica del funzionamento dalla 3DP (sopra), della SLM e della SLS (sotto) [8].

Le tecniche SLM e SLS sono molto simili tra loro: in entrambi casi viene fornita un'energia termica tramite un laser. Nel caso della SLM, l'energia fornita porta a fusione le polveri, le quali si consolidano con la solidificazione; nel caso della SLS non si arriva a completa fusione delle particelle, bensì viene fornita solo l'energia necessaria ad attivare fenomeni di sinterizzazione delle polveri. Uno svantaggio di queste due tecniche è l'elevato consumo energetico, però la SLS permette di diminuirlo a parità di materiale impiegato, oppure offre la possibilità di lavorare con materiali più altofondenti. La SLM viene solitamente impiegata con alluminio e acciaio, mentre la SLS con diverse tipologie di materiali ceramici, polimerici e metallici. In entrambi i casi, si possono ottenere strutture molto complesse, con una elevata risoluzione, per questo tali tecniche vengono utilizzate ad esempio per la produzione di scaffold nell'ingegnerie tissutale [8].

La 3DP risolve ulteriormente il problema dell'elevata energia termica richiesta nella SLM in quanto l'adesione tra le polveri è demandata all'utilizzo di un legante; in questo caso le proprietà dell'oggetto dipendono fortemente dalla natura chimica e dalla reologia del legante impiegato oltre che dalla sua velocità di deposizione [5] [8]. Solitamente gli oggetti ottenuti tramite 3DP hanno un elevata porosità residua, rispetto ai processi SLS e SLM e necessitano di post-trattamenti [8].

La i3DP e la DED hanno un funzionamento simile alla FDM ovvero una testina motorizzata si muove nelle tre direzioni rispetto alla piattaforma di stampa e il materiale estruso da essa viene depositato per la produzione di ogni layer. La differenza tra le tecniche sta nel materiale impiegato e quindi nel fenomeno sfruttato per la consolidazione di esso: nella FDM si utilizza un filamento di un polimero termoplastico, con la i3DP si utilizza una sospensione di particelle ceramiche in acqua o in un legante organico e la consolidazione del layer è dovuta all'evaporazione dell'acqua o alla solidificazione del legante. Con la i3DP vengono prodotti ad esempio degli scaffold in zirconia impiegati nell'ingegneria tissutale. La qualità degli oggetti stampati dipende da fattori come la potata estrusa, le dimensioni dell'ugello e la velocità di stampa. Come per la FDM, il più importante svantaggio di questa tecnica è la basa adesione tra gli strati [8].

La DED può essere considerata una via di mezzo tra la FDM e alla SLM. Il moto della testina è analogo alla FDM, come detto prima. Però l'alimentazione di questa stampante consiste in polveri o filamenti che vengono fatti fondere attraverso un laser o un fascio elettronico. L'utilizzo della fonte energetica per fondere il materiale rende la DED simile alla SLM, ma invece di agire selettivamente su un letto di polveri, il materiale viene fuso prima della deposizione. Con questa tecnica si possono lavorare oggetti di grandi dimensioni: esistono stampanti commerciali con un volume di stampa di 6 x 1.4 x 1.4 m³. Il processo è molto veloce, ma si ottengono qualità superficiali peggiori e geometrie più semplici rispetto alle tecniche di SLM e SLS. Per questi motivi la DED spesso viene utilizzata per produrre oggetti voluminosi con geometrie poco complesse o per le riparazioni di grandi componenti. I materiali adoperati sono solitamente: titanio, alluminio, acciaio o leghe leggere [8].

Le altre due tecniche di maggior impiego sono la SLA e la DLP. Sono tecniche di tipo vat photopolymerization, ovvero sfruttano una sorgente luminosa (UV o visibile) per attivare selettivamente la polimerizzazione di una formulazione liquida disposta in una vasca. In questo lavoro di Tesi si è scelto di lavorare con una stampante di tipo vat photopolymerization poiché l'impiego di materiali precursori in fase liquida rende facile la dispersione dell'NDI-OH impiegato. Nello specifico è stata utilizzata una stampante di tipo DLP poiché essa permette di aumentare fortemente la velocità di produzione di un singolo oggetto rispetto alla SLA. Le due tecniche di stampa verranno più dettagliatamente descritte nel paragrafo 1.3.

1.3 Tecniche di stampa 3D vat photopolymerization: SLA e DLP

Le tecniche di stampa 3D di tipo vat photopolymerization (polimerizzazione in vaschetta) fanno riferimento a tutte quelle tecniche che sfruttano la fotopolimerizzazione di una resina monomerica e/o oligomerica, inizialmente liquida. Il processo della fotopolimerizzazione e la composizione delle formulazioni impiegate verranno descritte nel paragrafo 1.3.1.

Le principali tecniche sono la SLA e la DLP, ma sono state sviluppate anche alcune loro evoluzioni, le quali permettono di migliorare alcune limitazioni che le caratterizzano, come la *Two-photon 3D Printing* (2PP) che permette di migliorare la risoluzione di stampa e la *Continuous Liquid Interface Production* (CLIP) che permette di velocizzare il processo [18].

La stereolitografia (SLA) fu la prima tecnica di stampa 3D sviluppata. Il processo prevede che i layer vengano scansionati, punto per punto, dalla sorgente luminosa (UV o visibile). Al completamento di un layer, la piattaforma di crescita si muove verticalmente rispetto alla vasca dove è depositata la resina polimerica al fine di permettere la formazione di un nuovo strato di formulazione liquida da reticolare, a questo punto inizia la scansione del nuovo layer [4] [17].

I principali elementi presenti in questa tipologia di stampanti sono:

- Una sorgente luminosa (UV o visibile);
- Un sistema di scansione;
- Una piattaforma di crescita;
- Una vasca contenente la formulazione liquida [17].

Questi quattro elementi possono essere disposti con due configurazioni diverse. La prima prende il nome di *top-down* ed è rappresentata nella Figura 1.7 nella parte di sinistra. In questa configurazione la sorgente luminosa e il sistema di scansione sono disposti al di sopra della vasca contenente la formulazione. Per la stampa del primo layer, la piattaforma di crescita si disporrà al di sotto del pelo libero della formulazione liquida, di uno spessore pari a quello del layer da stampare. Proseguendo con il processo di stampa, la piattaforma si abbasserà sempre di più nella vasca. Le stampanti top-down richiedono un elevato quantitativo di resina poiché la vasca deve essere piena e, inoltre, limita l'altezza degli oggetti stampabili attraverso l'altezza della vasca [18] [19].

L'altra possibile configurazione delle stampanti SLA è quella di tipo *bottom-up*. Questa configurazione prevede un assemblamento invertito degli elementi: la sorgente luminosa e il sistema di scansione si trovano al di sotto della vasca. Per la produzione del primo layer la piattaforma di crescita affonda nella formulazione liquida fino a lasciare una distanza dal fondo della vasca pari allo spessore dello strato da stampare; successivamente si attiva la fase di scansione. Poi, per permettere la riformazione di uno strato continuo di formulazione liquida, la piattaforma si alza e si riabbassa [18] [19]. Il materiale scelto per la produzione del fondo della vasca deve rispettare una serie di criteri: deve essere trasparente alla radiazione incidente per permettere l'irraggiamento del layer e deve avere una scarsa affinità con i materiali stampati, così da favorire il distacco del layer stampato dal fondo della vasca. Solitamente vengono usati vetro o materiale polimerico siliconico o fluorurato [17].



Figura 1.7. Rappresentazione schematica della SLA con configurazione top-down (sx) e bottom-up (dx) [19].

Questa seconda configurazione permette di ottenere due vantaggi rispetto alla configurazione top-down:

- La possibilità di lavorare con quantitativi di resina liquida nettamente inferiori, in quanto la vasca non deve necessariamente essere piena;
- Limitare il problema dell'inibizione da ossigeno [18].

L'inibizione da ossigeno consiste nel rallentamento o addirittura nella soppressione del meccanismo di fotopolimerizzazione a causa della presenza di ossigeno molecolare a contatto con la formulazione che sta polimerizzando. Questo, essendo un diradicale, è in grado d'interagire con le specie radicaliche che iniziano e/o propagano la polimerizzazione, causando il loro spegnimento e quindi bloccando il processo di reticolazione. Questo fenomeno verrà descritto nel paragrafo 1.3.1. Il problema dell'inibizione da ossigeno risulta presente nella configurazione top-down poiché il layer che viene irraggiato si trova in contatto con l'atmosfera, mentre nella configurazione bottom-up viene limitato poiché lo strato si trova tra la piattaforma di crescita e il fondo della vasca [18].

La risoluzione ottenibile da questo processo di stampa dipende sul piano xy prevalentemente dallo spot-size del raggio incidente, mentre lungo z dalla penetrazione della radiazione nella resina; è possibile aggiungere alla formulazione degli elementi che assorbano la radiazione, al fine di migliorare questo aspetto (paragrafo 1.3.1). Le dimensioni dello spot-size del raggio possono arrivare fino ad 1 μ m [20], mentre lo spessore del layer varia tra i 1 e i 200 μ m [3]. Il processo è anche influenzato dalle proprietà reologiche della formulazione liquida: se la viscosità risulta eccessiva, tale da rallentare la cinetica di polimerizzazione o ostacolare la formazione del layer di resina, è possibile diminuirla con l'inserimento di solventi oppure lavorando in temperatura [4] [17]. In generale le proprietà reologiche della formulazione liquida sono un parametro importante per tutti i processi di tipo vat photopolymerization, non solo per la SLA.

Una recente evoluzione della tecnica SLA è la 2PP: questa tecnica, come accennato precedentemente, permette di raggiungere risoluzioni nanometriche grazie all'utilizzo di laser a femtosecondi. L'utilizzo di una sorgente luminosa di questo tipo fa sì che la probabilità di attivare la fotopolimerizzazione nel punto irraggiato sia alta mentre decada velocemente al di fuori di tale volume. Con questa tecnica si possono ottenere oggetti con risoluzioni inferiori ai 100 nm. Al momento la 2PP è impiegata solo per scopi di ricerca in quanto è una tecnica molto lenta, gli oggetti prodotti hanno dimensioni limitate e infine i fotoiniziatori adatti allo scopo sono pochi [4].

L'altra tecnica principale di tipo vat photopolymerization è la DLP (Figura 1.8). Le stampanti di questo tipo sono analoghe a quelle di tipo SLA con la configurazione bottom-up; la differenza tra le due tecniche è che, invece di scansionare punto per punto la formulazione liquida, tutto il layer viene irraggiato contemporaneamente grazie ad un sistema di specchi che permette di riflettere selettivamente la sorgente luminosa. Tale sistema è chiamato *Digital Mirror Device* (DMD) ed è composto da un elevato numero di piccoli specchi che possono essere orientati indipendentemente per riflettere o meno la luce verso la resina. Questi specchietti corrispondono ai pixel con cui è possibile irraggiare il layer sul piano xy, perciò determinano la risoluzione ottenibile con questo processo di stampa. A causa di limitazioni dovute a fattori geometrici e ottici, la risoluzione è minore rispetto a quella ottenibile attraverso SLA e raggiunge valori di decine di micrometri. I migliori DMD attualmente disponibili sul mercato hanno una risoluzione del pixel di circa 20 µm. Il vantaggio di questa tecnica è che la velocità di processo risulta nettamente aumentata, poiché un intero layer viene prodotto in un unico step d'irraggiamento [4] [18] [17]. È inoltre possibile sostituire il sistema DMD con uno schermo di tipo LCD, ciò permette di diminuire i costi legati al macchinario, ma diminuisce anche la risoluzione ottenibile [4].



Figura 1.8. Rappresentazione schematica della DLP: 1) oggetto stampato; 2) formulazione liquida; 3) piattaforma di crescita; 4) Sorgente della luce; 5) DMD, 6) fascio luminoso; 7) vaschetta; 8) fondo della vaschetta trasparente alla radiazione [21].

Il processo può essere ulteriormente accelerato con la tecnica CLIP (Figura 1.9), la quale sfrutta il fenomeno dell'inibizione da ossigeno per rimuovere la fase di innalzamento e abbassamento della piattaforma per la formazione del nuovo layer di formulazione liquida, fase che in un processo DLP richiede il tempo maggiore. In questa tipologia di tecnica, il fondo della vasca è realizzato con un materiale che, oltre ad essere trasparente alla radiazione luminosa, è permeabile all'ossigeno. Perciò, in prossimità del fondo della vasca si forma uno strato chiamato *dead zone*, in cui la presenza di ossigeno inibisce totalmente la polimerizzazione e la formulazione

rimane liquida. Perciò la posizione della piattaforma lungo l'asse z non è più definita in relazione al fondo della vasca, ma rispetto alla fine della dead zone [18] [22].



Figura 1.9. Rappresentazione schematica della CLIP [18].

Questa configurazione fa sì che dopo l'irraggiamento di un layer, la piattaforma si possa innalzare del solo spessore del successivo layer da stampare perché il nuovo strato di formulazione viene ricreato dal flusso formatosi per la presenza di formulazione liquida nella dead zone [18].

La CLIP però è ancora fortemente limitata sia nella risoluzione ottenibile, la quale raggiunge massimo 75 µm, che nei materiali utilizzabili, i quali devono rispettare specifici criteri chimici e reologici [23].

In generale, tutti gli oggetti stampati con tecniche vat photopolymerization, dopo la stampa, vengono distaccati dalla piattaforma di crescita e vengono immersi in solventi, ad esempio isopropanolo o etanolo [17], per allontanare eventuale formulazione non reticolata. Dopo, segue una fase di post-fotopolimerizzazione, in cui l'oggetto viene ulteriormente irraggiato per completare la reticolazione del materiale [4]. Infatti, per velocizzare il processo di stampa 3D, solitamente la dose fornita durante l'irraggiamento (intensità luminosa x tempo di irraggiamento) è solo quella sufficiente a far sì che il materiale reticolato non sia più solubile nel suo monomero, e che quindi i layer stampati non vengano solubilizzati dalla formulazione nella vasca.

In generale, gli oggetti stampati con le tecniche di tipo vat photopolymerization presentano alcuni difetti ricorrenti. Ad esempio, specialmente lavorando con componenti massivi, si possono ottenere gradi di reticolazione non omogenei nel volume di materiale. Un'altra problematica ricorrente, con le stampati di tipo bottom-up, consiste nel distacco del componente dalla piattaforma di crescita durante la stampa. Questo tipicamente avviene se il pezzo stampato è troppo pesante o se l'adesione alla piattaforma di crescita non è buona; la qualità di tale adesione dipende principalmente dai parametri di stampa e dall'affinità tra materiale stampato e la piattaforma di crescita. Oltre ciò, anche un'eccessiva viscosità della formulazione liquida può favorire tale distacco, in quando può crearsi un effetto ventosa durante la fase di innalzamento della piattaforma

di crescita. Altri difetti dovuti alle proprietà reologiche della formulazione sono la formazione di porosità e bolle negli oggetti prodotti: questo è dovuto al fatto che l'eccessiva viscosità della resina può complicare il perfetto ricoprimento della vaschetta, causando l'ottenimento di layer discontinui prima dell'irraggiamento.

Un altro difetto spesso presente negli oggetti realizzati con le tecniche di tipo vat photopolymerization è la deformazione (imbarcamento) dei pezzi causata da sforzi residui interni elevati, a volte talmente intesi da causarne addirittura la rottura. La causa di questi sforzi residui risiede nelle caratteristiche intrinseche delle formulazioni: infatti, come verrà approfondito nel paragrafo 1.3.1, le resine acrilate e matecrilate presentano un ritiro volumetrico elevato a seguito del processo di reticolazione [5] [8] [17] [21] [24] [25] [26].

1.3.1 Processo di fotopolimerizzazione e composizione delle formulazioni utilizzate nelle tecniche vat photopolyerization

La fotopolimerizzazione è un processo che permette di ottenere, a partire da una resina liquida, un materiale polimerico solido grazie all'irraggiamento con luce UV o Visibile [22].

La resina liquida è composta da una miscela monomerica e/o oligomerica, dal fotoiniziatore e da altri additivi: ad esempio coloranti o solventi utilizzati per ottimizzare il processo e migliorare la qualità dell'oggetto ottenuto [4]. Le caratteristiche chimiche della miscela di monomeri e oligomeri influiscono fortemente sulle proprietà finali del polimero e sulla cinetica di reticolazione. Il numero, la disposizione e la reattività dei gruppi funzionali determinano maggiormente quest'ultima, mentre le catene centrali hanno più effetti sulle le proprietà chimiche e fisiche del materiale solido ottenuto, anche se il ruolo delle due componenti non è così netto e le due s'influenzano vicendevolmente [4]. Ad esempio, catene contenenti gruppi aromatici permettono di ottenere solitamente un materiale più rigido, mentre catene alchiliche risultano in un materiale più flessibile. D'altra parte, un materiale più rigido, presentando minore mobilità, può portare a un grado di reticolazione inferiore. I monomeri inoltre possono essere monofunzionali o multifunzionali, ovvero contenere un solo gruppo funzionale o più. Questo fattore anche influenza le proprietà finali del polimero, perché un monomero monofunzionale porta alla formazione di catene lineari, mentre monomeri multifunzionali comportano la formazione di un network 3D che aumenta le proprietà meccaniche del polimero finale [17].

Il processo è influenzato anche dalle rispettive concentrazioni di monomeri e di oligomeri. Infatti, l'aumento della concentrazione di oligomeri determina un aumento della viscosità della resina e generalmente un rallentamento nella cinetica di polimerizzazione; è possibile limitare questo problema andando a lavorare in temperatura oppure impiegando dei solventi [4] [17]. Al contempo, un aumento della concentrazione dei monomeri determina una variazione consistente della reticolazione che, se eccessiva, può comportare un deterioramento delle proprietà meccaniche del materiale [17]. Solitamente vengono utilizzate resine acriliche o metacrilate multifunzionali perché presentano una veloce cinetica di reticolazione, adatta ai processi di stampa 3D [4]. Questo tipo di polimeri presenta però un elevato ritiro volumetrico a seguito della fotopolimerizzazione, il quale peggiora la risoluzione ottenibile e determina la formazione di stress residui. Le resine metacrilate presentano un ritiro minore rispetto a quelle acrilate, ma una cinetica di polimerizzazione più lenta, perciò è comune lavorare con una miscela delle due resine. Anche la presenza di oligomeri permette di limitare il ritiro volumetrico, a discapito della cinetica di polimerizzazione [4] [24].

Altri materiali lavorabili con tecniche vat photopolymerization sono le resine epossidiche, le quali presentano un minor ritiro volumetrico, ma possono reticolare solo con fotoiniziatori cationici, i quali presentano degli svantaggi rispetto a quelli più utilizzati [4], come verrà spiegato più avanti.

In generale, il processo di fotopolimerizzazione è reso possibile grazie alla presenza di un fotoiniziatore, ovvero una molecola organica, la quale è in grado di assorbire la radiazione luminosa e dare origine ad una specie reattiva che avvia la reazione di polimerizzazione. Tali molecole presentano solitamente un assorbimento a lunghezze d'onda comprese tra 240 e 450 nm, perciò è possibile eccitarle con radiazioni UV o Visibili [17]. Ovviamente la compatibilità tra il fotoiniziatore e la sorgente luminosa è una caratteristica fondamentale per un processo di fotopolimerizzazione e quindi, in cascata, per la stampa 3D.

I fotoiniziatori possono essere di tipo radicalico o cationico. I più utilizzati sono quelli di tipo radicalico in quanto permettono di ottenere un processo più veloce. Si fa ricorso a iniziatori cationici solo quando si vogliono ottenere polimeri con una struttura più controllata, oppure se il monomero non può essere polimerizzato con un processo radicalico, ad esempio con resine epossidiche [17].

La reazione di fotopolimerizzazione si divide in tre fasi: l'inizio, la propagazione e la terminazione. Durante la fase di inizio, l'iniziatore (*PI*) assorbe energia dalla radiazione incidente (*hv*) e passa ad uno stato eccitato (*PI**); questo può rilassarsi dando rottura omolitica e si ottiene quindi la specie reattiva, ad esempio un radicale libero (R•), questo tipo di fotoiniziatori viene classificato come *Norrish 1*. Esiste anche un'altra tipologia di fotoiniziatori, i *Norrish II*, che prevede la formazione del radicale tramite l'estrazione di un atomo di idrogeno da una molecola donatrice (*co-iniziatore*). Il radicale libero (R•) formatosi tende a reagire per poliaddizione con un monomero (*M*), o con una catena oligomerica generando il radicale (R-M•). A questo punto si avvia la fase di propagazione, i radicali reagiscono per poliaddizione con alti monomeri/oligomeri presenti, formando catene radicaliche sempre più lunghe (M_i). Si arriva alla terminazione quando due catene polimeriche radicaliche ($M_{k-n} \bullet e M_n \bullet$) si incontrano. In questa situazione sono possibili due fenomeni: l'accoppiamento delle due catene o la disproporzione, nel primo caso si forma una catena molto più lunga delle due originali (M_k), mentre nel secondo caso, uno dei due radicali estrae un atomo di idrogeno dall'altro e si ottengono due catene, una satura e una insatura, di lunghezza analoga a quella iniziale ($M_{k-n} \in M_n$) [17] [22]. Tali passaggi possono essere riassunti con le reazioni riportane nella Figura 1.10.

$$PI \xrightarrow{h\nu} PI * \to R \bullet$$

$$R \bullet + M \to R - M \bullet$$
Inizio

 $R - M_k \bullet + M \to R - M_{k+1} \bullet$ Propagazione

$$\begin{split} & M_{k-n} \bullet + M_n \bullet \to M_k & Terminatione \\ & M_{k-n} \bullet + M_n \bullet \to M_{k-n} \ + \ M_n \end{split}$$

Il processo di fotopolimerizzazione può essere ostacolato dalla presenza di ossigeno, tale effetto prende il nome di *inibizione da ossigeno*. L'inibizione da ossigeno è un problema che si presenta quando la fotopolimerizzazione

Figura 1.10. Reazioni di un generico processo di fotopolimerizzazione.

avviene in atmosfera contenente ossigeno. L'ossigeno molecolare, per la sua configurazione elettronica, è una specie bi-radicalica che tende a spegnere le specie reattive che si formano durante il processo di fotopolimerizzazione descritto. L'ossigeno può agire sul fotoiniziatore che si trova allo stato eccitato (PI^*), prendendone il surplus energetico e non facendo quindi formare il radicale iniziale (R^*), oppure l'ossigeno può legarsi ai radicali formatisi durante l'inizio e la propagazione della polimerizzazione creando un nuovo radicale (M_i -O-O*) caratterizzato da una minor capacità di propagazione. Gli effetti dell'inibizione da ossigeno possono tradursi in una cinetica di reticolazione più lenta, un aumento del tempo di induzione (vedi paragrafo 1.1.1), un basso grado di conversione (vedi paragrafo 4.4.3) e l'ottenimento di una superficie appiccicosa [25].

Il fotoiniziatore e la miscela di monomeri e oligomeri sono gli ingredienti indispensabili per ottenere il materiale polimerico, ma possono essere aggiunti dei solventi, per modificare le caratteristiche reologiche della formulazione e soprattutto nelle formulazioni per stampa 3D vengono quasi sempre inseriti dei coloranti (*dye*).

1.3.1.1 Funzione dei coloranti nelle formulazioni per vat photopolymerization

La funzione dei dye inseriti all'interno di formulazioni per stampa 3D basata sulla fotopolimerizzazione è quello di assorbire parte della radiazione incidente per controllare meglio la reazione di polimerizzazione e quindi migliorare la risoluzione nel processo di stampa.

Per capire al meglio il meccanismo attraverso cui questo obiettivo viene raggiunto, è necessario fornire maggiori dettagli sul processo di fotopolimerizzazione, nello specifico sulla fase di inizio. Come detto precedentemente, la fase di inizio prevede l'eccitazione di un fotoiniziatore, il quale genera una specie radicalica che reagisce con le catene monomeriche/oligomeriche presenti. La reazione di formazione del radicale ha una cinetica (traducibile quindi in un'efficienza della reazione) riportata nella Formula 1.1. Essa è direttamente proporzionare alla concentrazione dei fotoiniziatore (*[PI]*), alla sua resa quantica (Φ_i), al suo coefficiente di assorbimento molare (ε_i) e infine, ovviamente dall'intensità luminosa (flusso fotonico) che raggiunge il fotoiniziatore (I_z). Quest'ultima dipende ulteriormente da quanta ne è stata fornita dalla sorgente luminosa (I_o) e quanto questa venga attenuata durante l'attraversamento del cammino ottico fino al raggiungimento del punto considerato. Ciò è modellizzatile attraverso la legge di Lambert-Beer (Formula 1.2), in cui compaiono, oltre che i parametri caratteristici del fotoiniziatore (ε_i , [*PI*]), anche l'intensità inviata della sorgente luminosa (I_o) e la lunghezza del cammino ottico percorso (z). Perciò, quando diminuisce il flusso fotonico nel punto (I_z) (sia perché diminuisce l'intensità iniziale, sia perché aumenta la profondità all'interno della formulazione) allora diminuisce (o si annulla) anche la velocità di generazione della specie radicalica, determinando perciò un minor (o nullo) grado di reticolazione (a parità di tempo di irraggiamento).

$$PI \xrightarrow{\lambda\nu} R \bullet \qquad \qquad R_i = \Phi_i \cdot I_z \cdot \varepsilon \cdot [PI]$$
 (1.1)

$$I_z = I_0 \cdot 10^{-A} \qquad A = \varepsilon_i [PI]z \qquad (1.2)$$

La presenza del colorante permette di influenzare ulteriormente tali fenomeni, in quanto l'assorbimento all'interno di un mezzo è un fenomeno additivo che dipende da tutte le specie chimiche (capaci di assorbire la radiazione luminosa considerata) presenti nella formulazione (formula 1.3). Perciò, inserendo il colorante, diminuisce (a parità di cammino ottico) l'intensità della radiazione trasmessa (*I*_z), come rappresentato nella Figura 1.11. Questo fa sì di contenere il flusso fotonico che arriva in una regione volumetrica più limitata (influisce

sia in profondità che lateralmente), permettendo quindi di evitare fenomeni di sovra-reticolazione e migliorare la risoluzione degli oggetti ottenuti [4] [17] [24].



Figura 1.11. Andamento ideale della trasmissione di una radiazione incidente in funzione della profondità di penetrazione in una formulazione con (blu) e senza (giallo) un colorante come additivo [17].

Nella trattazione sono state fatte alcune semplificazioni e trascurate le fasi successive all'inizio della fotopolimerizzazione. Solitamente modificare certi aspetti, quali parametri di stampa o le composizioni delle formulazioni, può comportare sia effetti favorevoli che sfavorevoli al processo in maniera non facilmente preventivabile, perciò per definirli è necessario trovare un compromesso ottimale [24].

Solitamente i coloranti impiegati per migliorare il processo di stampa non hanno in seguito alcuna utilità nell'oggetto finale [7]. Recentemente la ricerca si è volta nel valutare l'impiego di coloranti che presentino delle proprietà funzionali che possano essere poi trasferite all'oggetto prodotto, come nel caso dell'impiego di NDI-OH in questo lavoro di Tesi. In generale, in ambito accademico è stato indagato l'utilizzo di coloranti di natura metallorganica od organica, come ad esempio cumarine, coloranti azoici e naftalen-diimmidi che possano modificare le loro proprietà (ad esempio colore, proprietà meccaniche, permeabilità) in risposta a stimoli esterni quali temperatura, pH, luce ed altri [4]. Ad esempio, è stato studiato l'utilizzo di tre specie fluorofore (nei tre colori primari) disperse in resine di dietilen glicole diacrilato (DEGDA). Questi coloranti, oltre a permettere il raggiungimento di un'elevata risoluzione in fase di stampa, possono essere opportunamente uniti per ottenere emissione su tutto il range del visibile, o anche per ottenere luce bianca, come mostrato nella Figura 1.12. Tali materiali possono essere impiegati per la realizzazione di guide d'onda [4].

(1.3)



Figura 1.12. a) Struttura delle tre specie fluorofore impiegate: 38, 39, 40; b) resine con proprietà emissive ottenute dalla combinazione dei tre fluorofori [4].

2 NDIs e cNDIs

Gli NDIs (1,4,5,8-Naphtalene Diimides) sono una famiglia di composti che presentano nucleo naftalenico che lega due gruppi immidici rispettivamente nelle posizioni 1,8 e 4,5 della struttura riportata nella Figura 2.1; l'atomo di azoto dei gruppi immidici può essere ulteriormente legato con generiche catene, sia di natura alchilica che arilica [27] [28].

La natura delle catene legate ai gruppi immidici ha scarsi effetti sulle proprietà fotofisiche ed elettrochimiche, le quali verranno approfondite nel corso del paragrafo, di queste molecole; perciò, esse possono essere funzionalizzate nel modo più opportuno rispetto all'applicazione e agli altri materiali con cui andranno a lavorare, senza intaccare le loro proprietà funzionali [29].

A partire dagli NDIs è possibile ottenere un'altra famiglia di composti, chiamati cNDIs (core-substituted naphtalene diimides), che presentano degli elementi o gruppi sostituenti al posto di alcuni degli atomi di idrogeno del nucleo aromatico. I cNDIs possono presentare da uno a quattro sostituenti nelle posizioni 2, 3, 6 e 7 della struttura riportata nella Figura 2.1 [27]



Figura 2.1. Struttura della famiglia degli NDIs, con evidenziate le posizioni degli atomi di idrogeno che potrebbero essere sostituiti per ottenere molecole della famiglia dei cNDIs [27].

Sia gli NDIs che i cNDIs sono molecole planari con un'elevata affinità elettronica. Possono realizzare interazioni di Van del Waals e di tipo π , tendendo ad assemblarsi tramite face-to-face π -stacking, come illustrato ad esempio nel caso di due molecole di un cNDI nella Figura 2.2, dando origine ad una struttura cristallina [27] [28] [29]. Queste caratteristiche conferiscono a tali molecole un'ottima stabilità termica e all'ossidazione e una buona mobilità dei portatori di carica: perciò sono utilizzate ad esempio come semiconduttori di tipo n e in applicazioni fotovoltaiche [29] [30].



Figura 2.2. Modello molecolare dell'interazione e impaccamento di due molecole del cNDI rappresentato a sinistra [28].

Le molecole aromatiche sono frequentemente caratterizzate da una basicità di tipo π . Questo dipende dal loro momento di quadrupolo (Q_{zz}): generalmente tali molecole hanno un momento di quadrupolo complessivamente negativo dovuto alla presenza di nuvole elettroniche al di sopra e al di sotto del piano della molecola, mentre il piano stesso è in carenza di elettroni, come schematizzato nella Figura 2.3.a nella parte di destra. Al contrario, le molecole di NDIs e cNDIs sono caratterizzate da un momento di quadrupolo invertito e quindi complessivamente positivo (Figura 2.3.a.sx) e ciò gli conferisce una acidità di tipo π [28]. Un generico NDIs presenta un momento di quadrupolo pari a +18.6 B, questo può essere ulteriormente aumentato con la presenza di gruppi sostituenti elettron-accettori, come nel caso dei cNDIs con 2 o 4 gruppi sostituenti di tipo ciano (molecole 83 e 84 della Figura 2.3.b), mentre sostituenti elettron-donatori ne diminuiscono il valore, mantenendo comunque la positività del momento complessivo (molecole 85 e 86 della Figura 2.3.b) [28].



Figura 2.3. (a) Rappresentazione schematica di molecole aromatiche caratterizzate da acidità π (sx) e basicità π (dx), evidenziando l'abbondanza (blu) o la carenza (rosso) di elettroni nelle nuvole al di sopra e al di sotto del piano aromatico; (b) mappatura del potenziale elettrostatico (blu: positivo, rosso: negativo) di alcune molecole di cNDIs e il rispettivo valore di momento di quadrupolo (Q_{zz}) [28].

Le molecole di NDIs sono incolore in quanto la loro configurazione elettronica è caratterizzata da un energy gap, ovvero la distanza tra HOMO (*Highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*Lowest unoccupied molecular orbital*), sufficientemente elevato da non assorbire nel range del visibile, ma nell'ultravioletto [28].

La presenza dei gruppi sostituenti dei cNDIs influenza la configurazione elettronica delle molecole, andandone a modificare il band gap [27] [29] [30]. Nello specifico, al crescere della natura elettron-donatrice dei gruppi sostituenti, è associata una diminuzione dell'energy gap e conseguentemente si avvicinano i livelli energetici di HOMO e LUMO determinando un effetto batocromico (*red-shift*) [28], ovvero una variazione di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori ed un conseguente cambio di colore.

Nella Figura 2.4 sono riportati alcuni esempi di molecole di cNDIs, i loro rispettivi livelli energetici di HOMO e LUMO e le lunghezze d'onda di massimo assorbimento, le quali determinano la colorazione percepita della molecola; dal confronto tra le molecole 13 e 15 (Figura 2.4) si può osservare come la sostituzione di un singolo atomo di ossigeno con uno di azoto determini infatti un ampio shift dell'assorbimento verso lunghezze d'onda superiori [28].



Figura 2.4. Band Gap, livelli energetici di HOMO (linea piena) e LUMO (linea tratteggiata) e colorazione di alcune molecole di cNDIs e di un NDI (colonna 2) [28].

I cNDIs possono avere colori brillanti e sono degli eccellenti fluorofori [30]. Le loro proprietà fotofisiche dipendono dalla natura e dal numero dei gruppi sostituenti, perciò si possono ottenere molecole la cui colorazione può coprire tutto lo spettro del visibile [28]; analizzando gli spettri di assorbimento di alcune molecole di cNDIs (Figura 2.5), è possibile osservare che a prescindere dalla natura dei gruppi sostituenti, tali molecole presentano comunque un picco di assorbimento nell'UV [28], per questo motivo sono potenzialmente

utilizzabili come dye per formulazioni stampate con tecnica DLP, lavorando con una sorgente luminosa nell'ultravioletto.



Figura 2.5. Spettro di assorbimento (curva piena) e di emissione (curva tratteggiata) di alcune delle molecole di cNDIs precedentemente analizzate nella Figura 2.4 [28].

Poiché il colore di una molecola di cNDIs è determinato dalla sua configurazione elettronica, la presenza di elementi che la alterino (ad esempio tramite reazioni di ossido riduzione) fa sì che la molecola viri [30]. Perciò, grazie queste proprietà fotofisiche, le molecole di cNDIs trovano applicazione nella sensoristica [27], ad esempio come indicatori di pH, sensori anionici oppure sensori cationici [28] [29].

In questo lavoro di Tesi, è stato utilizzato il 4,9-dihydroxy-8-methylene-2,7-dioctyl-7,8-dihydrobenzo[lmn] [3,8]phenanthroline-1,3,6(2H)-trione, chiamato più brevemente NDI-OH, ovvero un cNDI con due gruppi sostituenti idrossilici nel nucleo aromatico. Tale colorante è stato sintetizzato presso l'Università di Torino dal gruppo MOF di Chimica organica applicata guidata dal professor Guido Viscardi. Nel prossimo paragrafo verranno approfondite le proprietà e le caratteristiche del dye impiegato.

2.1 NDI-OH

Il cNDI utilizzato per questo lavoro di Tesi presenta la formula chimica riportata nella Figura 2.6, in cui si evidenzia la presenza di due gruppi idrossilici nelle posizioni 2 e 6 del nucleo aromatico (rispetto alla struttura riportata nella Figura 2.1) e due catene alchiliche C₈ legate ai gruppi immidici.

Il dye è stato sintetizzato con un processo che può essere suddiviso in tre step principali, i quali sono riportati nella Figura 2.7. Il precursore, da cui si avvia il processo, è una molecola di NDA (Naphtalene dianydride), molecola caratterizzata da un nucleo naftalenico che lega due gruppi -CO-O-CO-. A partire dal NDA è stato prodotto il dibromo cNDI, ovvero un cNDI con due atomi di bromo in posizione 2 e 6 del cuore aromatico (rispetto alla struttura in Figura 2.1); successivamente è stata condotta una reazione di sostituzione nucleofila degli atomi

di boro con due molecole di alcol allilico, ottenendo un ulteriore cNDI. Infine, sono stati rimossi gli allili tramite una reazione catalizzata con palladio e sono stati ottenuti i due gruppi idrossilici finali [30].



Figura 2.6.Struttura della molecola dell'NDI-OH utilizzata nel lavoro di Tesi.



Figura 2.7. Prodotti ottenuti dagli step principali per la sintetizzazione dell'NDI-OH a partire da NDA [30].

La molecola di NDI-OH è un acido diprotico, quindi, quando questo materiale si trova a contatto con ambienti basici, può subire due reazioni di deprotonazione dando origine a due nuove specie che presentano una configurazione elettronica alterata e quindi anche una colorazione differente, come spiegato in generale per i cNDI precedentemente [30].

Le reazioni di deprotonazione sono riportate nella Figura 2.8.



Figura 2.8. Reazioni di deprotonazione dell'NDI-OH. Le specie sono rappresentate con la colorazione che le caratterizza [30].

La prima reazione di deprotonazione è caratterizzata da un pK_{a1} pari a 6.3 mentre la seconda da un pK_{a2} di 11.1 (Tabella 2.1); la forte acidità (basso pK_{a1}) della specie completamente protonata è probabilmente legata alla stabilizzazione per risonanza della specie mono-deprotonata, mentre questa è poi caratterizzata da una bassa acidità (alto pK_{a2}) probabilmente anche a causa dell'instabilità della specie bi-deprotonata, dovuta alla repulsione presente tra le due cariche negative nel core [30].

Queste tre specie presentano proprietà spettroscopiche differenti: le principali caratteristiche delle specie protonata, mono-deprotonata e bi-deprotonata sono riportate nella Tabella 2.1 [30].

Tabella 2.1. Proprietà spettroscopiche delle configurazioni protonata, mono-deprotonata e bi-deprotonata dell'NDI-OH, valutate in una soluzione di DMSO/acqua 4:1 a 25°C all'opportuno pH per rendere stabile la specie analizzata; *secondo picco di emissione massima, presente solo in soluzioni acquose [30].

Molecola	Lunghezza d'onda di massimo assorbimento λ _{abs} (nm)	Coefficiente di assorbimento molare (M ⁻¹ cm ⁻¹)	Lunghezza d'onda di emissione λ _{em} (nm)	Tempo di decadimento (ns)	Resa quantica (%)	рКа
Protonata	470	12000	500, 630*	<0.1, 1.1*	1	6.3
Mono- deprotonata	565	10200				
Bi- deprotonata	615	15200	661	12.7	64	11.1

Grazie alla capacità di modificare sia l'assorbimento (e di conseguenza il colore) che la lunghezza d'onda di emissione (quando eccitato da una sorgente luminosa) a seconda del pH della soluzione in cui sono disperse le molecole di NDI-OH, queste si rivelano adatte all'utilizzo come indicatori o sensori di pH [30].

Approfondendo l'aspetto della colorazione dell'NDI-OH, nella Figura 2.9.a è riportato lo spettro di assorbimento del colorante quando si trova in contatto con soluzioni a pH crescente da 3 (curva gialla) a 15 (curva blu); si può notare come si abbia una graduale diminuzione dei picchi di assorbimento alle lunghezze d'onda del blu e un graduale aumento dell'assorbimento prima nel verde e poi nel giallo [30].



Figura 2.9. a) Spettro di assorbimento dell'NDI-OH disperso in una soluzione di DMSO/acqua 4:1 a 25°C a pH crescente da 3 (curva gialla) a 15 (curva blu) con intervalli unitari; b) lunghezza d'onda di massimo assorbimento dell'NDI-OH in funzione del pH della soluzione in cui è disperso, valutato nelle stesse condizioni dello spettro di assorbimento in a [30].

Le lunghezze d'onda di massimo assorbimento in funzione del pH della soluzione sono riportate nella Figura 2.9.b: esse definiscono la colorazione del materiale, infatti Il colore percepito è il complementare di quello corrispondente alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento. Questo è un approccio molto semplicizzato dell'interpretazione del colore, la quale dipende da molti aspetti, tra cui anche la percezione di chi lo osserva. Per il fine di questo lavoro di Tesi, tale semplificazione è sufficiente e per una più immediata interpretazione, perciò nella Tabella 2.2 sono riportate le approssimative colorazioni (assorbite) corrispondenti alle diverse lunghezze d'onda del visibile e i rispettivi colori percepiti [31]. Analizzando la curva riportata nella Figura 2.9.b, fino a pH 5 si ha la stabilità della specie protonata, infatti il massimo assorbimento è a 470 nm, tale lunghezza d'onda ricade nell'intervallo del blu, perciò la colorazione percepita è gialla. Da pH 7 a pH 10 è invece stabile la specie mono-deprotonata, caratterizzata da un assorbimento massimo a 565 nm, a confine tra il giallo e il verde, perciò la colorazione percepita è violetta. Infine, oltre pH 12 è stabile la specie bi-deprotonata che ha un assorbimento massimo a 615 nm, nell'arancione, quindi appare di colore azzurro. Sono presenti, inoltre, degli intervalli di transizione che separano le zone di stabilità delle singole specie, in tali range di pH sono compresenti entrambe le specie confinanti e il colore percepito è intermedio rispetto al colore dovuto ai singoli stati di protonazione/deprotonazione [30].

Lunghezza d'onda assorbita (nm)	Colore assorbito		Colore complementare		
400	Violetto		Giallo-Verde		
450	Blu		Giallo		
500	Ciano		Rosso		
550	Verde		magenta		
580	Giallo		Blu		
600	Arancione		Blu-Verde		
650	Rosso		Verde		

Tabella 2.2. Colorazione assorbita e colorazione percepita corrispondenti a range di lunghezze d'onda del visibile [31].

Approfondendo invece le proprietà fluorofore dell'NDI-OH nelle sue diverse configurazioni, si nota anche in questo caso una variazione della lunghezza d'onda di emissione, a parità di lunghezza d'onda d'eccitazione, dipendente dal pH della soluzione in cui è disperso il colorante, come è possibile osservare dall'immagine in Figura 2.10 [30].



Figura 2.10. Provette contenenti NDI-OH disperso in soluzioni a diverso pH tale per cui sono stabili specie diverse: a) provette irradiate con luce bianca, si osserva il diverso assorbimento e quindi la diversa colorazione del colorante; b) provette eccitate con luce UV e si valuta la differente emissione. (Immagini fornite dai colleghi del gruppo MOF del dipartimento di Chimica organica applicata dell'università degli studi di Torino).

In Figura 2.11 sono riportati gli spettri di assorbimento della specie protonata e bi-deprotonata, mentre nella Tabella 2.1 sono riportati i valori di lunghezza d'onda di massima emissione, il tempo di decadimento e la resa quantica del fenomeno.

Le molecole di NDI-OH totalmente protonate presentano una fluorescenza nel verde anche se la resa quantica e il tempo di decadimento sono molto bassi, inoltre tale specie presenta anche un secondo picco di emissione a 630 nm, ovvero nell'arancione, caratterizzato da un tempo di decadimento nettamente superiore; tale picco però è presente solo quando la molecola si trova in soluzioni contenenti acqua [30].

Le molecole di NDI-OH totalmente deprotonate hanno una fluorescenza nel rosso, infatti la lunghezza d'onda di emissione è pari a 661 nm e tale fenomeno ha una resa quantica e un tempo di decadimento nettamente superiori a quelli della fluorescenza della specie protonata [30].



Figura 2.11. Spettro di assorbimento (curve piene) e di emissione (curve tratteggiate) della specie protonata (curve gialle) e della specie bi-deprotonata (curve blu); * il picco di emissione a 630 nm della specie protonata è presente solo quando le molecole di NDI-OH sono disperse in soluzioni acquose [30].

Infine, così come è stata illustrata la dipendenza delle proprietà fotofisiche in relazione del pH, è stata osservata anche una variazione dell'assorbimento e dell'emissione dell'NDI-OH a contatto con specie fortemente nucleofile organiche. Queste molecole non appartengono alla classe delle basi di Brønsted e vengono classificate come basi di Lewis. Da un punto di vista pratico questo si traduce nel fatto che le molecole di NDI-OH sono sensibili, non solo ai pH nelle soluzioni acquose, ma anche alla presenza di specie nucleofile in soluzioni organiche. È facile intuire che questa proprietà possa essere sfruttata in una più ampia gamma di processi chimici rispetto ai classici indicatori di pH. Per evidenziare questo effetto è stato impiegato il DBU (1,8-Diazabicyclo5.4.0undec-7-ene), una base organica che presenta la struttura riportata in Figura 2.12.

L'effetto del DBU è stato valutato solo in maniera qualitativa, nella Figura 2.13 è possibile osservare come l'aggiunta di 118 equivalenti di DBU causino una variazione di colorazione da giallo a fucsia della soluzione e anche una variazione nella lunghezza d'onda emessa quando irraggiata con luce UV.



Figura 2.12. Struttura del DBU [32].



Figura 2.13. a) Provetta contenente NDI-OH in cloroformio 0.25 mM, irraggiata con luce bianca; b) Provetta contenete NDI-OH in cloroformio 0.25 mM con aggiunti 118 eq di DBU, irraggiata con luce bianca; c) provetta a irraggiata con luce UV; d) provetta b irraggiata con luce UV. (Immagini fornite dai colleghi del gruppo MOF del dipartimento di Chimica organica applicata dell'università degli studi di Torino).

3 Cenni su sensori colorimetrici

I sensori colorimetrici sono tipicamente utilizzati per valutare quantitativamente, o al limite anche solo qualitativamente, la presenza/concentrazione di determinate specie chimiche, chiamate target. Tali specie possono essere molecole specifiche o classi di composti, ad esempio può essere valutato in generale il pH di soluzioni contenenti diverse sostanze acide/basiche. I sensori calorimetrici sono, solitamente, basati sulla presenza di alcune molecole disperse in substrati inerti o legate alla loro superfice, i substrati che vengono tipicamente usati sono: polimeri, carta o vetro. Le suddette molecole posseggono un determinato spettro di assorbimento, tipicamente nel visibile, che viene modificato a causa dell'interazione con le molecole target. Il fatto di essere disperse in un substrato materiale implica, d'altra parte, la nascita di alcune problematiche come la necessità di essere sufficientemente legati con il substrato, la possibilità che esso limiti l'afflusso della molecola target o altre problematiche che verranno trattate nel dettaglio più avanti. Il vantaggio principale dei sensori colorimetrici è che sono di facile lettura anche per un utente senza una particolare formazione e che possano essere visibile anche a distanza, ad esempio possono essere utilizzati con indicatori di pericolo [33] [34] [35] [36]. Come detto, esistono diverse tipologie di sensori colorimetrici, che sfruttano l'utilizzo di sostanze chimiche che possano virare in presenza delle specie target. Il cambio di colore è dovuto ad una reazione tra i due elementi e, a seconda della tipologia di tale reazione possono essere individuati due caratteristiche peculiari dei sensori: la selettività e la reversibilità. La prima caratteristica ha un'ovvia importanza legata alla capacità di individuare le specie desiderate e non dare falsi positivi, mentre la seconda è importante per il riutilizzo dei sensori. Da un punto di vista chimico, quando si formano legami covalenti tra molecola target e cromoforo (ΔH tra 40 e 300 kJ/mol) il fenomeno è selettivo nei confronti della specie target, ma solitamente è poco reversibile, mentre quando si formano interazioni deboli (ΔH minore di 10 kJ/mol) si perde in selettività, ma migliora la reversibilità del processo [33].

Un esempio ovvio di sensori colorimetrici è costituito dalle cartine tornasole (Figura 3.1), le quali vengono utilizzate per la valutazione del pH. Esistono anche altre applicazioni diffuse: ad esempio alcuni test di gravidanza o per altre analisi effettuate in campo bio-medicale; in entrambi i casi il sensore serve ad individuare selettivamente determinate specie target [37] [38].



Figura 3.1. Cartine tornasole [39].

L'utilizzo di sensori colorimetrici si sta però diffondendo anche per applicazioni in fasi vapore, ad esempio per valutare la presenza di inquinanti nell'aria, come i VOCs (*Volatile Organic Compounds*), i TICs (*Toxic Industrial Chemicals*) o per valutare la presenza di altre specifiche specie target. In questo senso, un esempio può essere il monitoraggio della presenza di ammoniaca per controllare la qualità di cibi deperibili [34] [40]. Considerati gli sviluppi di questo lavoro di Tesi e la relativa minore diffusione di queste tipologie di sensori, i sensori colorimetrici per applicazioni in fase vapore verranno illustrati maggiormente nel dettaglio.

Attualmente esistono due principali tipologie di sensori colorimetrici per valutare fasi vapore/gas: i *Dräger Tube* (Figura 3.2) oppure i sensori a film sottile [41].



Figura 3.2. Esempio di Dräger Tube prima dell'inserimento del volume di aria da valutare (sx) e dopo (dx) [42].

I primi Dräger Tube sono stati ideati nel 1919 da Lamb e Hoover; essi permettevano di valutare la concentrazione di monossido di carbonio nell'atmosfera. Erano costituiti da un tubo riempito di pietra pomice, la quale veniva impregnata con anidride iodica (pentossido di diiodio) e acido solforico. Nel tempo, questa tipologia di indicatori ha avuto notevoli sviluppi: attualmente vengono utilizzate delle fiale in vetro sigillate con all'interno un supporto solido impregnato con diversi reagenti, i quali possono essere utilizzati per quantificare una più vasta gamma di specie chimiche rispetto ai Dräger Tube originali [42] [43] [44].

Per valutare la concentrazione nell'aria delle specie vapore o gassose di interesse si inserisce un determinato volume di aria nel Dräger Tube tramite una pompetta. Successivamente, la specie chimica reagisce con gli indicatori presenti e cambia colore; i tempi necessari variano da qualche secondo a qualche minuto a seconda dei reagenti utilizzati e delle specie target da valutare. Osservando la porzione di materiale che ha cambiato colore, è possibile quantificare la concentrazione della specie chimica, grazie alla scala graduata presente sulla fiala. La sensibilità di questi indicatori può raggiungere valori molto elevati, variando tra l'ordine delle unità percentuali in volume all'ordine delle unità di ppm [42].

L'utilizzo di film sottili contenenti coloranti sensibili alle specie target è una valida alternativa ai Dräger Tube,

possono essere utilizzati sia coloranti sensibili in generale alla variazione di concentrazione di agenti nucleofili, come nel caso dell'NDI-OH, oppure sostanze che presentano una risposta selettiva o semi-selettiva nei confronti di specifiche specie chimiche e che quindi permettono la loro individuazione [33].

I film sottili, a differenza dei Dräger Tube, necessitano di un sistema più sofisticato per effettuare la misurazione quantitativa: ad esempio una fotocamera o un fotodiodo oppure valutando la variazione dello spettro di assorbimento o emissione (nel caso in cui il dye sia un fluoroforo) prima e dopo il contatto con la specie target, altrimenti può essere effettuata un'indagine visiva per una valutazione puramente qualitativa [33] [45] [46].

Il fenomeno di cambio di colore con i vapori avviene in diversi step, riportati nella Figura 3.3. Il primo consiste nella diffusione nella fase vapore delle specie target, quando queste molecole entrano a contatto con la superficie del film possono esserne adsorbite; l'efficienza di questo step, ovvero quante delle molecole che colpiscono la superficie vengono effettivamente adsorbite, viene modellizzata tramite lo *sticking coeficient*. Questo coefficiente è compreso tra 0 e 1 ed aumenta al crescere dell'affinità tra la specie chimica e la matrice che costituisce il film [35].



Figura 3.3. Fasi del processo di valutazione delle specie target in un sensore a film sottile [35].

Una volta adsorbite, le molecole diffondono all'interno del volume del film e, interagendo con il colorante, ne causano il cambio di colore. In questa fase è importante che le specie abbiano un'elevata velocità di diffusione all'interno della matrice, così da determinare in breve tempo il cambio di colore delle molecole di colorante. Quanto detto per l'applicazione dei film sottili con soluzioni in fase vapore è generalizzabile anche al contatto con soluzioni liquide; in queste condizioni la fase di adsorbimento delle specie target risulta facilitata (sempre se c'è affinità con la matrice) rispetto alle condizioni in fase vapore. Ciò è dovuto all'intrinseca differenza di densità di molecole presenti nelle due fasi: quindi a parità di superficie del film, esso entra in contatto con un maggior numero di molecole target quando è testato in fase liquida piuttosto che quando è testato in fase vapore.

- Per ottenere un sensore ottimale, sia il colorante che la matrice devono rispettare una serie di caratteristiche:
 - Buone affinità tra la matrice e il colorante, così che esso sia stabile nel film;
 - Buona affinità tra la matrice e le specie in fase vapore, così da favorirne l'assorbimento;
 - Permeabilità, porosità o struttura aperta della matrice, così da favorire la diffusione delle specie chimiche;
 - Spessore del film ottimizzato, al fine di poter avere una variazione di colore pronunciata (ovviamente la quantificazione di questo dipende da se l'osservazione debba essere fatta a occhio nudo o tramite spettrometro), mantenendo tempi necessari al viraggio limitati (se aumenta lo spessore, il processo di diffusione nel film richiede un tempo maggiore) [33].

Spesso vengono utilizzati come materiali in cui disperdere il colorante, matrici polimeriche, gel di silice, vetro o carta [33].

In questo lavoro di Tesi è stato utilizzato un approccio analogo a quello dei film sottili, infatti il colorante NDI-OH è stato disperso in una matrice polimerica, stampata con una geometria scelta per l'applicazione, ottimizzando lo spessore delle parti contenenti il colorante in modo da ottenere una variazione di colore percepibile ed una velocità di risposta elevata.

La velocità, la selettività e la reversibilità del processo dipendono, ovviamente, dalla anche cinetica e dalla termodinamica della reazione tra il colorante e la specie target, come anticipato precedentemente. Oltre all'entalpia della reazione, un altro parametro da considerare è la costante di equilibrio delle reazioni coinvolte nel processo. Ad esempio, per coloranti impiegati per la valutazione del pH, è necessario che essi siano acidi più forti rispetto alle specie da valutare, quindi che abbiano pK_a minori rispetto a queste ultime. Quando il pK_a dell'indicatore si avvicina o supera quello della specie da valutare, la conversione di equilibrio delle molecole del dye diminuisce e quindi il cambio di colore è meno intenso.

Per la valutazione del cambio di colore del film sottile si può procedere in diversi modi:

- Ispezione visiva: ad occhio nudo si valuta il cambiamento di colore prima e dopo il contatto con la sostanza da individuare. Questo tipo di analisi ha il pregio di essere immediata, ma il difetto di essere dipendente delle condizioni di illuminamento presenti e anche della variabilità della percezione dei colori da persona a persona. Per questo motivo è più adatta ad applicazioni di controllo o una valutazione qualitativa, che non richiedano precisioni e sensibilità elevate;
- Con analisi ottiche: la variazione della colorazione può essere valutata sia in riflessione che in trasmissione o in emissione (nel caso di specie fluorofore); ad esempio possono essere effettuate analisi spettroscopiche e si può modellizzare il comportamento tramite la legge di Lambert Beer;

• Utilizzando dispositivi elettronici, come ad esempio telecamere, fotodiodi o altre tecniche di imaging [33] [45] [46].

In questo lavoro di Tesi, per la fase di caratterizzazione del materiale, sono state utilizzate tecniche spettroscopiche, mentre nella fase applicativa ci si è limitati all'ispezione visiva. La modellizzazione matematica legata all'interpretazione dei dati ottenuti verrà descritta nel paragrafo 3.1.

3.1 Applicazione della legge di Lambert Beer

L'assorbimento di luce da parte di un materiale viene modellizzato attraverso la legge di Lambert-Beer (formula 3.1) [24].

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon lc \tag{3.1}$$

Dove:

- I_0 = intensità del raggio monocromatico (con lunghezza d'onda λ) incidente;
- *I* = intensità del raggio monocromatico (con lunghezza d'onda λ) trasmesso;
- *A* = assorbimento della radiazione caratterizzata da lunghezza d'onda λ;
- ε = coefficiente di assorbimento molare caratteristico della specie che causa l'assorbimento della radiazione;
- *c* = concentrazione molare uniforme della specie;
- / = cammino ottico percorso dalla radiazione nel mezzo.

Il colorante, quando viene posto a contatto con la specie target, si trasforma in una differente specie chimica caratterizzata quindi da un diverso coefficiente di assorbimento molare che determina un diverso assorbimento della radiazione luminosa.

I coloranti si possono classificare in tre tipologie, quelli di tipo *turn-on*, che passano da un basso assorbimento ad uno maggiore, quelli di tipo *turn-off*, che presentano andamento opposto, e gli ultimi, che modificano la posizione e l'intensità dei rispettivi picchi di assorbimento [47] [48]. Considerando di avere sensore colorimetrico quest'ultima tipologia di colorante e ipotizzando di osservare film contenenti solo colorante non reagito o solo completamente convertito: i film avrebbero una trasmissione della luce (ad una lunghezza d'onda λ) rispettivamente pari a l_i e l_f, descritte rispettivamente nelle formule 3.2 e 3.3

$$I_i = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_1 lc} \tag{3.2}$$

$$I_f = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_2 lc} \tag{3.3}$$

Dove:

- ε₁ = coefficiente di assorbimento molare del colorante allo stato non reagito;
- ε₂ = coefficiente di assorbimento molare del colorante allo stato completamente convertito.

Ipotizzando di avere un film con un grado di conversione (x) intermedio, ovvero con una parte del colorante che ha cambiato colore e l'altra no, esso presenterà una trasmissione pari a $I_{0<x<1}$ descritta nella formula 3.4.

$$I_{0 < x < 1} = I_0 \cdot 10^{-\left[\varepsilon_1 + x\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_1\right)\right] l c}$$
(3.4)
Per valutare la variazione della trasmissione prima e dopo il contatto con la specie target, può essere utilizzato il rapporto $\Delta I/I$ definito nella formula 3.5.

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_{0 < x < 1} - I_i}{I_i}$$
(3.5)

Manipolando le formule 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 si ottiene la formula 3.6, nella quale è stato inserito anche un parametro di fitting E (compreso tra 0 e 1) che rappresenta l'efficienza del processo, considerando anche gli aspetti legati alla matrice in cui è disperso il colorante, descritti precedentemente.

$$\left|\frac{\Delta I}{I}\right| = \left|\frac{I_{0 < x < 1} - I_{i}}{I_{i}}\right| = \left|\frac{10^{-\left(\varepsilon_{1} + x\left(\varepsilon_{2} - \varepsilon_{1}\right)\right) l c} - 10^{-\varepsilon_{1} l c}}{10^{-\varepsilon_{1} l c}}\right| \cdot E$$
(3.6)

La 3.6 può essere utilizzata per prevedere l'andamento dalla variazione di trasmissione della luce noti il comportamento del film e i parametri ottici del colorante, oppure può essere utilizzata anche per altri due scopi. Una delle possibili applicazioni della 3.6 è quella di ottenere, tramite la sua formula inversa, il grado di conversione x del colorante, noti la variazione di trasmissione della luce attraverso i campioni, il comportamento del film e i parametri ottici del colorante.

Oppure può essere utilizzata per determinare lo spessore ottimale del film. Inserendo come input nella formula le proprietà ottiche del materiale, il grado di conversione ottenibile all'equilibrio e considerando l'efficienza di reazione unitaria è possibile tracciare l'andamento di Δl in funzione di l_i. Entrambi i parametri sono in funzione del possibile spessore del film, il quale viene fatto variare per ottenere la curva. Una generica curva di questo tipo è riportata in Figura 3.4; per una più esplicita descrizione del metodo si rimanda all'appendice A.2. Dall'osservazione della curva riportata nella Figura 3.4 è possibile osservare che presenta un punto di massimo: Sarebbe ottimale lavorare in quelle condizioni di trasmissione iniziale, così da riuscire a massimizzare la variazione della trasmissione dopo il contatto con la specie target. Dal valore di trasmissione iniziale trovato si può quindi ottenere lo spessore ottimale del film sottile [49].



Figura 3.4. Andamento della variazione della trasmissione della luce attraverso un film, in funzione della trasmissione iniziale [49].

4 Materiali e metodi

In questo capitolo verranno analizzati inizialmente i materiali e i metodi utilizzati per la realizzazione dei campioni prodotti e successivamente le tecniche di analisi impiegate al fine di caratterizzare il materiale.

4.1 Materiali

Per poter valutare quale resina monomerica si presti meglio alla realizzazione dei dispositivi d'interesse, sono stati condotti dei test preliminari su diverse possibili matrici per selezionare la più promettente, la quale è stata poi usata per la realizzazione dei campioni e dei componenti impiegati per la caratterizzazione del materiale. Le matrici analizzate sono:

- Poli etilen glicole diacrilato con peso molecolare pari a 250 Da (PEGDA 250, Figura 4.1);
- Poli etilen glicole diacrilato con peso molecolare pari a 575 Da (PEGDA 575, Figura 4.1);
- Poli etilen glicole diacrilato con peso molecolare pari a 700 Da (PEGDA 700, Figura 4.1);
- 1, 6 Esandiolo diacrilato (HDDA, Figura 4.2);
- Bisfenolo A etossilato diacrilato con rapporto EO/phenol 2 (BEDA EO/phenol 2, Figura 4.3);
- Bisfenolo A etossilato dimetacrilato con rapporto EO/phenol 15 (BEMA EO/phenol 15, Figura 4.4).



Figura 4.1. Struttura del PEGDA, la lunghezza della catena centrale determina il peso molecolare [50].



Figura 4.2. Struttura dell'HDDA [51].



Figura 4.3. Struttura del BEDA, la lunghezza delle catene CH₂CH₂O determina il rapporto EO/phenol [52].



Figura 4.4. Struttura del BEMA, la lunghezza delle catene CH₂CH₂O determina il rapporto EO/phenol [53].

Il fotoiniziatore utilizzato è il 2-idrossi-2-metilpropiofenone (Figura 4.1), è un fotoiniziatore radicalico e presenta assorbimento nell'UV [54], come mostrato nel grafico in Figura 4.6.



Figura 4.5. Struttura del 2-idrossi-2-metilpropiofenone [54].



Figura 4.6. Spettro di assorbimento del fotoiniziatore 2-idrossi-2-metilpropiofenone.

Nei casi in cui si è rivelato necessario solubilizzare l'NDI-OH prima dell'unione con la resina monomerica per migliorarne la dispersione, è stato utilizzato dell'acetone (Figura 4.7).



Figura 4.7. Struttura dell'acetone [55].

È stato selezionato anche un UV Adsorber per la realizzazione di alcuni campioni e per la realizzazione di porzioni, non contenenti l'NDI-OH, dei dispositivi finali. L'UV Adsorber selezionato è il 2-(2-idrossi-5-metilfenil) benzotriazolo, la cui struttura chimica è riportata nella Figura 4.8. Tale composto presenta un elevato assorbimento delle radiazioni con lunghezza d'onda compresa tra 280 e 400 nm, come mostrato nella Figura 4.9 [56].



Figura 4.8. Struttura del 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazolo [57].



Figura 4.9. Spettro di assorbimento UV del 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazolo in concentrazione pari a 2 μmol/L in soluzioni a diverso pH [56].

Infine, sono stati utilizzati una serie di chemicals e di solventi al fine di caratterizzare il comportamento del materiale. Tali composti sono:

- Soluzione di NH₃/H₂O al 25%wt;
- DBU (1,8-Diazabicyclo5.4.0undec-7-ene) (Figura 4.10);
- Dimetil solfossido (DMSO);
- Etilen Glicole;
- Toluene;
- Acetonitrile;
- Propilen Carbonato;

- n-Esano;
- Dimetil formammide (DMF);
- Acetone;
- Isopropanolo;
- Etanolo.



Figura 4.10. Struttura del DBU [32].

Tutti i materiali impiegati sono stati acquistati presso la Sigma-Aldrich.

4.2 Realizzazione delle formulazioni

Le formulazioni utilizzate per i test preliminari sono state ottenute aggiungendo in delle provette la resina monomerica, il fotoiniziatore e l'NDI-OH. Successivamente, è stata migliorata la dispersione del NDI-OH attraverso l'uso di un bagno ad ultrasuoni; I quantitativi dei componenti e i tempi di sonicazione utilizzati sono riportati nella Tabella 4.1. Per la formulazione #6, nonostante l'elevato tempo di sonicazione, non si è riuscito comunque ad ottenere una dispersione omogenea, perciò è stato aggiunto circa 1 ml di acetone per migliorare la solubilizzazione del dye. Dopo ciò, la formulazione è stata sottoposta ad ulteriori 15 minuti di sonicazione.

Tabella 4.1. Composizione delle formulazioni usate per la realizzazione dei campioni per il test preliminare. * i primi 90 minuti sono stati condotti prima del l'aggiunta di acetone, mentre gli ultimi 15 dopo.

Tipologia di resina monomerica	Resina monomerica (g)	Foto- iniziatore (mg)	NDI-OH (mg)	Acetone (ml)	Tempo di sonicazione (minuti)	Nome identifi- cativo
PEGDA 250	1.00 ± 0.05	27.0 ± 0.5			60	#1
PEGDA 575						#2
PEGDA 700			10+01	-	60	#3
HDDA			1.0 ± 0.1			#4
BEDA EO/phenol 2					90	#5
BEMA EO/phenol 15				~1	90 + 15*	#6

Dopo i test preliminari sono state selezionate come matrici per i test successivi il PEGDA 575 e il BEMA EO/phenol 15 (paragrafo 5.1).

Per gli ulteriori test di valutazione e caratterizzazione sono state realizzate le formulazioni riportate nella Tabella 4.2. Le formulazioni #BEMA, #PEGDA 575, #PEGDA 575/0.2 UV Ads sono state ottenute unendo i componenti in delle provette e sonicando per 25 minuti. Per le formulazioni contenenti l'NDI-OH invece, si è innanzitutto solubilizzato il colorante nell'acetone con una concentrazione di 5 mg/ml, lasciando sonicare per 15 minuti;

successivamente la soluzione NDI-OH/acetone è stata unita alla resina monomerica, insieme al fotoiniziatore. Le formulazioni così ottenute sono state sonicate per altri 15 minuti. Poiché, come verrà descritto nel paragrafo 5.1, tale solvente influisce sulla risposta del colorante alla presenza di agenti nucleofili, è necessario rimuoverlo prima dell'utilizzo della resina. Perciò la formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH è stata inoltre riscaldata a una temperatura di 50°C fino ad una completa evaporazione dell'acetone.

Tabella 4.2. Composizione delle formulazioni realizzate per caratterizzare il comportamento del materiale. ^a phr (per hundred resin): percentuale in peso dell'additivo rispetto al quantitativo di resina; ^b l'NDI-OH è stato solubilizzato nell'acetone prima dell'unione con la resina; ^c è stata ulteriormente aggiunta una goccia di acido cloridrico al 37% per stabilizzare la specie protonata dell'NDI-OH.

Resina monomerica	Fotoiniziatore (phr ª)	NDI-OH ^b (phr)	Acetone (ml acetone/g resina)	UV-Adsorber (phr ª)	Nome identificativo
BEMA EO/phenol 15		0.1	0.2	-	#BEMA/0.1 NDI-OH
	2.5	-	-	-	#PEGDA 575
PEGDA 575 °		0.1	-	-	#PEGDA 575/0.1 NDI-OH
			-	0.2	#PEGDA 575/0.2 UV Ads

4.3 Ottenimento dei campioni

I campioni utilizzati per la caratterizzazione del materiale e i dispositivi sono stati ottenuti prevalentemente tramite stampa 3D. Le uniche eccezioni consistono in:

- I campioni per i test preliminari, i quali sono stati ottenuti per fotopolimerizzazione tramite lampada UV;
- I Campioni ottenuti a seguito delle analisi fotoreologiche, i quali sono strati sfruttati per alcuni test fotofisici.

4.3.1 Fotopolimerizzazione tramite lampada UV

I campioni utilizzati per i test preliminari sono stati ottenuti tramite fotopolimerizzazione in atmosfera di azoto delle formulazioni (Tabella 4.1) stese su un vetrino da laboratorio. La reticolazione è stata indotta tramite la lampada UV Hamamatsu LC8, irraggiando per 5 secondi.

La sorgente luminosa è stata posta ad una distanza di 20 cm dalla superficie del vetrino e l'intensità della luce della lampada è stata impostata al 100%; perciò, è stato calcolato (vedi appndice A.1) che l'intensità della luce con cui sono stati irraggiati i campioni è di circa 5.3 mW/cm².

Lo spessore della formulazione stesa non è stato valutato, perché non ritenuto di interesse.

4.3.2 Fotopolimerizzazione durante fotoreologia

Durante l'analisi fotoreologica, se la formulazione risulta fotopolimerizzabile, si produce un film circolare di resina reticolata dello spessore pari alla distanza impostata tra i patti del reometro e di grandezza dipendente dal quantitativo di resina inserita.

Nel caso delle formulazioni analizzate, esse sono risultate fotopolimerizzabili, perciò sono stati ottenuti dei film di spessore pari a 0.2 mm e diametro pari a 2.5 cm; per ulteriori descrizioni del metodo si rimanda al paragrafo 1.1.1 nel quale viene descritta nel dettaglio l'analisi fotoreologica. Quando necessario, i campioni così ottenuti sono stati utilizzati in test successivi.

4.3.3 Stampa 3D

Per la fase di stampa 3D è stata utilizzala la stampante Asiga MAX UVX27, prodotta dalla Asiga (Figura 4.11). È una stampante di tipo DLP con una sorgente luminosa LED che emette ad una lunghezza d'onda di 385 nm con pixel caratterizzati da una risoluzione di 27 μm sul piano xy, mentre sul piano z il range di stampa è 1- 500 μm. La superficie disponibile alla stampa è di 51.8 x 29.2 mm² e l'altezza massima degli oggetti stampabili è pari a 75 mm [58].



Figura 4.11. Asiga MAX X27 [58].

È possibile controllare tale stampante attraverso un programma, Asiga Composer, fornito dalla Asiga stessa. Tramite questo programma vengono inviati alla stampante i file degli oggetti da realizzare, i quali possono essere di tipo STL, SLC, PLY e STM [58], successivamente si impostano i parametri di stampa [58].

Il processo di ottenimento di ogni layer si basa sul movimento verticale della piattaforma sulla quale viene stampato il campione capovolto; nel primo step la piattaforma si avvicina al fondo della vaschetta (*fase di approccio*), nel quale è stata messa la formulazione selezionata, fino a lasciare uno spazio pari allo spessore del layer da reticolare; a questo punto la luce LED si accende e irraggia la formulazione per il tempo impostato (*fase di irraggiamento*), successivamente la piattaforma si allontana dalla vaschetta (*fase di allontanamento*) permettendo la formazione di uno strato continuo di formulazione liquida, prima della successiva fase di approccio.

I principali parametri che sono stati variati durante il processo di stampa sono:

- Spessore del layer;
- Intensità della luce;
- Tempo di irraggiamento.

In specifiche occasioni sono stati inoltre variati, rispetto allo standard della stampante, anche la velocità di movimento della piattaforma durante le fasi di approccio o allontanamento ed eventuali tempi di attesa dopo le diverse fasi del processo di stampa del singolo layer; tali variazioni sono state effettuate al fine di limitare la formazione di bolle all'interno della formulazione, le quali avrebbero potuto causare la presenza di difetti nei campioni stampati.

È possibile raggruppare i diversi layer in più sezioni (*range*) e modificare i parametri di stampa da un range all'altro. Generalmente ogni oggetto viene realizzato differenziando almeno i parametri dei primi layer stampati, rispetto al resto. Questi strati iniziali solitamente vengono realizzati con tempi di irraggiamento o intensità superiori, per favorire l'adesione del materiale reticolato alla piattaforma (cosiddetti layer di *Burn in*). Per la stampa di alcuni campioni, caratterizzati da geometrie complesse, è stato necessario utilizzare una suddivisione in più range per poter variare maggiormente i parametri di stampa ed ottenere una migliore *printing fidelity* dell'oggetto.

I parametri di stampa dei diversi campioni verranno descritti nei paragrafi 5.2, 5.5 e 5.6.

Inoltre, in alcuni casi è stato necessario utilizzare un vetrino incollato alla base della piattaforma di stampa, al fine di incrementare la qualità ottica (trasparenza) del lato dell'oggetto a contatto con la piattaforma: si è fatto ricorso a questo metodo per i campioni utilizzati per la caratterizzazione fotofisica del materiale e per uno dei dispositivi realizzati.

Dopo il processo di stampa, l'oggetto ottenuto è stato immerso in isopropanolo per rimuovere eventuale resina non reticolata e successivamente ha subito un processo di post-reticolazione in un fornetto UV per altri 2 o 3 minuti, a seconda del campione, per completare il processo di polimerizzazione. Quest'ultimo passaggio non è stato effettuato per due dei campioni sottoposti alla spettroscopia IR, in quanto essi sono stati utilizzati per valutare il *grado di conversione* dopo il processo di stampa 3D (vedi paragrafo 4.4.3).

4.4 Metodi di analisi

In questo paragrafo verranno descritte le tecniche di analisi utilizzate per caratterizzare il materiale. Le prove condotte e i metodi di analisi utilizzati sono:

- Test preliminari;
- Fotoreologia;
- Spettroscopia IR;
- Analisi % Gel;
- Analisi dinamo meccanica (DMA);
- Permeometro;
- Rigonfiamento con solventi;
- Spettroscopia UV/Visibile;
- Fluorimetria;
- Scansione 3D.

Le caratteristiche dei campioni analizzati per ciascun metodo sono riassunte nella Tabella 4.3.

Tabena 4.5. Mephogo dene caracteristiche dei campioni valatati per clascana tipologia di analisi.	Tabella 4.3.	Riepilogo d	delle c	aratteristiche	dei	campioni	valutati	per	ciascuna	tipologia	di	analisi	i.
---	--------------	-------------	---------	----------------	-----	----------	----------	-----	----------	-----------	----	---------	----

Analisi	Materiale	Tipologia di campione analizzato	Geometria campione analizzato	Dimensioni dell'oggetto (teoriche)	Metodo di realizzazione del campione
Test	#1 #2 #3	Resina liquida	-	-	-
preliminari	#4 #5 #6 #BEMA/0.1 NDI-OH	Campione solido	Film	-	Foto- reticolazione con lampada UV
Fotoreologia	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Resina liquida	-	-	-
		Resina liquida	-	-	-
Spettroscopia IR	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione	Parallelepipedo	10 x 30 x 1 mm ³	DLP
		SOIIdo		10 x 30 x 1 mm ³	DLP + 3 min. post-ret.
% Gel	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione solido	Parallelepipedo	10 x 30 x 1 mm ³	DLP +3 min. post-ret.
DMA	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione solido	Parallelepipedo	10 x 30 x 1 mm ³	DLP + 3 min. post-ret.
Permeometro	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione solido	Disco	Diametro: 30 mm Spessore: 0.56 mm	DLP + 3 min. post- reticolazione
Rigonfiamento con solventi	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione solido	Parallelepipedo	Spessore: 0.8 mm	DLP + 2 min. post-ret.
		Formulazione liquida	-	-	-
			Film circolare	Spessore: 0.2 mm	Fotoreologia
Spettroscopia UV/Visibile	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH #PEGDA 575/0.2 UV/Ads	Campione solido	Parallelepipedo	Spessore: 0.3 mm Spessore: 0.4 mm Spessore: 0.5 mm Spessore: 0.8 mm	DLP + 2 min. post-ret.
Fluorimetria	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione solido	Parallelepipedo	Spessore: 0.5 mm Spessore: 0.8 mm	DLP + 2 min. post-ret. DLP + 2 min. post-ret.
Scansione 3D	#PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione	Cubo forato	7.5 x 7.5 x 7.5 mm ³	DLP + 3 min. post-ret.
		solido	Honeycomb	11.2 x 11.6 x 4.8 mm ³	DLP + 3 min. post-ret.

4.4.1 Test preliminari

Per valutare la matrice più promettente sono stati utilizzati i campioni descritti nella Tabella 4.3. Ogni campione è stato diviso in 3 parti, una mantenuta come riferimento del colore iniziale del campione, una inserita in una soluzione acquosa di NH₃ al 25%_{wt} (pH superiore a 12 a 25°C) e una messa a contatto con un vapore della stessa soluzione basica; dopo 1 ora si sono valutate le variazioni cromatiche ottenute.

Il test a diretto contatto con la soluzione basica è stato effettuato immergendo ogni campione in un distinto contenitore. Questa procedura, oltre a permettere la valutazione della variazione cromatica, è stata utile per valutare l'eventuale rilascio del colorante. Per quanto riguarda i test in vapore, sono stati inseriti i campioni da testare e una vaschetta con la soluzione basica all'interno di una stessa petri. L'evaporazione è stata favorita inserendo il sistema in un forno a 37 °C per tutta la durata della prova.

4.4.2 Fotoreologia

La fotoreologia è stata condotta per osservare la cinetica di polimerizzazione delle varie formulazioni analizzate (Tabella 4.3), valutando come la presenza del colorante influisse sul meccanismo di polimerizzazione della matrice.

Per la prova sono stati utilizzati una lampada UV Hamamatsu LC8 ad ampio spettro e un reometro Anton Paar MCR 302 con una configurazione di tipo piatto piatto, accoppiati come schematizzato nella Figura 4.12. Per il piatto inferiore del reometro è stato utilizzato un piatto in quarzo così da essere trasparente al raggio UV incidente.



Figura 4.12. Configurazione dello strumento durante la prova di oscillatory sweep.

Il test usato per valutare la cinetica di polimerizzazione delle formulazioni è chiamato *Oscillatory sweep:* consiste nel valutare l'andamento nel tempo del modulo conservativo (G') e del modulo dissipativo (G"), mantenendo

un'ampiezza di oscillazione e una frequenza costanti nel tempo; inoltre viene attivata una luce UV da uno specifico istante in poi, così da valutare la risposta durante la fotopolimerizzazione.

Il modulo conservativo (G') e il modulo dissipativo (G") sono due grandezze che descrivono il comportamento visco-elastico di un materiale polimerico, G' descrive la componente elastica della risposta del materiale alla deformazione, mentre G" descrive quella viscosa; la descrizione del comportamento viscoelastico verrà approfondita del paragrafo 4.4.5. In generale, quando il materiale è in fase di liquido-viscoso, come ad esempio le formulazioni monomeriche, il modulo viscoso è superiore al modulo elastico, quando invece il materiale è solido, ad esempio a seguito della reticolazione, il modulo elastico diventa superiore. Nella curva ottenuta dalla prova, se si ha la reticolazione della formulazione, si dovrebbe osservare la crescita dei valori di entrambi i moduli, ma soprattutto anche un punto di inversione in cui il modulo elastico supera quello viscoso: tale punto è chiamato *gel point*. Il gel point è particolarmente importante per un processo di 3D printing: essendo il punto in cui un materiale vira dall'essere liquid-like a solid-like, il gel point è il punto minimo da raggiungere durante un processo di 3D printing per avere la solidificazione di un layer.

Parametri importanti per la valutazione della cinetica di polimerizzazione sono sia il *delay time*, ovvero il ritardo temporale che separa l'accensione della lampada dal gel point, che la pendenza del tratto di crescita dei due moduli. Mentre il primo è più legato alla fase di inizio della reazione di polimerizzazione, il secondo è più legato alla velocità di propagazione della reazione.

Per poter condurre il test di Oscillatory sweep è necessario effettuare un test preliminare, chiamato *Amplitude sweep*, poiché l'ampiezza di oscillazione scelta per condurre il test in Oscillatory sweep deve appartenere al *campo di linearità* dei moduli.

L'Amplitude sweep consiste nel testare la formulazione con un'ampiezza di oscillazione crescente, mantenendo costante la frequenza e valutando i moduli del materiale, il *campo di linearità* viene identificato dal range di ampiezze di oscillazione all'interno del quale il logaritmo dei moduli rimane costante, come è possibile osservare nelle curve di Amplitude sweep didattiche riportate in Figura 4.13 [59].



Figura 4.13. Curve di Amplitude sweep didattiche [59].

La prova di Amplitude sweep è stata condotta impostando i parametri riportati nella Tabella 4.4 ed è stato analizzato un campione di 5 gocce di formulazione.

Distanza tra i piatti [µm]	200
Range di ampiezza di oscillazione [%]	0.01-100
Numero di misure [-]	41
Frequenza di oscillazione [rad/s]	10
Temperatura [°C]	25

Tabella 4.4. Parametri Amplitude sweep utilizzati per tutte le formulazioni analizzate.

I parametri di processo utilizzati per il test di Oscillatory sweep sono riportati nella Tabella 4.5. La prova è stata condotta due volte per ogni formulazione variando l'intensità della luce UV incidente; la sorgente luminosa è stata posta ad una distanza di 73 mm dalla superficie del vetrino e l'intensità della luce della lampada è stata impostata prima al 10% e poi all'1%; perciò, è stato calcolato (vedi Appendice A.1) che l'intensità della luce con cui sono state irraggiate le formulazioni è di circa 4.7 mW/cm² nel primo set-up e di 0.5 mW/cm² nel secondo.

Tabella 4.5. Parametri Oscillatory sweep utilizzati per tutte le formulazioni analizzate.

Distanza tra i piatti [µm]	200
Ampiezza di oscillazione [%]	0.3
Tempo che intercorre tra due misure consecutive [s]	0.2
Frequenza di oscillazione [rad/s]	10
Temperatura [°C]	25
Instante di accensione della lampada UV [s]	60

4.4.3 Spettroscopia IR

La spettroscopia IR si basa sul principio secondo cui, quando un materiale viene irraggiato con una radiazione monocromatica appartenente al range infrarosso, i fotoni possono attivare modi di vibrazione caratteristici del legame chimico eccitato, causando un parziale assorbimento di quella radiazione. È possibile quindi ottenere informazioni sulla struttura chimica del materiale analizzando lo spettro di assorbimento IR di esso, nello specifico, valutando la lunghezza d'onda in corrispondenza dei picchi e la relativa area sottesa.

La spettroscopia IR è stata utilizzata in questo lavoro di Tesi per valutare la reticolazione delle formulazioni a seguito di un processo di fotopolimerizzazione; tale analisi è stata effettuata sia dopo la fase di stampa 3D che dopo il processo di post-reticolazione sui campioni riportati nella Tabella 4.3. Analizzando lo spettro dei campioni si è valutato il *grado di conversione* ottenuto, il quale corrisponde alla percentuale dei legami C=C che vengono aperti durante la reticolazione rispetto a quelli originariamente presenti nella formulazione liquida.

Per condurre questa analisi è stato utilizzato lo spettrometro FT-IR Nicolet iS50 in modalità ATR; gli spettri ottenuti corrispondono alla media di 32 scansioni su un range di numero d'onda tra 4000 e 400 cm⁻¹, con una risoluzione di 4.0 cm⁻¹. L'ATR è un'analisi di superficie (profondità di analisi di circa 2 µm) perciò sono state testate entrambe le superfici dei campioni, così da ottenere informazioni sia sulla fase di Burn In (lato 1), sia sulla reticolazione degli ultimi layer della fase di stampa (lato 2).

Per determinare il grado di conversione si fa riferimento alla formula 4.1, dove A è pari al rapporto tra le aree sottese ai picchi corrispondenti al modo di vibrazione del doppio legame e al modo di vibrazione di un legame che non viene intaccato dalla polimerizzazione, A reticolato e A formulazione sono rispettivamente ottenuti analizzando lo spettro del campione reticolato (dopo la stampa 3D e dopo la post-reticolazione) e della formulazione liquida.

grado di conversione =
$$\left(1 - \frac{A_{reticolato}}{A_{formulazione}}\right) \cdot 100$$
 (4.1)

Nello specifico in questo lavoro di Tesi, per valutare il grado di conversione dei campioni con matrice in PEGDA 575 (struttura chimica nella Figura 4.1), sono stati presi in considerazione i picchi relativi ai seguenti modi di vibrazione:

- *Stretching* del legame C=O del gruppo acrilico (1720-1730 cm⁻¹), il quale rimane invariato durante la reticolazione;
- *Bending* del legame C-H del carbonio coinvolto nel doppio legame (810 cm⁻¹), il quale varia durante la reticolazione con il progredire della reazione di addizione radicalica sul doppio legame.

Si è scelto di utilizzare il picco relativo al bending del legame C-H poiché non è stato possibile analizzare quello effettivamente corrispondente al doppio legame (1620-1680 cm⁻¹) in quanto poco distinguibile nello spettro complessivo.

4.4.4 Analisi %gel

Questa prova permette di ottenere un'indicazione sul quantitativo di monomeri non reagiti o poco reagiti alla fine del processo di fotopolimerizzazione, tramite un'estrazione in fase solvente.

La prova consiste nel valutare la variazione di peso percentuale di un campione prima e dopo essere stato immerso per 24 ore in un solvente; per ottenere una misura attendibile, dopo l'estrazione del campione, esso viene fatto seccare per allontanare il solvente assorbito.

Nello specifico, sono stati testati i campioni riportati nella Tabella 4.3 sia a contatto con Cloroformio (CHCl₃) che con Acqua distillata. Quest'ultimo test è stato inoltre utilizzato per ottenere informazioni aggiuntive sulla resistenza del materiale quando immerso in soluzioni acquose in vista dei test di caratterizzazione ottica in risposta ad agenti nucleofili e in vista di possibili applicazioni.

4.4.5 Analisi dinamo meccanica (DMA)

L'analisi dinamo-meccanica (DMA) permette di valutare il comportamento viscoelastico del materiale, in particolare è possibile determinale la temperatura di transizione vetrosa del campione testato.

La prova è stata condotta attraverso il TT DMA della Triton Technology impostando i parametri riportati nella Tabella 4.6 sui campioni riportati nella Tabella 4.3.

		Campione in #PEGDA 575	Campione in		
			#PEGDA 575 / 0.1 NDI-OH		
Temperature di inizio analisi		- 80 °C	- 52 °C		
Temperatura di fine analisi		35 °C	30 °C		
Rampa termica		3 °C/min			
Ampiezza di deformazione		0.2 mm			
Dimonsioni	W	10.07 mm	9.81 mm		
Dimensioni	L	10.35 mm			
campione	т	0.99 mm	0.88 mm		
Frequenza			1 Hz		

Tabella 4.6. Parametri della DMA utilizzare per testare i campioni.

I materiali reali, in particolare quelli di natura polimerica, hanno un comportamento di tipo viscoelastico, ovvero intermedio tra uno puramente elastico e uno puramente viscoso. Quando un campione viene sollecitato imponendo una deformazione oscillatoria, ad esempio a taglio (formula 4.2), un materiale ideale puramente elastico si opporrebbe alla deformazione tramite una risposta meccanica in fase con la deformazione (formula 4.3), mentre un materiale puramente viscoso mostrerebbe una risposta sfasata di 90° (formula 4.4), poiché la risposta meccanica è influenzata dalla velocità di deformazione (formula 4.5); un materiale viscoelastico ha una risposta (formula 4.6) sfasata di un angolo δ compreso tra 0 e 90°, il cui valore è indice del comportamento prevalentemente elastico o prevalentemente viscoso del materiale.

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \tag{4.2}$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \tag{4.3}$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \tag{4.4}$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \tag{4.5}$$

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \partial) \tag{4.6}$$

Manipolando la formula 4.6 e considerando il legame tra sforzo, deformazione e modulo, si ottiene la formula 4.7 che modellizza la risposta meccanica del materiale attraverso lo *Storage Modulus* (G') e il *Loss Modulus* (G"). Lo *Storage Modulus* rappresenta la risposta conservativa del materiale quando esso viene sollecitato e quindi modellizza la sua componente elastica, mentre il *Loss Modulus* modellizza l'energia dissipata in forma di calore, dovuta alla componente viscosa del materiale.

Il rapporto tra il Loss Modulus e lo Storage Modulus è pari alla tangente dell'angolo di sfasamento tan δ , chiamato anche fattore di perdita (formula 4.8). Tale valore può variare tra 0 ad infinito, minore è il valore di esso e maggiore sarà la componente conservativa nella risposta del materiale alla deformazione.

$$\tau = \gamma_0 \cdot G' \cdot \sin(\omega \cdot t) + \gamma_0 \cdot G'' \cdot \cos(\omega \cdot t)$$
(4.7)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \tag{4.8}$$

Tali considerazioni fatte per l'applicazione di sforzi di taglio sono analoghe nel caso di sollecitazioni oscillatorie a trazione; in queste condizioni le formule 4.7 e 4.8 vengono modificate ottenendo rispettivamente la 4.9 e la 4.10

$$\varepsilon = \sigma_0 \cdot E' \cdot \sin(\omega \cdot t) + \sigma_0 \cdot E'' \cdot \cos(\omega \cdot t)$$
(4.9)

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \tag{4.10}$$

Durante l'analisi dinamo-meccanica viene applicato uno sforzo sinusoidale a trazione e vengono valutati i valori di tan δ , E' e E" al crescere della temperatura. Il valore di tan δ presenta un picco in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa ed è dovuto al fatto che in quelle condizioni, le catene del materiale presentano un'elevata mobilità.

4.4.6 Permeometro

L'analisi effettuata con il permeometro è stata condotta per valutare il comportamento dei campioni (Tabella 4.3) al passaggio di un gas ricco di vapor d'acqua tramite i valori di *solubilità, diffusività e permeabilità*.

La prova è stata condotta utilizzando il permeometro a singola camera Multiperm della ExtraSolution; in tale strumento il film del campione da testare viene utilizzato come setto per separare la camera in due semicelle, nella prima viene mandato un flusso di azoto e vapor d'acqua e si valuta la presenza di quest'ultimo nella seconda semicella tramite un sensore ad infrarossi. Prima di effettuare la prova è necessaria una fase, detta di *conditioning*, in cui viene fatto flussare solamente azoto per allontanare sia dalla camera che dal campione eventuale umidità residua.

La prova è stata condotta impostando i parametri riportati nella Tabella 4.7.

Temperatura	25.0 °C
Umidità relativa	100%
Pressione nella prima semicella	1 bar
Flusso di gas	12.2 ml/min
Superficie del campione	2.01 cm ²
Conditioning	High

Tabella 4.7. Parametri impostati per le prove al permeometro.

La *solubilità* (Formula 4.11) è un parametro termodinamico dipendete delle interazioni tra i vapori e il materiale, la *diffusività* (Formula 4.13) è un parametro cinetico che dipende dall'ingombro sterico delle molecole del vapore e quanto queste possano attraversare il campione; infine, la *permeabilità* (Formula 4.13) permette di considerare entrambe le componenti, termodinamiche e cinetiche, indicando quindi quanto facilmente o difficilmente il materiale viene attraversato dal vapor d'acqua.

$$S = \frac{P}{D} \tag{4.11}$$

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot t lag} \tag{4.12}$$

$$P = \frac{PTr \cdot l}{p} \tag{4.13}$$

Dove:

- *PTr* = valore del plateau della transmission rate (ottenuta dalla prova con il permeometro);
- *l* = spessore campione;

- *p* = pressione;
- *t lag* = tempo di induzione (ottenuta dalla prova con il permeometro);

Dalla prova con il permeometro si ottiene l'andamento nel tempo della *transmission rate*, ovvero la velocità del passaggio di vapor d'acqua attraverso il campione (massa di acqua che diffonde attraverso una sezione di area pari a 1 m² nell'unità di tempo). La curva ha solitamente una forma sigmoidale, raggiungendo un plateau, detto PTr.

Il tempo di induzione viene ricavato integrando la curva ottenuta dal permeometro nel tempo. La curva integrata ha inizialmente un andamento orizzontale, per poi crescere in modo quasi lineare; il t lag corrisponde al tempo per il quale la tangente al tratto lineare interseca il prolungamento del tratto orizzontale della curva.

La curva integrata e la retta tangente al tratto lineare sono state ricavate con il programma OriginPro 2018.

Gli spessori dei campioni analizzati sono riportati nella Tabella 4.8

Tabella 4.8. Spessore dei campioni analizzati tramite il permeometro.

#PEGDA 575	0.62 mm
#PEGDA 575/0.1 NDI-OH	0.57 mm

4.4.7 Rigonfiamento con solventi

È stato valutato il rigonfiamento dei campioni (Tabella 4.3) posti a contatto con diversi solventi. Questa prova è stata condotta al fine di selezionare il solvente più adatto per realizzare le soluzioni di DBU per i test di variazione di colore, così da limitare il rigonfiamento e la deformazione del campione analizzato.

Per tale test è stata valutata la variazione di spessore dei campioni prima e dopo l'immersione per 8 ore in un solvente, controllando anche ad intervalli intermedi lo stato dei campioni immersi.

I solventi indagati sono:

- Dimetil solfossido (DMSO);
- Etilen Glicole;
- Toluene;
- Acetonitrile;
- Propilen Carbonato;
- n-Esano;
- Dimetil formammide (DMF);
- Acetone;
- Isopropanolo;
- Etanolo.

4.4.8 Spettroscopia UV/Visibile

La spettroscopia UV/Visibile è una tecnica di indagine che consiste nel valutare l'assorbimento (o la trasmissione) di radiazioni con lunghezza d'onda appartenenti al range UV/visibile.

In questo lavoro di Tesi è stata utilizzata la spettroscopia UV/Visibile al fine di valutare e monitorare la variazione del comportamento fotofisico del materiale quando testato a contatto con soluzioni di ammoniaca (in fase liquida e vapore) e di DBU (in fase liquida).

Per tali analisi è stato utilizzato il lettore di piastra Synergy HTX prodotto dalla BioTek, impostando prove di assorbimento tra 300 e 700 nm con intervalli di 5 nm.

Questa tipologia di analisi si basa sul fenomeno fisico descritto dalla legge di Lambert-Beer, la quale modellizza l'attenuazione di una radiazione luminosa monocromatica quando questa attraversa un materiale.

$$\log \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon lc \tag{4.14}$$

Tale legge è riportata nella formula 4.14, dove:

- *I*₀ = intensità del raggio monocromatico incidente;
- / = intensità del raggio monocromatico trasmesso;
- A = assorbimento;
- ε = coefficiente di attenuazione molare caratteristico della specie che causa l'assorbimento della radiazione;
- *c* = concentrazione uniforme della specie;
- *l* = cammino ottico percorso dalla radiazione.

Dalle analisi spettroscopiche si ottiene un grafico dell'assorbimento (A) in funzione della lunghezza d'onda (λ) della radiazione che ha subito tale attenuazione; quando l'onda passa inalterata, allora l'assorbimento è nullo, in presenza di attenuazione si osservano, invece, dei picchi nello spettro.

4.4.9 Analisi fluorimetrica

La fluorimetria è una tecnica di indagine che consente di valutare la proprietà emissive di un materiale, misurando l'emissione luminosa una volta eccitato ad una specifica lunghezza d'onda.

In questo lavoro di Tesi è stata utilizzata l'analisi fluorimetrica al fine di valutare e monitorare la variazione del comportamento fotofisico del materiale quando testato a contatto con soluzioni di ammoniaca (in fase liquida e vapore) e di DBU (in fase liquida).

Per analizzare i campioni riportati nella Tabella 4.3 è stato utilizzato il fluorimetro LS-55 Spectrometer (Perkin-Elmer). Come prima cosa è stata condotta un'indagine preliminare su un campione solido in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH non testato con nessuna soluzione basica e quindi di colore giallo; questa indagine preliminare è servita per valutare l'effettiva presenza di un'eventuale picco di emissione e la relativa lunghezza d'onda; dal pre-scan si è ottenuto che il materiale ha un picco di emissione intorno a 510 nm, perciò è stata condotta una seconda prova, impostando di voler massimizzare l'emissione a 510 nm eccitando con lunghezze d'onda comprese tra 300 e 700 nm, da tale scansione è stato ottenuto che si riesce a massimizzare l'emissione eccitando a lunghezze d'onda pari a 375 nm, 435 nm e 475 nm. Perciò si è deciso di analizzare tutti i campioni eccitando a queste tre lunghezze d'onda con i parametri riportati nella Tabella 4.9.

Nome prova	Lunghezza d'onda di eccitazione (nm)	Range di lunghezze d'onda valutate per l'emissione (nm)
EX 375	375	400-700
EX 435	435	450-700
EX 475	475	500-700

Tabella 4.9. Parametri utilizzati per le analisi fluorimetriche.

L'analisi fluorimetrica si basa sul principio fisico del rilassamento radiativo degli elettroni di un materiale a seguito di una eccitazione tramite una radiazione con energia sufficiente. Per spiegare tale fenomeno si fa riferimento al diagramma di Jablonski riportato in Figura 4.14, il quale schematizza i livelli energetici di una materiale e i possibili salti di un suo elettrone. Nel diagramma i livelli di tipo S sono detti *singoletti* e sono livelli energetici in cui i due elettroni originariamente appartenenti allo stesso livello rilassato, sono caratterizzati da spin opposto, i livelli di tipo T sono invece detti *tripletti* e sono i livelli in cui i due elettroni hanno spin uguale [60].



Figura 4.14. diagramma di Jablonski [60].

Quando un fotone con energia adatta colpisce un materiale, eccita un suo elettrone che passa dal livello rilassato (S_0) ad un livello eccitato $(S_1 \circ S_n)$, l'eccitazione ad un livello T è una transizione proibita, perciò la probabilità che avvenga è estremamente bassa. L'elettrone eccitato tenderà immediatamente a spostarsi verso il livello eccitato a minor energia S_1 , tramite *conversione interna*, successivamente tenderà a rilassarsi tornando al livello originale S_0 e può farlo attraverso diversi meccanismi [60].

I due principali sono il rilassamento radiativo e quello non radiativo; il primo consiste nell'emissione di un fotone avente energia pari al salto energetico tra S₁ e S₀, il secondo consiste invece nell'emissione di tale energia in forma di calore. In presenza di un rilassamento radiativo si ha la *fluorescenza*, tale fenomeno è molto veloce, infatti solitamente il tempo decadimento (tempo medio di permanenza degli elettroni nel livello eccitato) è dell'ordine dei nanosecondi. Altri possibili meccanismi di rilassamento possono essere ad esempio il *quenching*, fenomeno in cui il surplus energetico dell'elettrone viene ceduto ad un'altra specie che ne viene quindi eccitata, oppure tramite *fosforescenza*, ovvero l'elettrone decade ad un livello energetico intermedio corrispondente ad uno stato di tripletto T₁ tramite un *incrocio intersistema* e poi decade emettendo un fotone. Anche quest'ultimo fenomeno è di tipo radiativo, ma è caratterizzato da tempi di vita molto più lunghi rispetto a quelli del fenomeno della fluorescenza. L'ordine di grandezza del tempo di vita della fosforescenza va dai millisecondi fino addirittura ai secondi [60].

4.4.10 Scansione 3D

L'analisi delle immagini realizzate tramite la scansione 3D permette di valutare la *printing fidelity* ottenuta dal processo di stampa, ovvero quanto l'oggetto prodotto è fedele, come geometria e dimensione, al modello CAD selezionato.

Per questa analisi è stato utilizzato lo scanner E4 3D scanner (3Shape) con un'accuratezza di misura di 4 μ m. L'analisi della scansione ottenuta è stata effettuata con il software Convince.

È stata valutata la risoluzione ottenuta dalla stampa di geometrie complesse (Tabella 4.3) con la formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

5 Risultati e discussione

In questo capitolo verranno riportati ed analizzati i risultati ottenuti dalle prove sperimentali condotte.

Questo lavoro di Tesi ha avuto come obiettivo la produzione e la caratterizzazione di materiali polimerici processabili attraverso DLP contenenti coloranti in grado di virare in presenza di agenti nucleofili. La combinazione di tali coloranti con questa tecnica produttiva ha come fine la realizzazione di dispositivi polimerici che possano essere utilizzati come sensori ottici e che possano lavorare con fasi sia vapore che liquide, sia acquose che non. Lo scopo principale è quello di ottenere un materiale che abbia una risposta cromatica alla presenza di tali specie target, ma si desidera inoltre valutare la possibilità di sfruttare la presenza del dye anche per migliorare la risoluzione lungo l'asse z durante il processo di stampa 3D.

Le analisi sperimentali condotte possono essere raggruppate in diversi step, ognuno dei quali ha permesso di valutare alcune caratteristiche del materiale. Inizialmente sono stati condotti dei test preliminari per valutare la matrice più opportuna da utilizzare.

Successivamente è stata verificata la cinetica di polimerizzazione della resina selezionata attraverso analisi fotoreologiche, propedeutiche alla stampa 3D dei campioni. È stato valutato il processo di reticolazione tramite la spettroscopia IR e l'analisi %gel. La fedeltà dei campioni ottenuti ai modelli virtuali è stata valutata tramite scansione 3D ed inoltre sono state valutate le proprietà termomeccaniche dei campioni stampati.

Si è proseguito con la valutazione dell'affinità del materiale con solventi di diversa natura e con vapori d'acqua attraverso prove di rigonfiamento e di permeabilità.

Per terminare la caratterizzazione del materiale, è stata utilizzata la spettroscopia UV Visibile e la fluorimetria per valutare il comportamento ottico del sistema quando posto a contatto con soluzioni acquose e non, contenenti agenti nucleofili.

Le informazioni raccolte sul materiale sono state sfruttate per la realizzazione tramite stampa 3D di due dispositivi applicativi:

- Una fluidica che possa essere utilizzata per monitorare le l'avanzamento di una reazione chimica;
- Un coperchio intelligente da usare con un becher da laboratorio per poter valutare l'evoluzione di una reazione che sviluppa vapori di ammoniaca.

5.1 Test preliminari

Per la scelta della matrice monomerica, in cui disperdere il colorante, bisogna considerare diversi fattori che possono influenzare le proprietà fotofisiche finali del componente prodotto. Per avere un buon sistema matrice/NDI-OH, è necessario che:

- Il colorante sia miscibile nella resina monomerica impiegata;
- La matrice polimerica reticolata sia permeabile ai vapori e alla soluzione basica al fine di avere una buona velocità nella risposta cromatica;

 Non ci sia migrazione e perdita del colorante quando il componente è posta a contatto con la soluzione contenente gli agenti nucleofili.

Tali caratteristiche dipendono dalla compatibilità colorante/matrice, dalla idrofobicità/idrofilicità del polimero formatosi dopo la fotopolimerizzazione e dalla dimensione delle maglie del reticolo polimerico. In linea di principio, l'utilizzo di una matrice idrofila può essere vantaggioso per la maggiore affinità, e quindi maggiore permeabilità, con vapori di soluzioni acquose, favorendo una rapida risposta al variare del pH. D'altra parte, però, queste matrici potrebbero mostrare una bassa miscibilità con il colorante, il quale presenta due catene laterali C₈ che gli conferiscono una certa componente apolare. La dimensione della maglia della rete polimerica, che è direttamente correlata al peso molecolare del monomero utilizzato, influisce anche essa sulla capacità di permeazione sia di fasi vapore che di fasi liquide. Infatti, polimeri termoindurenti con maglie larghe e legami flessibili presentano una maggiore permeabilità a fluidi e gas, favorendo il contatto tra analita e specie da analizzare [61]. Perciò una maglia con dimensioni maggiori potrebbe risultare più efficiente per sviluppare materiali con proprietà sensoristiche, anche se al contempo questa elevata mobilità nel reticolo potrebbe permettere la migrazione e la perdita dell'NDI-OH nella soluzione con cui viene a contatto.

Per poter valutare quale resina monomerica si presti meglio alla realizzazione dei dispositivi di interesse in questo lavoro di Tesi, sono stati effettuati dei test preliminari su diverse possibili matrici per selezionare la più promettente. Le matrici analizzate, descritte nel paragrafo 4.2, sono state scelte al fine di sondare un ampio range di idrofilia/idrofobia e di peso molecolare dei monomeri.

Sono state analizzate matrici in PEGDA a diverso peso molecolare (250 Da, 575 Da e 700 Da) in quanto esse sono caratterizzate da diversa idrofilia/idrofobia e diversa dimensione della maglia della rete polimerica una volta polimerizzate. Nel dettaglio, aumentando il peso molecolare del monomero di partenza si ottengono polimeri via via più idrofili in quanto la componente idrofila del monomero (gruppi etilen-ossido) tende a prevalere su quella idrofoba (gruppi acrilici). Inoltre, aumentando il peso molecolare si aumenta anche la lunghezza della catena tra due nodi della maglia del termoindurente, producendo polimeri più flessibili e permeabili [61].

L'HDDA è invece un monomero alifatico bifunzionale, con il quale si ottengono polimeri idrofobici e non molto rigidi (tg circa 40°C) [26] [62]. Questa matrice è stata scelta per il test preliminare in quanto la catena centrale può essere affine alle catene laterali C₈ dell'NDI-OH, determinando una buona miscibilità e una limitata migrazione del colorante.

Infine, sono state sondate delle resine monomeriche contenenti il gruppo Bisfenolo A: il BEDA EO/phenol 2 e il BEMA EO/phenol 15. In entrambi i casi le proprietà del materiale dipendono dal rapporto tra il numero di gruppi etilen-ossido (EO) e rispetto al fenolo. Infatti, il gruppo aromatico (bisfenolo A) ha caratteristiche idrofobe e tende a generare polimeri rigidi associati alla sua bassa mobilità e al suo ingombro sterico. D'altra parte, come già nel PEGDA, i gruppi etilen-ossido conferiscono invece idrofilicità e flessibilità. Perciò i polimeri prodotti utilizzando BEDA EO/phenol 2 risultano più idrofobici e rigidi di quelli ottenuti dal BEMA EO/phenol 15 [7].

Per valutare la matrice più promettente sono stati realizzati dei campioni (Figura 5.1) con le sei formulazioni descritte nel paragrafo 4.2. Tali campioni sono stati testati come descritto nel paragrafo 1.1.1.



Figura 5.1. Campioni realizzati con le diverse matrici analizzate. Per identificare le resine corrispondenti alla numerazione da 1 a 6 si fa riferimento la leggenda riportata nella Tabella 4.1.

Nella Figura 5.2 è possibile effettuare un confronto, per ciascuna formulazione reticolata, della variazione del colore tra il campione di riferimento, quello immerso nella soluzione basica liquida e quello posto a contatto con i vapori basici. In generale è possibile osservare come il contatto, sia direttamente con soluzioni liquide basiche che con i loro vapori, abbia fatto virare il colorante da una colorazione gialla ad una rossastra/violacea. Inoltre, non si è osservata alcuna una variazione apprezzabile della colorazione delle soluzioni basiche usate per i test, perciò si presume che non ci sia stata perdita del colorante.



Figura 5.2. Campioni realizzati con le formulazioni da #1 a #6. In ogni foto sono presenti, da sinistra a destra: campione reticolato di riferimento, campione reticolato posto per un'ora in soluzione acquosa di NH₃ al 25%_{wt} liquida, campione reticolato posto per un'ora a contatto con vapori della soluzione basica, formulazione non fotopolimerizzata, formulazione non fotopolimerizzata con una goccia di soluzione basica.

Sempre nella Figura 5.2, sono mostrate le formulazioni non reticolate alle quali è stata aggiunta una goccia di soluzione acquosa di NH₃ al 25% ut.in confronto con le formulazioni originali.

Valutando il comportamento dei campioni solidi e liquidi testati, riportato nella Figura 5.2, sono state fatte alcune considerazioni che hanno portato all'esclusione di determinate matrici.

La formulazione in PEGDA 250 è stata scartata in quanto il contatto con la fase liquida ha attivato fenomeni indesiderati, come evidenziato dalla zona annerita nel campione posto a contatto con la soluzione basica liquida. La causa di questo fenomeno non è stata studiata, tuttavia è possibile che la forte basicità della soluzione porti all'attivazione di fenomeni degradativi in questa matrice.

Lo stesso fenomeno non si è osservato nelle matrici in PEGDA 575 e 700, inoltre queste hanno mostrato una variazione di colore molto netta. In questi campioni già a occhio nudo non si osserva alcuna sfumatura gialla dovuta ad eventuale NDI-OH non deprotonato, suggerendo un'efficiente interazione tra colorante e analita. Tra le due, il PEGDA 575 ha mostrato una maggiore stabilità dimensionale e una minore igroscopicità, quindi si è deciso di approfondire la valutazione solo su questa matrice.

Come previsto, l'HDDA e il BEDA EO/phenol 2 hanno mostrato scarsa affinità con le soluzioni acquose associato alla loro natura idrofoba. Infatti, i campioni sono caratterizzati da un'importante sfumatura gialla, dovuta ad una parte del colorante che non è stata raggiunta dalle soluzioni basiche. Questa bassa risposta le rende meno appetibili per le applicazioni immaginate.

Infine, la matrice in BEMA EO/phenol 15 ha suscitato notevole interesse in quanto è stato possibile osservare una variazione netta della colorazione in modo molto repentino, infatti, il campione testato in fase vapore ha virato prima ancora dell'inserimento del sistema nel forno.

Le matrici più promettenti sono risultate quelle in PEGDA 575 e in BEMA EO/phenol 15. Per valutare quale fosse quella migliore, sono stati fatti degli ulteriori test di viraggio.

È stata realizzata la formulazione #BEMA/0.1 NDI-OH descritta nella Tabella 4.2 e sono stati ottenuti dei campioni solidi attraverso il processo descritto nel paragrafo 4.3.3, i quali sono stati utilizzati per queste ulteriori indagini. In questa fase non verranno descritti i parametri di stampa in quanto non indicativi per le considerazioni fatte.

Valutando il comportamento del campione in #BEMA/0.1 NDI-OH con una soluzione liquida di NH₃ al 25%_{wt} è stata immediatamente evidenziata una differenza rispetto al comportamento dei campioni realizzati con la formulazione #6. Infatti, mentre quest'ultima aveva mostrato una risposta repentina e una colorazione viola, la formulazione in #BEMA/0.1 NDI-OH ha mostrato un comportamento molto più lento e una colorazione finale più rossastra. A conferma di quando descritto, nella Figura 5.3 sono riportate le fotografie dei campioni prima e dopo essere stati testati con la soluzione basica.

Si è quindi ipotizzato che questa variazione di comportamento fosse ascrivibile alla quantità di acetone presente nelle resine, il quale era stato utilizzato per portare in soluzione l'NDI-OH.



Figura 5.3. Sopra: campione realizzato con la formulazione #BEMA/0.1 NDI-OH, prima e dopo essere stato testato in soluzione liquida di NH₃ al 25% per 18 ore; sotto: campione realizzato con la formulazione #6 prima e dopo essere stato testato in fase vapore e liquida con NH₃ al 25% per 1 ora.

Per ottenere indicazioni sull'effetto dell'acetone è stato preso un campione in #BEMA/0.1 NDI-OH, riportato nella Figura 5.4, è stato diviso in due parti ed entrambe sono state immerse in acetone per 10 minuti. La prima è stata poi inserita in una stufa a 45°C sottovuoto per 10 minuti per allontanare l'acetone (campione A) e la seconda è stata mantenuta tal quale, quindi con l'acetone assorbito (campione B). I due campioni sono stati poi inseriti in una soluzione liquida di NH₃ al 25%_{wt} e ne è stata valutata l'evoluzione del colore nel tempo.



Figura 5.4. Effetto dell'acetone su campioni realizzati con la formulazione #BEMA/0.1 NDI-OH durante il test con NH₃ al $25\%_{wt}$ liquida. Campione A: immerso in acetone per 10 minuti e poi inserito in forno sottovuoto a 45°C per 10 altri minuti, infine testato con la soluzione basica; Campione B: immerso in acetone per 10 minuti e poi testato nella soluzione basica.

Nella Figura 5.4 è possibile osservare come il campione B, ovvero quello contenente l'acetone, abbia una reattività molto più rapida e che nel complesso arrivi a tonalità più spostate verso il viola, mentre con il campione A la variazione di colore è più lenta e il colore ottenuto è più rossiccio, proprio come osservato nei campioni in Figura 5.3.

La differente tonalità ottenuta è stata riscontrata anche confrontando l'effetto dell'aggiunta di due gocce di NH₃ al 25‰ ad 1 ml di resina alle formulazioni #BEMA/0.1 NDI-OH e #6. Una foto delle due formulazioni è riportata nella Figura 5.5: si può notare come la formulazione di destra, ovvero quella contenente un maggior quantitativo di acetone, mostri una colorazione più viola rispetto alla formulazione di sinistra, contenente meno acetone. Mentre da un lato si può ipotizzare un'incidenza dell'ovvio effetto di rigonfiamento che l'acetone possa avere nel polimero, facilitando quindi la mobilità delle specie nucleofile all'interno del reticolo, dall'altro su può ipotizzare che l'acetone abbia un effetto solvatocromico nel sistema BEMA/NDI-OH. Per verificare tale ipotesi è stato confrontato l'assorbimento del colorante disperso in diversi solventi. L'andamento è riportato nella Figura 5.6 e si può notare un chiaro shift dell'assorbimento quando il colorante è disperso in acetone.



Figura 5.5. Effetto dell'aggiunta di 2 gocce di NH₃ al 25‰t ad 1 ml di resina delle formulazioni #BEMA/0.1 NDI-OH (sx) e #6 (dx).



Figura 5.6. Assorbimento di soluzioni di NDI-OH disperso nei solventi descritti nella leggenda con uguale concentrazione molare. (Grafico fornito dai colleghi del gruppo MOF del dipartimento di Chimica organica applicata dell'università degli studi di Torino)

Da queste considerazioni si deduce che i vantaggi legati alla scelta iniziale della formulazione #6, quali velocità di viraggio e colore ottenuto, non fossero dovuti alle caratteristiche della matrice in BEMA EO/phenol 15, bensì alla presenza di acetone. Perciò si è deciso di verificare l'effetto dell'acetone anche su campioni realizzati con la matrice in PEGDA 575.

Per valutare se anche il comportamento dei campioni realizzati con la formulazione #2 subisse delle modifiche in presenza di acetone, è stato condotto un test analogo a quello effettuato sui campioni con la matrice in BEMA EO/phenol 15. È stato utilizzato un campione reticolato, diviso in due parti. Una è stata testata tal quale nella soluzione di ammoniaca al 25%_{wt} (campione A), mentre l'altra è stata precedentemente immersa in acetone per 10 minuti (campione B). Nella Figura 5.7 è possibile osservare l'evoluzione del colore dei campioni durante il test con la soluzione basica.

Anche in questo caso l'acetone accelera la reattività del processo, ma a differenza del comportamento con il BEMA EO/phenol 15, non viene alterata la colorazione ottenuta una volta raggiunto l'equilibrio.

Alla luce degli esperimenti effettuati, si è deciso di proseguire gli studi solo sulle formulazioni realizzate con la matrice in PEGDA 575, così da rimuovere la variabilità dovuta alla presenza di acetone. Come descritto nel paragrafo 4.2, l'acetone è un ingrediente necessario per solubilizzare l'NDI-OH prima di unirlo agli altri elementi della formulazione. Il suo effetto è però stato mitigato grazie alla fase di riscaldamento prevista nella preparazione delle resine, attraverso la quale è stato possibile rimuovere completamente questo solvente.



Figura 5.7. Effetto dell'acetone su campioni realizzati con la formulazione #2, durante il test con NH₃ al 25% liquida. Campione A: testato tal quale; Campione B: immerso in acetone per 10 minuti e poi testato nella soluzione basica.

5.2 Cinetica di reticolazione e stampabilità dei campioni

Una volta selezionata la matrice, si è studiato il processo di reticolazione del sistema PEGDA 575/NDI-OH tramite l'analisi fotoreologica.

Nella Figura 5.8 è riportato l'andamento nel tempo dei moduli G' e G" ottenuti analizzando la formulazione #PEGDA 575 nelle diverse configurazioni di analisi (paragrafo 4.4.2). Nel grafico sono stati evidenziati l'istante di tempo in cui è stata accesa la lampada UV e il delay time. Dalle curve è possibile osservare che sia con intensità della luce UV pari a 4.7 mW/cm² che con 0.5 mW/cm² si riesce ad ottenere la reticolazione della formulazione, infatti entrambi i moduli crescono, e si raggiunge il gel point, ovvero l'inversione tra i due. La diminuzione dell'intensità luminosa determina un aumento del delay time, mentre non inficia la cinetica di polimerizzazione, infatti le pendenze con cui crescono i moduli sono simili in entrambi i set-up di analisi.



Figura 5.8. Moduli G' e G'' (Pa) in funzione del tempo (s) della formulazione #PEGDA 575 ottenuti dall'analisi fotoreologica.

Nella Figura 5.9 sono riportate le analoghe curve ottenute con la formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Confrontandole con quelle della formulazione #PEGDA 575 (Figura 5.8) è possibile osservare come la presenza del dye causi un aumento del delay time, ostacolando quindi la fase di inizio della polimerizzazione. Il ritardo diminuisce quando l'intensità della lampada UV aumenta e diventa significativo quando l'intensità è molto bassa. Questo comportamento può essere dovuto al parziale assorbimento della radiazione UV della lampada (365 nm) da parte del colorante (come verrà mostrato nel paragrafo 5.5). Infatti, in un processo di fotopolimerizzazione, l'efficienza della fase d'inizio e di propagazione è legata al flusso fotonico fornito e all'efficienza di assorbimento (vedi 1.3.1.1). È quindi possibile ipotizzare che quando l'intensità irraggiata è bassa (basso flusso fotonico), la capacità di assorbimento della radiazione da parte del colorante sia superiore a quella del fotoiniziatore, e quindi il processo di reticolazione venga ostacolato.



Figura 5.9. Moduli G' e G'' (Pa) in funzione del tempo (s) della formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH ottenuti dall'analisi fotoreologica.

Nella Figura 5.10 è riportato l'andamento del modulo G' delle due formulazioni nei diversi set-up di analisi. In questo grafico, si può confrontare la pendenza con cui cresce il modulo G' per le due formulazioni. Le pendenze risultano molto simili, perciò si può dedurre che l'NDI-OH non influisce nella cinetica di polimerizzazione (e cioè sulla fase di propagazione), ma solo sulla fase di inizio.

L'analisi fotoreologica non può essere tradotta direttamente nella parametrizzazione del processo di stampa, in quanto le condizioni di misura e la sorgente luminosa utilizzata sono differenti. Dà però preziose indicazioni per la loro impostazione, creando un data set che dev'essere in seguito ottimizzato direttamente in fase di stampa.



Figura 5.10. Modulo G' (Pa) in funzione del tempo (s) delle formulazione #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1NDI-OH ottenuti dall'analisi fotoreologica.

Una volta determinato che la formulazione #PEGDA 575/NOI-OH risulta fotopolimerizzabile nelle condizioni dell'analisi fotoreologica, si è proceduto con lo studio del processo di stampa 3D.

Come prima cosa, si è deciso di stampare geometrie semplici, ad esempio dei parallelepipedi, per valutare i parametri di stampa per reticolare le due formulazioni. I parametri ottimizzati sono riportati nella Tabella 5.1 e sono uguali tra le due formulazioni. Come descritto nel paragrafo 4.3.3 alcuni campioni sono stati stampati a diretto contatto con la superficie in alluminio della piattaforma di crescita, mentre in altri casi si è fatto ricorso all'utilizzo di un vetrino adeso su tale piattaforma. Dalla tabella si può osservare che i parametri di stampa utilizzati per i layer di burn in sono differenti nei due casi. Questo può essere dovuto sia ad una differente affinità del PEGDA 575 con i due materiali, che alla diversa rugosità delle due superfici, la quale influisce sull'adesione meccanica.

	Generici	Burn in su	Burn in su
	layer	piattaforma	vetro
Spessore layer (mm)	0.1	0.1	0.1
Intensità luminosa (mW/cm ²)	40	40	40
Tempo di irraggiamento (s)	4	10	5

Tabella 5.1. Parametri per la stampa di layer con le formulazioni #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

Con tali parametri sono sati realizzati dei campioni utilizzati poi per effettuare le analisi di spettroscopia IR, %gel e DMA, così da valutare la conversione della matrice monomerica ottenuta e le loro proprietà meccaniche. Le caratteristiche dei campioni analizzati sono riportati nella Tabella 4.3. Nella Figura 5.11 sono riportati gli spettri IR ottenuti analizzando i campioni in #PEGDA 575, mentre nella Figura 5.12 quelli ottenuti dai campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Analizzando i dati ottenuti, è stato valutato il grado di conversione raggiunto dopo il processo di stampa e in seguito al trattamento di post-reticolazione. I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 5.2 e per una più immediata comprensione ne è stato graficato l'andamento in Figura 5.13.



Figura 5.11. Spettro IR ottenuto analizzando i campioni in #PEGDA 575. Lato 1) lato del campione corrispondente ai layer del burn in; Lato 2) lato opposto al lato 1.



Figura 5.12. Spettro IR ottenuto analizzando i campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Lato 1) lato del campione corrispondente ai layer del burn in; Lato 2) lato opposto al lato 1.

		Grad	o di
		convei	rsione
		Lato 1	Lato 2
	Dopo stampa 3D	64%	26%
#PEGDA 575	Dopo 3 minuti di post-reticolazione	98%	87%
	Dopo stampa 3D	55%	19%
#PEGDA 575/ 0.1 NDI-OH	Dopo 3 minuti di post-reticolazione	92%	40%

Tabella 5.2. Grado di conversione calcolato sulle due superfici dei campioni in #PEGDA 575 e in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.



Figura 5.13. Andamento del grado di conversione sulle due superfici dei campioni in #PEGDA 575 e in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

Osservando i dati ottenuti si possono fare tre considerazioni:

- Come preventivabile, i campioni realizzati in #PEGDA 575 presentano, a parità di condizioni di reticolazione, un grado di conversione superiore a quello dei campioni ottenuti con le formulazioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.
- Indipendentemente dalla formulazione usata per il campione, il lato 1 (lato costituito dai layer del burn in) è caratterizzato da un grado di reticolazione superiore rispetto al lato 2 (lato fotoreticolato per ultimo), raggiungendo dopo la stampa 3D valori del 55-64% rispetto al 16-26% di questi ultimi;
- Dopo il processo di post-reticolazione tutti i valori crescono ampiamente, ad eccezione del lato 2 del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH, il cui grado di conversione rimane limitato. Infatti, mentre il campione in #PEGDA 575 raggiunge conversioni del 87% e del 98% rispettivamente sul lato 2 e sul lato 1; il campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH supera il 90% di conversione sul lato 1 ma sul lato 2 rimane limitato al 40%.

La causa della maggior reticolazione ottenuta dai campioni in solo PEGDA 575 a parità di condizioni di stampa è facilmente ascrivibile alle considerazioni fatte in precedenza sulla cinetica di fotopolimerizzazione e al ruolo giocato dal colorante.

La differenza del grado di conversione tra i lati 1 e 2 dei campioni è dovuta alla maggiore dose (intensità luminosa x tempo di irraggiamento) che ricevono gli strati del burn in rispetto agli ultimi reticolati. Questo è dovuto sia ai diversi parametri usati nella fase di stampa del singolo layer, sia al fatto che la luce abbia una certa penetrazione all'interno della struttura stampata, perciò i layer del burn in vengono parzialmente irraggiati anche durante la stampa di quelli successivi.

Le differenze di comportamento evidenziate sui due lati del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH risultano infine sorprendenti e di più difficile spiegazione. Si potrebbe speculare ipotizzando un maggiore effetto dell'inibizione da ossigeno associato alla presenza del colorante. D'altra parte, le ragioni fisico chimiche di questo comportamento non sono ovvie e necessiterebbero di ulteriori studi che esulano dall'obiettivo di questa Tesi. All'atto pratico, questo si traduce nel fatto che i componenti stampanti con l'NDI-OH risultino al tatto leggermente più appiccicosi e necessitino di una pulizia migliore.

Si è proseguito valutando i risultati ottenuti dall'analisi %gel. La perdita di peso percentuale dei campioni in #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH (entrambi testati dopo la post-reticolazione) è riportata nella Tabella 5.3. Dai valori ottenuti si può vedere come i campioni contenenti il colorante presentino una perdita di peso leggermente superiore a quelli in solo PEGDA 575 in entrambi i solventi. Tutti campioni risultano comunque caratterizzati da una frazione insolubile superiore al 90%, e quindi possono essere considerati sfruttabili per le applicazioni successive. Questi risultati permettono si interpretare ulteriormente i dati ottenuti dal calcolo del grado di conversione. Infatti, poiché la frazione insolubile del campione contenente l'NDI-OH non si discosta molto da quella del campione in solo PEGDA, si ipotizza che la limitata reticolazione del campione osservata sul lato 2, sia circoscrivibile ad un fenomeno strettamente superficiale e che i layer interni delle strutture stampati abbiano conversioni simili a quelle del lato 1.

	Perdita in peso (%)	
	Estrazione con	Estrazione con
	acqua	cloroformio
#PEGDA 575	3.0	8.9
#PEGDA 575/ 0.1 NDI-OH	4.9	9.6

Tabella 5.3. Risultati dell'analisi %gel dei campioni in #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

Infine, valutando i risultati ottenuti dall'analisi DMA si può riscontrare come le differenze nel grado di reticolazione dei campioni ottenuti con i due materiali, non si riflettono in significanti variazioni delle proprietà termomeccaniche. I risultati dell'analisi dinamo meccanica dei campioni in #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH sono riportati rispettivamente nella Figura 5.14 e nella Figura 5.15. Da essi è possibile ricavare che la temperatura di transizione vetrosa è per entrambi i campioni di circa -16°C, perciò a temperatura ambiente si trovano tutti e due allo stato gommoso; inoltre, valutano l'andamento del modulo E', a temperatura ambiente si può osservare che esso è simile in entrambi i campioni (circa 25 MPa).

Da questi risultati si può dedurre che la presenza del dye, pur modificando il processo di polimerizzazione, permette di ottenere proprietà meccaniche non molto diverse dal caso di lavorare in sua assenza.



Figura 5.14. DMA ottenuta sul campione in #PEGDA 575.



Figura 5.15. DMA ottenuta sul campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

5.3 Valutazione dell'affinità del materiale con solventi acquosi ed organici

L'obbiettivo di questo lavoro di Tesi è che quello di ottenere un materiale che possa essere impiegato come indicatore della presenza di agenti nucleofili sia in fase vapore che liquida, incluso in solventi non acquosi. In questo paragrafo ci si focalizzerà sull'analisi delle caratteristiche della matrice in cui è disperso il colorante responsabile della variazione di colore. La valutazione del sistema complessivo matrice / colorante verrà analizzata nel paragrafo 5.4.

Nel capitolo 3 e nel paragrafo 5.1 è stata sottolineata l'importanza dell'affinità tra matrice polimerica e la specie target, così che il materiale non ne ostacoli né la permeazione né la diffusione all'interno del dispositivo. Un'altra caratteristica importante è che il materiale abbia una sufficiente resistenza al solvente in cui esse sono disperse, al fine di mantenere l'integrità dei campioni e dei dispositivi durante l'utilizzo. Come facilmente si può intuire, questo aspetto gioca un ruolo fondamentale nelle applicazioni in fase liquida, in quanto il materiale entra in contatto con un maggior quantitativo di solvente e quindi può arrivare a rottura più facilmente.

Per quanto riguarda la valutazione del passaggio nella fase vapore, è stato possibile quantificare la permeabilità di vapori d'acqua (in assenza delle specie target) nella matrice polimerica, attraverso l'utilizzo di un permeometro.

Da questa prova è stato ottenuto l'andamento nel tempo della transmission rate testando campioni in #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH (Figura 5.16). Come anticipato nel paragrafo 4.4.6, le curve hanno un andamento sigmoidale e raggiungono un valore di plateau.

Sono state ottenute anche le curve di flusso, integrando la transmission rate nel tempo, ed è stata valutata l'intercetta lungo l'asse x (ovvero il t lag) dell'interpolazione del suo tratto lineare. Tali curve sono riportate nella Figura 5.17 per il film in #PEGDA 575 e nella Figura 5.18 per il film in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.



Figura 5.16. Andamento della Tansmission rate per i campioni in #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.


Figura 5.17. Curva ottenuta integrando la Tansmission rate nel tempo per il campione in #PEGDA 575.



Figura 5.18. Curva ottenuta integrando la Tansmission rate nel tempo per il campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

Dai dati ottenuti, sono stati calcolati i valori di permeabilità, diffusività e solubilità dei vapori d'acqua attraverso i due campioni. I risultati sono riportati nella Tabella 5.4.

	#PEGDA 575	#PEGDA 575/0.1 NDI-OH
Permeabilità (cm²/(s · bar))	1.31 10 ⁻¹⁰	2.18 10 ⁻¹⁰
Diffusività (cm²/s)	0.322 10 ⁻⁷	3.47 10 ⁻⁷
Solubilità (bar ⁻¹)	4.05 10-3	0.6 10 ⁻³

Tabella 5.4. Valori di permeabilità, diffusività e solubilità ottenuti per i campioni in #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

Confrontando i valori dei parametri, si può osservare una netta differenza (un ordine di grandezza) tra i valori di solubilità e diffusività nei due campioni, rispettivamente parametri che modellizzano la termodinamica e la cinetica del processo. La maggiore diffusività nel film contenente il dye può essere legata alla minor reticolazione ottenuta, come commentato nel paragrafo 5.2. Al complesso la solubilità sembra essere maggiore nel PEGDA, forse associato a un certo grado d'idrofobicità del materiale in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH legato alla presenza del

NDI-OH. Nel complesso la permeabilità (parametro che descrive sia la componente termodinamica che cinetica del processo) è superiore nel film contenente il colorante, anche se solo di un fattore 2 e non 10, come invece succedeva per la diffusività. I risultati ottenuti confermano la possibilità di utilizzare il materiale #PEGDA 575/0.1 NDI-OH per ottenerne dispositivi che passano lavorare con fasi vapore acquose, anche perché a seguito del test (condotto per 18 ore) i campioni non hanno subito danneggiamenti.

Come anticipato, per le applicazioni in fase liquida, è stata valutatala resistenza del materiale ad un contatto prolungato con diversi solventi.

I risultati del contatto con soluzioni acquose sono stati ottenuti a seguito dell'analisi %gel, perciò dopo un contatto di 24 ore, valutando lo stato dei campioni alla fine del test; mentre per soluzioni non acquose è stata effettuata una prova di rigonfiamento, valutato lo spessore del campione prima e dopo l'immersione per 8 ore in alcuni solventi selezionati.

Dopo l'analisi %gel si è osservato che entrambi i campioni, ma specialmente quello contenente il colorante, hanno una bassa resistenza nelle soluzioni acquose e ne escono criccati o frantumati. Lo stato dei campioni in #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH dopo il test è mostrato nella Figura 5.19. Da quanto osservato si può dedurre che per la fase di caratterizzazione fotofisica con soluzioni liquide aquose è necessario utilizzare campioni sufficientemente spessi per avere una resistenza adeguata durante tutta la durata del test, mentre, in generale, sarebbe preferibile evitare applicazioni del materiale come indicatore di pH per fasi liquide.



Figura 5.19. Campioni in #PEGDA 575 (sx) e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH (dx) dopo l'analisi %gel in acqua distillata.

Per valutare il comportamento con solventi organici, sono stati selezionati dieci solventi, aventi volatilità, dimensioni delle molecole e proprietà chimiche differenti. Nella Tabella 5.5 è riportata la variazione percentuale dello spessore dei campioni a seguito di un'immersione continuativa di 8 ore e nella Figura 5.20 sono riportate le foto che mostrano lo stato dei campioni dopo un giorno dall'estrazione, così da aver permesso, almeno parzialmente, l'allontanamento di molti solventi.

Il toluene, l'acetonitrile e l'acetone causano, anche dopo pochi minuti di contatto, la formazione di cricche estese sia nei campioni in #PEGDA 575 che in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Per tale motivo essi sono stati esclusi dalla rosa dei possibili solventi utilizzati per i test con agenti nucleofili organici. Anche il DMF è stato escluso perché causa un leggero viraggio del colorante verso sfumature più aranciate. I solventi rimanenti non causano rottura dei campioni dopo le 8 ore di immersione: tra di essi spiccano l'etilen glicole e il n-esano in quanto danno un rigonfiamento nullo. Questo fattore è molto vantaggioso, perché evitando la formazione di rigonfiamento, si può evitare anche la deformazione dei dispositivi durante il loro utilizzo. Perciò si è deciso di impiegare uno di questi due solventi, nello specifico il n-esano, per la diluizione del DBU sia nei test di caratterizzazione che per la realizzazione delle soluzioni analizzate con il dispositivo ottenuto alla fine di questo lavoro di Tesi.

	Variazione di spessore (%)		
Solvente	Campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH	Campione in #PEGDA 575	Osservazioni
DMSO	15.6	6.8	-
Etilen Glicole	0.0	0.0	No Rigonfiamento
Toluene	5.9	4.9	Campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH presenta cricche estese dopo 10 minuti
Acetonitrile	11.5	4.0	Entrambi i campioni presentano cricche estese dopo 10 minuti di immersione
PC	4.5	6.8	-
n-esano	0.0	0.0	No Rigonfiamento
DMF	7.5	7.8	Nucleofilo, modifica il colore del campione
Acetone	5.0	5.3	Entrambi i campioni presentano cricche estese dopo 20 minuti di immersione
Isopropanolo	3.6	3.0	-
Etanolo	8.9	2.4	-

Tabella 5.5. Variazione di spessore ottenuto dalle prove di rigonfiamento con i campioni #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.



Figura 5.20. Campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH (sx) e #PEGDA 575 (dx) dopo l'analisi di rigonfiamento in Dimetil solfossido (1), Etilen Glicole (2), Toluene (3), Acetonitrile (4), Propilen Carbonato (5), n-Esano (6), Dimetil formammide (DMF) (7), Acetone (8), Isopropanolo (9), Etanolo (10).

5.4 Caratterizzazione della variazione delle proprietà ottiche a causa del contatto

con specie nucleofile

In questa fase di caratterizzazione del comportamento del materiale è stato valutato il cambiamento delle sue proprietà ottiche a seconda dell'agente nucleofilo con cui veniva posto a contatto.

I due agenti nucleofili utilizzati sono stati l'ammoniaca e il DBU, il primo è una base di Brønsted, ovvero capace di accettare uno ione H⁺, mentre il secondo è una base di Lewis [63], ovvero una specie elettrondonatrice. Tali agenti sono stati diluiti con diverse concentrazioni nei solventi selezionati, rispettivamente l'acqua e il n-esano.

Le soluzioni NH₃/H₂O sono state impiegate per caratterizzare il comportamento del materiale in fase vapore. Nonostante, come descritto nel paragrafo 5.3, il materiale non paia indicato per applicazioni con soluzioni acquose in fase liquida, è stato necessario testarlo anche in queste condizioni al fine di poter avere un confronto per interpretare al meglio il comportamento in fase vapore. Infine, le soluzioni DBU/n-esano sono state impiegate solo in fase liquida, in quanto il DBU ha una volatilità limitata ($P_{s (37.7 °C) DBU} = 0.071$ bar [64] vs $P_{s (21 °C) NH3} = 8.866$ bar [65]) e quindi i vapori non avrebbero avuto una concentrazione significativa. Il n-esano è stato selezionato come solvente per le considerazioni fatte nel paragrafo 5.3. I campioni utilizzati sono stati realizzati con la stampante Asiga MAX UVX27 con i parametri di stampa riportati nella Tabella 5.1. Inoltre, è stato impiegato un vetrino sulla piattaforma di crescita, così da ottenere una superficie più liscia e quindi più trasparente. Ciò è stato fatto al fine di migliorare il risultato delle successive analisi spettroscopiche.

Quanto detto sulla strutturazione del test è riassunto nella Tabella 5.6.

Tabella 5.6. Condizioni in cui è stato testato il materiale in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH in risposta alla presenza di agenti
nucleofili e le rispettive caratteristiche dei campioni utilizzati. * il valore di pH effettivo è stato misurato a Tamb e corrisponde
al valore descritto ± 0.1.

	Basi di Brønsted		Basi di Lewis	
Agente nucleofilo	NH₃		DBU	
Solvente	Acqua		n-esano	
Stato fisico della soluzione	Liquido	Vapore	Liquido	
Concentrazioni impiegate	pH 12* pH 11* pH 10* pH 9* pH 8* Acqua distillata		50 % _{volume} 10 % _{volume} 5 % _{volume} 0.4 % _{volume} 0 % (n-esano)	
Temperatura	Tamb	30 °C	Tamb	
Materiale campioni	#PEGDA 575 #PEGDA 575/0.1 NDI-OH			
Spessore campioni	0.8 ± 0.1 mm	0.5 ± 0.03 mm	0.5 ± 0.03 mm	

La scelta dello spessore ottimale per i campioni è stata effettuata sia in maniera teorica che sperimentale. Inizialmente è stato valutato matematicamente lo spessore che permettesse di massimizzare la variazione di trasmissione a seguito della deprotonazione dell'NDI-OH. Il modello matematico è descritto nell'appendice A.2 e descrive in prima approssimazione il comportamento del materiale in risposta al contatto con le specie nucleofile in tre diverse condizioni (a, b, c) caratterizzata da un crescente grado di deprotonazione del colorante. Per ulteriori indicazioni sull'ottenimento delle curve si rimanda all'appendice A.2.

L'andamento teorico della variazione dell'intensità della radiazione trasmessa a seguito del contatto con agenti nucleofili in funzione della trasmissione iniziale e dello spessore iniziale è riportato nella Figura 5.21. Da tali curve si può vedere come lo spessore che massimizza tale variazione è di circa 0.15-0.3 mm a seconda delle condizioni di conversione ipotizzate.

Partendo dal valore teorico trovato, è stata condotta una spettroscopia UV visibile preliminare su campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH di diverso spessore per valutare l'intensità dei picchi presenti e quindi la facilità e la chiarezza di interpretazione dei risultati di caratterizzazione ottenuti. I campioni analizzati (Figura 5.22) sono stati realizzati con la stampante 3D o, per il film di spessore 0.2 mm, sono stati impiegati i film ottenuti a seguito dell'analisi fotoreologica.



Figura 5.21. Andamento teorico della variazione dell'intensità della radiazione trasmessa a seguito del contatto con agenti nucleofili, in funzione della trasmissione iniziale (sopra) e dello spessore iniziale (sotto).



Figura 5.22. Campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH di spessore pari a 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5 mm rispettivamente da sinistra a destra.

Nella Figura 5.23 sono riportati gli spettri ottenuti. Si può valutare come i film di spessore 0.2 e 0.3 mm abbiano dei picchi poco distinguibili dalla linea di base, perciò si è optato per lavorare con film di spessore pari a 0.5 mm, i quali presentano comunque una variazione teorica della trasmissione significativa. Nel caso, però, delle analisi

con le soluzioni liquide acquose si è deciso di incrementare lo spessore fino a 0.8 mm per ottenere una maggiore resistenza del campione anche durante immersioni prolungate, a discapito della variazione di trasmissione ottenibile teoricamente.



Figura 5.23. Spettro di assorbimento UV Visibile ottenuto testando campioni con spessore variabile tra 0.2 e 0.8 mm realizzati in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

Osservando lo spettro riportato nella Figura 5.23 è possibile vedere come la dispersione dell'NDI-OH all'interno della matrice polimerica in PEGDA 575 causi uno shift delle lunghezze d'onda di massimo assorbimento del colorante descritte nel paragrafo 2.1, infatti l'NDI-OH protonato in soluzione con il DMSO presenta massimo assorbimento a 470 nm, mentre il campione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH lo presenta a 430 nm. Questo effetto è associabile a un tipico comportamento *rigidocromico* causato dalla presenza della matrice polimerica: il colorante, passando da una situazione libera (soluzione) e una parzialmente impedita (matrice polimerica), subisce una perturbazione dei suoi strati energetici, la quale genera un blue-shift nel suo assorbimento [66].

5.4.1 Variazioni delle proprietà fotofisiche per il contatto con soluzioni NH₃/H₂O a pH variabile Per valutare il comportamento del materiale in risposta al contatto con vapori acquosi basici, il primo step è stato quello di verificare se le soluzioni di NH₃/H₂O avessero un effetto anche sulla sola matrice polimerica, in assenza dell'NDI-OH. Perciò è stato valutato lo spettro di assorbimento prima e dopo un'immersione di 48 ore nelle condizioni più estreme analizzate, ovvero in fase liquida a pH 12. Gli spettri ottenuti sono riportati nella Figura 5.24 e confrontandoli si può osservare come, mentre nel range del visibile non ci sia un effetto significativo, nell'UV si ha un'elevata diminuzione del picco di assorbimento. Ipotizzando che questo sia dovuto alla perdita del fotoiniziatore residuo, è stato effettuato un ulteriore test, analogo al precedente. È stato immerso un campione in #PEGDA 575 in acqua distillata e sono stati confrontati gli spettri di assorbimento prima e dopo l'immersione, sia del campione che della soluzione impiegata. Tali spettri sono riportati nella Figura 5.25.



Figura 5.24. Spettro di assorbimento UV Visibile di un campione in #PEGDA 575 testato per 48 ore in soluzione NH₃/H₂O a pH 12. È riportato anche lo spettro di un campione di spessore analogo in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH come riferimento per confrontare l'entità della variazione di intensità tra i due spettri.





Analizzando gli spettri ottenuti (Figura 5.24 e Figura 5.25) si può vedere come la variazione dell'assorbimento del campione in #PEGDA 575 dopo l'immersione in una soluzione liquida di NH₃/H₂O a pH 12 sia analoga a quella ottenuta dopo l'immersione in acqua distillata; perciò, tale effetto non è legato alla presenza dell'agente nucleofilo, bensì al solvente impiegato. In aggiunta, valutando lo spettro dell'acqua prima e dopo il test, essa presenta un aumento di assorbimento nello stesso intervallo UV per cui il campione #PEGDA 575 ne ha una diminuzione. Questo conferma l'ipotesi che durante l'immersione una specie contenuta nel campione solido venga allontanata ed entri in soluzione con l'acqua. Si ipotizza che tale specie sia il fotoiniziatore residuo.

Inoltre, per completare la caratterizzazione della matrice polimerica, è stato anche valutato se il contatto con l'ammoniaca permettesse di ottenere una variazione dello spettro di emissione di un campione in #PEGDA 575 a seguito di un'eccitazione opportuna. Tale analisi è stata effettuata valutando lo spettro di emissione prima e dopo l'immersione del campione in una soluzione di NH₃/H₂O a pH 12 in fase liquida per 20 minuti. Gli spettri ottenuti sono riportati nella Figura 5.26 e si può vedere come, a parità di lunghezza d'onda di eccitazione, gli spettri prima e dopo l'immersione siano coincidenti. Perciò né l'agente nucleofilo né il solvente hanno effetti sulla matrice polimerica.



Figura 5.26. Spettri di emissione ottenuti eccitando alle lunghezze d'onda indicate un campione in #PEGDA 575 prima e dopo essere stato testato a pH 12 per 20 minuti.

Una volta valutato il comportamento della matrice polimerica posta a contatto con l'ammoniaca e con l'acqua, sono state condotte delle prove per valutare il comportamento di campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH a contatto con soluzioni di NH₃/H₂O a diverse concentrazioni (riportate nella Tabella 5.6), testando i campioni sia per contatto diretto con la soluzione, ovvero in fase liquida, sia per contatto indiretto, ovvero in fase vapore; così da poter confrontare gli effetti ottenuti nei due set-up di analisi.

Per valutare il cambio di colore dei campioni dovuto alla presenza dell'agente nucleofilo sono stati effettuati degli spettri di assorbimento focalizzandosi sul range del visibile. Tali spettri di assorbimento sono stati presi dopo 18 minuti e dopo 24 ore dall'inizio del contatto sia in fase liquida (dopo 18 minuti: Figura 5.27; dopo 24 ore: Figura 5.28) che in fase vapore (dopo 18 minuti: Figura 5.29; dopo 24 ore: Figura 5.30).

Analizzando tali curve si po' vedere come, in tutti i casi, l'aumento della concentrazione di ammoniaca comporti:

- Una diminuzione del picco a 430 nm;
- Un aumento del picco a 530 nm;
- Un aumento del picco a 650 nm.

Questa variazione nelle intensità dei picchi dimostra come l'ammoniaca sia penetrata all'interno della matrice polimerica, causando la deprotonazione dell'NDI-OH. Infatti, mentre il picco di assorbimento a 430 nm è dovuto alla presenza della specie protonata, il picco a 530 nm è dovuto alla specie mono-deprotonata e quello a 650 nm a quella bi-deprotonata. Il valore di tali lunghezze d'onda evidenzia ulteriormente la presenza di uno shift verso lunghezze d'onda inferiori, nel caso delle specie gialla e rossa, e verso lunghezze d'onda superiori, nel caso della specie blu, rispetto a quelle descritte nel paragrafo 2.1.



Figura 5.27. Spettro di assorbimento Visibile di campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati per 18 minuti in soluzioni liquide di NH₃/H₂O a diversi pH. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.28. Spettro di assorbimento Visibile di campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati per 24 ore in soluzioni liquide di NH₃/H₂O a diversi pH. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.29. Spettro di assorbimento Visibile di campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati per 18 minuti in soluzioni vapore di NH₃/H₂O a diversi pH. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.30. Spettro di assorbimento Visibile di campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati per 24 ore in soluzioni vapore di NH_3/H_2O a diversi pH. Curve normalizzate a 460 nm.

Un'altra considerazione è che nei valori di pH tra 7 e 10 gli spettri di assorbimento dei campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH presentano ancora un importante picco di assorbimento a 430 nm, anche dopo 24 ore di contatto. Infatti, la colorazione dei campioni appare gialla/arancione (fotografie riportate nella Figura 5.31). Questo è in contraddizione con le caratteristiche di stabilità dell'NDI-OH, il quale, negli stessi intervalli di pH sarebbe stabile nella sua specie mono-deprotonata (vedi paragrafo 2.1). Questo può essere spiegato considerando un'efficienza E del sistema colorante /matrice (vedi paragrafo 3.1) non molto elevata che causa quindi la presenza di una frazione residua di molecole di NDI-OH protonate.



Figura 5.31. Foto dei campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati con soluzioni di NH₃/H₂O a diversi pH: a) per 18 minuti in fase liquida; b) per 24 ore in fase liquida; c) per 18 minuti in fase vapore; d) per 24 ore in fase vapore.

Confrontando i grafici riportati nella Figura 5.27 e nella Figura 5.28, si può vedere come un aumento del tempo di contatto con le soluzioni in fase liquida comporti un avanzamento nella conversione del colorante e quindi un incremento nella variazione delle intensità dei picchi. Questo confronto può essere effettuato analogamente per i campioni testati in fase vapore (grafici riportati nella Figura 5.29 e nella Figura 5.30). Per confrontare l'effetto della fase in cui si trova l'agente nucleofilo, nella Figura 5.32 sono stati riportati gli spettri di assorbimento ottenuti dopo 18 minuti e dopo 24 ore dall'inizio del contatto con la soluzione a pH 12 sia in fase liquida che in fase vapore. Da tale confronto si può osservare come per entrambe le condizioni testate il risultato finale ottenuto dopo 24 ore di contatto sia molto simile; mentre dopo 18 minuti il campione testato in fase liquida presenta una variazione dei picchi molto più accentuata rispetto a quella dei campioni testati in fase vapore. Da ciò si può dedurre che la cinetica del processo di adsorbimento e diffusione all'interno della matrice polimerica sia più rapida con fasi liquide rispetto quella con fasi vapore, e che di conseguenza l'efficienza E del processo sia superiore. D'altra parte, quando si considera la cinetica del processo bisogna anche valutare l'effetto dello spessore del campione: quando lo spessore aumenta, la penetrazione delle specie diffusive è minore e richiede tempi maggiori (leggi di Fick). Perciò, dato che lo spessore dei campioni testati in fase liquida, a parità di spessore del campione, dovrebbe essere nettamente superiore di quello testato in fase vapore.



Figura 5.32. Confronto tra lo spettro di assorbimento dei campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati a pH 12 in fase liquida e in fase vapore.

Infine, è stata valutata anche la cinetica della variazione del colore dei campioni a contatto diretto o indiretto con le soluzioni di NH₃/H₂O a diverso pH. Ciò è stato effettuato estraendo il campione dal set-up con le soluzioni di analisi ad intervalli regolari di tempo fino a 20 minuti e poi dopo 24 ore, prelevandone lo spettro di assorbimento. Gli spettri ottenuti testando i campioni in fase liquida sono riportati nelle Figure 5.33 e 5.34, mentre quelli ottenuti testando in fase vapore sono riportati nelle Figure 5.35 e 5.36. Analizzando tali spettri, si può vedere come nel giro di 10-15 minuti i campioni testati in fase liquida si stabilizzino, proseguendo solo con lievi variazioni dell'assorbimento.



Figura 5.33. Spettri di assorbimento UV Visibile che rappresentano la cinetica di evoluzione del cambio di colore di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato in: a) acqua distillata in fase liquida; b) soluzione in fase liquida a pH 8; c) soluzione in fase liquida a pH 9. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.34. Spettri di assorbimento UV Visibile che rappresentano la cinetica di evoluzione del cambio di colore di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato in soluzione in fase liquida: a) a pH 10; b) a pH 11; c) a pH 12. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.35. Spettri di assorbimento UV Visibile che rappresentano la cinetica di evoluzione del cambio di colore di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato in: a) acqua distillata in fase vapore; b) soluzione in fase vapore a pH 8; c) soluzione in fase vapore a pH 9. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.36. Spettri di assorbimento UV Visibile che rappresentano la cinetica di evoluzione del cambio di colore di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato in soluzione in fase vapore: a) a pH 10; b) a pH 11; c) a pH 12. Curve normalizzate a 460 nm.

Valutando i grafici ottenuti, si può vedere come la diminuzione del picco UV, precedentemente osservato analizzando il campione in #PEGDA 575, sia presente anche in tutti i campioni testai in fase liquida, mentre non è presente nei campioni testati in fase vapore. Questo conferma come la causa di questa diminuzione possa essere la perdita di fotoiniziatore durante l'immersione del campione. Si è proseguito con il valutare l'influenza delle soluzioni NH₃/H₂O sulle proprietà emissive dei campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Sono state, perciò, condotte delle prove di fluorimetria sui campioni dopo il contatto, sia diretto che indiretto, con le soluzioni a pH variabile (Figure 5.37 e 5.38). I risultati ottenuti possono essere confrontati con quelle ottenuti dall'analisi del campione prima che entri in contatto con l'agente nucleofilo (Figura 5.39).



Figura 5.37. Spettri di emissione ottenuti eccitando alle lunghezze d'onda indicate un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH precedentemente testato in fase liquida e vapore con soluzione di NH₃/H₂O a: a) pH 8; b) pH 9; c) pH 10.



Figura 5.38. Spettri di emissione ottenuti eccitando alle lunghezze d'onda indicate un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH precedentemente testato in fase liquida e vapore con soluzione di NH₃/H₂O a: a) pH 11; b) pH 12.



Figura 5.39. Spettri di emissione ottenuti eccitando alle lunghezze d'onda indicate un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.

Dal confronto degli spettri riportati si può notare che:

- Le lunghezze d'onda di emissione dell'NDI-OH all'interno della matrice polimerica hanno subito uno shift rispetto a quelle del colorante in soluzione con il DMSO (515, 561, 620 nm vs 500, -, 661 nm), vedi paragrafo 2.1;
- I campioni testati a pH 8, 9 e 10 (Figura 5.37) non presentano significativi cambiamenti di emissione rispetto al campione non testato (Figura 5.39);
- I campioni testati a pH 11 e 12 (Figura 5.38) presentano una variazione significativa dell'andamento dell'emissione rispetto al campione non testato (Figura 5.39),
- I campioni testati a pH 11 e 12 (Figura 5.38) presentano un andamento diverso tra il campione testato in fase liquida e quello testato in fase vapore: ciò conferma come l'efficienza del processo di viraggio sia diversa nelle due condizioni di contatto.

Dopo tali analisi è stata valutata la reversibilità del processo, ovvero si è valutato se un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH che è stato a contatto con l'agente nucleofilo, possa tornare nella sua forma protonata, quando posto a contatto con un agente elettrofilo.

Per questa analisi è stata utilizzata una soluzione acida di HCl/H₂O posta a contatto con un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH precedentemente virato verso il rosso/blu.

Si è scelto di far virare tale campione nelle condizioni più estreme di contatto con ammoniaca considerate in questo lavoro di Tesi: ovvero a pH 12 per 20 minuti in fase liquida (valutando la Figura 5.34.c si vede che la conversione ha quasi raggiunto l'equilibrio). Si ipotizza che se il processo con la soluzione acida permette di rigenerare il colore originale di un campione testato in queste condizioni, sia allora possibile rigenerarlo anche per campioni entrati in contatto con quantitativi di agente nucleofilo minore, ad esempio i campioni testati in fase liquida a pH inferiori oppure i campioni testati in fase vapore.

Dopo l'immersione del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH nella soluzione a pH 12, il campione è stato immerso in una soluzione di HCl/H₂O a pH(T_{amb}) circa pari ad 1 e ne è stato valutato il cambiamento nello spettro di assorbimento dopo alcuni intervalli di tempo. Gli spettri ottenuti sono riportati nella Figura 5.40 e si può vedere come dopo 38 minuti di immersione nella soluzione acida il colore originale sia quasi completamente rigenerato. Un test analogo è stato condotto anche con la specie acida in fase vapore, su campioni virati per il contatto con ammoniaca sempre in fase vapore. Gli spettri ottenuti sono riportati nella Figura 5.41. Analizzando i risultati ottenuti e confrontandoli con quelli ottenuti in fase liquida, si può vedere come la cinetica in fase vapore sia fortemente limitata; infatti, dopo 46 minuti di contatto con la soluzione acida in fase vapore lo spettro di assorbimento è lievemente cambiato, ma è ancora lontano dall'essere simile a quello originale. Dopo tale intervallo di tempo la prova è stata interrotta, reputando il processo di reversibilità con le fasi vapore, troppo lento per poter essere perseguito.



Figura 5.40. Spettro di assorbimento UV Visibile di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato in soluzioni in fase liquida di NH₃/H₂O e HCl/H₂O. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.41. Spettro di assorbimento UV Visibile di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato in soluzioni in fase vapore di NH₃/H₂O e HCl/H₂O. Curve normalizzate a 460 nm.

Si è comunque osservato che il materiale, dopo essere stato testato in soluzioni basiche, con il tempo tende a modificare il suo spettro di assorbimento, passando da una colorazione più rossa/bluastra a una più aranciata. Tale effetto è stato spiegato sia tramite l'evaporazione della specie nucleofila di cui si era impregnato, sia per l'assorbimento di umidità dall'atmosfera, la quale, contenendo percentuali di anidride carbonica, potrebbe risultare lievemente acida. L'evoluzione di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato a pH 12 in fase liquida per 24 ore e poi esposto all'aria per 30 giorni è testimoniata delle fotografie riportate nella Figura 5.42. Gli spettri ottenuti durante tale periodo sono riportati nella Figura 5.43: si può osservare come diminuiscano i picchi di assorbimento a 530 e 650 nm, mentre quello a 430 nm non viene rigenerato. Ciò può essere dovuto a due possibili cause:

- È necessario ulteriore tempo per premettere una completa rigenerazione del colore originale;
- Il pH dell'umidità assorbita ricade nell'intervallo di stabilità (almeno parziale) della specie mono deprotonata e quindi il colore si stabilizza ad un livello intermedio tra il giallo e l'arancione.



Figura 5.42. Foto dei dell'evoluzione del colore del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato per 24 ore in soluzione liquida di NH₃/H₂O a pH 12 e poi lasciato all'aria.



Figura 5.43. Spettro di assorbimento dell'evoluzione del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato per 24 ore in soluzione liquida di NH₃/H₂O a pH 12 e poi lasciato all'aria.

5.4.2 Variazioni delle proprietà fotofisiche per il contatto con soluzioni DBU/n-esano a concentrazione variabile

Per valutare il comportamento del materiale in risposta al contatto con soluzioni di DBU/n-esano, si è proceduto in maniera analoga a quando fatto per le soluzioni di NH₃/H₂O: il primo step è quindi stato quello di verificare se tali soluzioni avessero un effetto anche sulla sola matrice polimerica, in assenza dell'NDI-OH. Per verificare questo è stato valutato lo spettro di assorbimento prima e dopo un'immersione di 24 ore in una soluzione di DBU/n-esano con una concentrazione di DBU del 50% in volume. Gli spettri ottenuti sono riportati nella Figura 5.44 e confrontandoli si può osservare come, a differenza dell'effetto ottenuto con le soluzioni di NH₃/H₂O, nel range del visibile si ha un forte aumento dell'assorbimento a lunghezze d'onda corrispondenti al blu/viola, perciò il campione vira verso un colore giallo/verde. Nel grafico è riportato anche lo spettro di un campione di spessore analogo realizzato in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH: si può vedere come l'assorbimento del campione in #PEGDA 575 dopo 24 in una soluzione di DBU al 50 % sia confrontabile con quello del campione contenente il colorante.



Figura 5.44. Spettro di assorbimento UV Visibile di un campione in #PEGDA 575 testato per 24 ore in una soluzione DBU/nesano al 50%. È riportato anche lo spettro di un campione di spessore analogo in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH come riferimento per confrontare l'intensità della variazione tra i due spettri.

Tale effetto di ingiallimento è stato riscontrato, seppur meno intenso, anche con soluzioni di DBU/n-esano al 5% con un contatto di 4 ore (Figura 5.45), mentre non si è osservato immergendo il campione solo in n-esano per 8 ore (vedi prove di rigonfiamento, Figura 5.20.6); perciò si deduce che il DBU sia la causa del cambio di colore della matrice polimerica.

Questa variazione delle proprietà ottiche del campione in #PEGDA 575 è stata riscontrata anche dall'analisi fluorimetrica (Figura 5.46), analizzandolo prima e dopo l'immersione per 4 ore in una soluzione di DBU/n-esano al 5%. Nel grafico si può vedere come vari l'andamento dell'emissione, soprattutto in corrispondenza dell'eccitazione a 375 nm.



Figura 5.45. Campione in #PEGDA 575 posto per 4 ore in una soluzione DBU/ n-esano al 5% in volume.



Figura 5.46. Spettri di emissione ottenuti eccitando alle lunghezze d'onda indicate un campione in #PEGDA 575 prima e dopo essere stato testato con una soluzione DBU/n-esano al 5% per 20 minuti.

Una volta valutato il comportamento della matrice polimerica posta a contatto con il DBU e con il n-esano, sono state condotte delle prove per valutare il comportamento di campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH a contatto con soluzioni di DBU/n-esano a diverse concentrazioni. Come anticipato, tali analisi sono state condotte solo in fase liquida, in quanto la bassa volatilità del BDU avrebbe limitato i risultati ottenibili.

Per valutare il cambio di colore dei campioni dovuto alla presenza dell'agente nucleofilo sono stati effettuati degli spettri di assorbimento dopo un tempo di contatto prolungato (17-24 ore) con soluzioni di DBU/n-esano con concentrazioni del 10, 5 e 0.4% in volume (Figura 5.47).



Figura 5.47 Spettro di assorbimento UV Visibile di campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati per 17-24 ore in soluzioni liquide di DBU/n-esano con diverse concentrazioni. Curve normalizzate a 460 nm.

Analizzando tali curve, i picchi caratteristici del cambiamento dell'assorbimento ricadono in corrispondenza di lunghezze d'onda pari a 430 e 610 nm, ma si osservano variazioni anche intorno a 485 e 535 nm. Per tutte le concentrazioni di DBU in n-esano analizzate, si può vedere come l'assorbimento in corrispondenza di 430 nm (dovuto alla specie protonata dell'NDI-OH) diminuisca drasticamente, mentre aumenti l'assorbimento a lunghezze d'onda superiori. Il picco di assorbimento nel blu/viola non si annulla a causa dell'effetto della matrice in PEGDA 575 come visto in Figura 5.44.

Valutando lo spettro ottenuto con la concentrazione allo 0.4% di DBU, si vede come lo spettro presenti picchi con un'ampiezza molto elevata, ma comunque concentrati nel range di assorbimento del ciano/verde, ottenendo quindi una colorazione del campione rosso/magenta.

Osservando, invece, gli spettri ottenuti dopo il contatto con le soluzioni di DBU/n-esano con concentrazioni pari a 10 e 5% in volume si può vedere come l'andamento delle due curve sia molto simile tra loro. Le differenze risiedono solamente nell'intensità dei picchi, i quali variano con un andamento non coerente con l'aumento della presenza di DBU. Questo, insieme al fatto che per passare da una colorazione blu ad una magenta del campione si richieda una diminuzione della concentrazione di DBU pari ad un ordine di grandezza, fa ipotizzare che il motivo per cui gli spettri dopo il contatto con soluzioni al 5 e 10% siano così simili, è che la variazione tra le due concentrazioni sia trascurabile per il materiale.

Il colore ottenuto dai campioni testati con le soluzioni con concentrazioni di DBU pari al 5% e allo 0.4% può essere valutato osservando la foto dei campioni a seguito dell'immersione, riportata della Figura 5.48.



Figura 5.48. a) Campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH prima del test; b) Campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH immerso per 24 ore in DBU/n-esano allo 0.4 %; c) Campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH immerso per 17 ore in DBU/n-esano al 5%.

Confrontando l'effetto generale sulle lunghezze d'onda caratteristiche della variazione delle proprietà fotofisiche del materiale, si nota come il sistema PEGDA 575/NDI-OH comporti, come già anticipato, uno shift rispetto alle lunghezze d'onda caratteristiche dell'NDI-OH in soluzione nel DMSO (paragrafo 2.1); inoltre, a seguito del confronto tra gli effetti dell'ammoniaca e del DBU, si può vedere che anche l'agente nucleofilo influisce sull'entità di tale shift. Ad esempio, focalizzandosi sull'assorbimento tra 600 e 700 nm, si nota come il campione entrato in contatto con NH₃ abbia un assorbimento a 650 nm, mentre quello testato con DBU assorba a 610 nm, più simile all'assorbimento della specie NDI-OH bi-deprotonata valutato nel paragrafo 2.1, il quale ricade a 615 nm.

Successivamente sono state condotte anche le analisi fluorimetriche per valutare la variazione dell'emissione a seguito di un'eccitazione a 375, 435 e 475 nm causata dal contatto con l'agente nucleofilo. Gli spettri ottenuti sono riportatati nella Figura 5.49 ed è possibile confrontarli con quelli di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH non testato con l'agente nucleofilo, riportati nella Figura 5.39. Anche in questo caso, i risultati ottenuti con il DBU con una concentrazione del 5 e del 10% sono molto simili tra loro. Da tali spettri, si può osservare come si annulli il picco di emissione centrato a 510 nm del campione giallo e si formino picchi di emissione a 450, 545 e 660 nm.



Figura 5.49. Spettri di emissione ottenuti eccitando alle lunghezze d'onda indicate un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH precedentemente testato in fase liquida con una soluzione di DBU/n-esano al: a) 5% in volume; b) al 10% in volume.

Sono state inoltre valutate le cinetiche della variazione del colore del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH posto a contatto con le soluzioni di DBU. Per effettuare tale analisi, durante il contatto con le soluzioni impiegate, è stato estratto il campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH e ne è stato valutato lo spettro di assorbimento ad intervalli regolari di tempo. Tali analisi cinetiche sono state effettuate solo per il contatto con le soluzioni contenenti il 5 e il 10% di DBU.

Gli spettri ottenuti sono mostrati nella Figura 5.50. In entrambi i casi si può osservare che dopo pochi minuti dall'inizio del test, il picco a 610 nm aumenta velocemente, per poi diminuire drasticamente dopo 20 minuti. Questo è dovuto al fatto che la soluzione DBU/n-esano tende ad estrarre il colorante dalla matrice polimerica (Figura 5.51) e l'NDI-OH estratto ha un'interazione migliore con il DBU rispetto a quello all'interno di essa (vengono eliminati i problemi di diffusione descritti nel capitolo 3) perciò si converte istantaneamente nella specie bi-deprotonata. Inoltre, tale colorante tende comunque a rimanere in prossimità della superficie del campione anche dopo la rimozione del campione dalla soluzione. Solo dopo vari minuti dall'inizio della prova ci

si è accorti di tale fatto e si è provveduto a rimuovere il colorante estratto dalla superficie del campione prima di analizzarlo.



Figura 5.50. Spettri di assorbimento UV Visibile che rappresentano la cinetica di evoluzione del cambio di colore di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato in soluzione di DBU/n-esano: a) 10%; b) 5%. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.51. Impronta lasciata da un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH dopo la rimozione dalla soluzione DUB/n-esano 5%, dopo un contatto di 10 minuti.

Dopo tali analisi, come nel caso dello studio dell'effetto sul materiale di soluzioni di NH₃/H₂O, si è proseguito con il valutare la reversibilità del processo sia utilizzando specie acide che valutando l'evoluzione del colore lasciando i campioni virati esposti all'aria. È stato indagato l'effetto di due specie acide: una soluzione di HCl/H₂O (pH(T_{amb}) circa 1) e un fotoiniziatore cationico (triarylsulfonium hexafluoroantimonate salts). Immergendo il campione nella soluzione liquida di HCl/H₂O si è riottenuto il colore giallo iniziale molto velocemente (5 minuti), però il campione non ha resistito al contatto con tale soluzione, frammentandosi in pezzi impossibili da analizzare con il plate reader. L'utilizzo del fotoiniziatore cationico come specie acida richiede l'attivazione tramite una radiazione UV. Per tale motivo il campione, impregnato con 10 gocce di fotoiniziatore, è stato inserito in un fornetto UV per 25 minuti e ne è stato valutato il cambiamento dello spettro di assorbimento. Lo spettro ottenuto è riportato nella Figura 5.52, insieme agli spettri di assorbimento dello stesso campione effettuati prima e dopo l'immersione in una soluzione di DBU/n-esano al 5% per 24 ore. Osservando il grafico è possibile vedere come 25 minuti di contatto con il fotoiniziatore cationico non abbiano portato ad un significativo cambiamento dello spettro di assorbimento, anche se una lieve variazione nel visibile è comunque presente (l'aumento di assorbimento nell'UV è dovuto alla presenza del fotoiniziatore cationico). Analogamente a quando successo con i test di reversibilità con i vapori acidi, la prova è stata interrotta in quanto un eventuale riconversione totale avrebbe richiesto tempi eccessivamente lunghi.



Figura 5.52. Spettro di assorbimento UV Visibile di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato per 17 ore in soluzione NDU/n-esano al 5% e poi con una specie acida (triarylsulfonium hexafluoroantimonate salts). Curve normalizzate a 460 nm.

Successivamente si è analizzata l'evoluzione dell'assorbimento di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato con una soluzione di DBU/n-esano al 5% lasciando il campione esposto all'aria per un periodo di 27 giorni. Gli spettri ottenuti e le foto del campione nei diversi momenti di analisi sono riportati rispettivamente nella Figura 5.53 e nella Figura 5.54. Osservando le foto, si vede come il colore passi dal blu al viola fino a diventare rosso/magenta. Questo andamento è confermato dagli spettri di assorbimento, in cui si vede la diminuzione del picco a 610 nm e l'evidenziarsi dei picchi a 490 e 525 nm. Durante tutto il periodo di analisi non si è osservato in alcun modo il rigenerarsi del picco a 430 nm inizialmente presente del campione contenete l'NDI-OH protonato. Confrontando l'evoluzione all'aria dei campioni in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testati con ammoniaca e con DBU, si può valutare come i campioni entrati in contatto con ammoniaca abbiano, nello stesso intervallo di tempo di analisi, raggiunto una colorazione più simile a quella originale, rispetto a quelli testati con il DBU. Questo può essere legato a due fattori. Innanzitutto, i campioni testati con ammoniaca presentano un viraggio più limitato,

che determina la completa deprotonazione solo di una piccola frazione di molecole di colorante; l'altra spiegazione convalida l'ipotesi che tale evoluzione dello spettro sia dovuto all'evaporazione dell'agente nucleofilo: infatti l'ammoniaca ha una volatilità superiore a quella del DBU, perciò dovrebbe allontanarsi più velocemente dal campione.



Figura 5.53. Spettro di assorbimento dell'evoluzione del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato per 17 ore in soluzione NDU/n-esano al 5% e poi lasciato all'aria. Curve normalizzate a 460 nm.



Figura 5.54. Foto dei dell'evoluzione del colore del campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH testato per 17 ore in soluzione NDU/n-esano al 5% e poi lasciato all'aria.

5.5 Utilizzo dell'NDI-OH come dye per la stampa 3D

Una volta effettuate le considerazioni sulla stampabilità della formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH e una volta caratterizzata la variazione delle sue proprietà fotofisiche, si è proceduto col valutare se l'impiego dell'NDI-OH potesse anche di ottenere una risoluzione ottimane nella fase di stampa DLP con la Asiga MAX UVX27.

Innanzitutto, è stato valutato lo spettro di assorbimento UV Visibile delle formulazioni non reticolate #PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Queste due formulazioni differiscono solo per la presenza dell'NDI-OH, perciò il confronto tra i due spettri ottenuti ha permesso di valutare se la presenza dell'NDI-OH nella formulazione facesse aumentare l'assorbimento della radiazione in corrispondenza della lunghezza d'onda utilizzata dalla stampante. È stato, inoltre analizzato l'assorbimento della formulazione #PEGDA 575/0.2 UV Ads al fine di confrontare l'effetto dell'NDI-OH con quello di un UV Adsorber commerciale. Gli spettri ottenuti sono ripotati nella Figura 5.55. Nel grafico è stato evidenziato il range di lunghezza d'onda a cui lavora la stampante Asiga MAX UVX27: il picco è centrato a 385 nm ed ha un'ampiezza di circa 30 nm.

Dagli spettri ottenuti si può osservare come la presenza del colorante nella formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH faccia aumentare l'assorbimento a 385 nm rispetto a quello della formulazione #PEGDA 575. Confrontando gli spettri dalla formulazione con il colorante e di quella contenente l'UV Adsorber commerciale, si vede come, nonostante ci sia un'inversione tra l'assorbimento delle due in corrispondenza di 390 nm, a 385 nm (lunghezza d'onda della maggior parte della radiazione incidente) la formulazione #PEGDA 575/0.2 UV Ads permette di bloccare una percentuale superiore della radiazione rispetto alla #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Questo è dovuto sia alla maggior quantitativo di additivo inserito, ma soprattutto è legato alla capacità dell'UV Adsorber di assorbire un intervallo di lunghezze d'onda UV più ampio. Data la limitata disponibilità di NDI-OH in quanto sostanza di sintesi, si è deciso di proseguire con la concentrazione già analizzata e valutare se l'assorbimento fornito potesse essere sufficiente al miglioramento della risoluzione in fase di stampa. Si ricorda inoltre, che l'aumento dell'assorbimento dovuto alla presenza del dye è già stato menzionato durante il commento dell'analisi fotoreologica (paragrafo 5.2), in cui si evidenziava l'aumento del delay time nella formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH rispetto alla #PEGDA 575. Tale modifica del processo di reticolazione potrebbe essere vantaggiosa per migliorare la risoluzione lungo z durante la fase di stampa, bisogna però sottolineare che la lampada UV impiegata in tale analisi è ad ampio spettro, quindi non strettamente sovrapponibile al LED della stampante.



Figura 5.55. Spettro di assorbimento focalizzato nell'UV di 7 gocce di formulazione liquida, corrispondenti ad uno spessore di circa 1 cm.

Per valutare la risoluzione ottenibile con la stampa della formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH, si è proceduto col provare a stampare geometrie più complesse e successivamente valutarne la printing fidelity ottenuta. Sono stati selezionati due modelli CAD: l'honeycomb e il cubo forato, riportati nella Figura 5.56.



Figura 5.56. Modello CAD delle geometrie: honeycomb (sx) e cubo forato (dx).

La realizzazione della geometria honeycomb richiede prevalentemente una buona risoluzione sul piano xy, mentre quella lungo z è meno influente poiché non presenta alcuna cavità lungo quell'asse. Il processo di stampa di campioni con questa geometria è stato facilmente ottimizzato, ottenendo i parametri di stampa riportati nella È stato realizzato un campione con dimensioni di base pari a 11.6 x 11.6 mm² e un'altezza pari a 4.8 mm. Una foto di tale campione è riportata nella Figura 5.57 ed è mostrato un particolare della parete laterale del campione, la quale dovrebbe avere, secondo il modello CAD, uno spessore teorico di 0.2 mm.

Tabella 5.7. È stato realizzato un campione con dimensioni di base pari a 11.6 x 11.6 mm² e un'altezza pari a 4.8 mm. Una foto di tale campione è riportata nella Figura 5.57 ed è mostrato un particolare della parete laterale del campione, la quale dovrebbe avere, secondo il modello CAD, uno spessore teorico di 0.2 mm.

	Burn-in	Range 1
Spessore layer (mm)	0.1	0.1
n° layer (-)	2	46
Intensità della luce (mW/cm ²)	40	40
Tempo di irraggiamento (s)	5	2.5

Tabella 5.7. Parametri di stampa per la geometria honeycomb.

Attraverso lo scanner 3D è stato ottenuto il modello digitale dell'effettivo campione stampato ed esso è stato confrontato con il modello CAD originale. Nella Figura 5.58 è mappata la printing fidelity ottenuta dal confronto. Sono state inoltre comparate le geometrie di tre diverse sezioni lungo l'asse z, corrispondenti una al piano di base (Figura 5.59) e due rispettivamente a circa metà (Figura 5.60) e 2/3 (Figura 5.61) dell'altezza del campione. Questo è stato fatto al fine di valutare al meglio la risoluzione sul piano xy.

La risoluzione orizzontale ottenuta dalla stampa della formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH è complessivamente inferiore a 200 μ m.



Figura 5.57. Campione ottenuto dalla stampa della geometria honeycomb, con ingrandimento di una delle pareti laterali. I valori dimensionali fanno riferimento alle dimensioni teoriche previste dI modello CAD.



Figura 5.58. Mappatura della printing fidelity del campione con geometria honeycomb.



Figura 5.59. Confronto della sezione xy della base del modello del campione (blu) e di quello originale (arancione).



Figura 5.60. Confronto della sezione xy a circa metà dell'altezza del modello del campione (blu) e di quello originale (arancione).



Figura 5.61. Confronto della sezione xy a circa 2/3 dell'altezza del modello del campione (blu) e di quello originale (arancione).

Una volta valutata la risoluzione ottenuta con la geometria honeycomb, sono stati stampati dei campioni con la geometria cubo forato con una dimensione di 7.5 x 7.5 x 7.5 mm³. Questa geometria richiede una discreta risoluzione lungo l'asse z e l'ottimizzazione dei parametri di stampa è risultata più complessa: è stato infatti, necessario modificare, rispetto al resto, i parametri di stampa per la realizzazione dei layer corrispondenti agli spigoli finali del cubo. I parametri di stampa sono riportati nella

Tabella 5.8 e la divisione in range effettuata è rappresentata nella Figura 5.62.

	Burn-in	Range 1	Range 2	Range 3
Spessore layer (mm)	0.1	0.1	0.2	0.2
n° layer (-)	2	63	3	2
Intensità della luce (mW/cm ²)	40	40	48.36	30
Tempo di irraggiamento (s)	5	3	0.7	2.5

Tabella 5.8. Parametri di stampa per il cubo forato.

Il campione realizzato è riportato nella Figura 5.63.A, mentre nella Figura 5.63.B è mostrata una foto del campione durante la scansione 3D e nella Figura 5.63.C il modello ottenuto.

Sul piano xy si è raggiunta una risoluzione inferiore a 80 μ m, migliorando il risultato ottenuto con la geometria honeycomb.

La mappatura della printing fidelity è riportata nella Figura 5.64, la quale evidenzia come tutto il campione sia una buona riproduzione al modello CAD originale, ad eccezione della zona sottostante gli spigoli superiori del cubo, dove la risoluzione diventa inferiore ai 500 µm (Figura 5.65). Il fatto che, nonostante la bassa dose (intensità luminosa x tempo di irraggiamento) fornita nei range 2 e 3 e l'aumento dello spessore di tali layer, la formulazione abbia reticolato anche al di sotto di tali strati, fa dedurre che la luce abbia una penetrazione molto elevata all'interno della struttura di #PEGDA 575/0.1 NDI-OH.



Figura 5.62. Rappresentazione della suddivisione in range dei layer durante la fase di stampa



Figura 5.63. A) Campione ottenuto dalla stampa della geometria cubo forato; B) Campione durante la scansione 3D; C) Modello del campione ottenuto dopo la scansione. I valori dimensionali fanno riferimento alle dimensioni teoriche previste dl modello CAD.



Figura 5.64. Mappatura della printing fidelity del campione con geometria cubo forato.



Figura 5.65. Confronto della sezione xz in prossimità della superficie esterna del modello del campione (blu) e di quello originale (arancione).
Dalle considerazioni e valutazioni effettuate si può concludere che tale formulazione possa essere stampata ottenendo risoluzioni soddisfacenti per campioni con geometrie più o meno complesse. Però, quando sono presenti strutture con piani xy sospesi e sono necessarie risoluzioni elevate, una concentrazione di NDI-OH pari a 0.1 phr rischia di non essere più sufficiente.

5.6 Dispositivi applicativi

Come ultima fase di questo lavoro di Tesi sono stati progettati e realizzati due dispositivi che, sfruttando le proprietà fornite dal materiale in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH, possono essere applicati come indicatori della presenza di agenti nucleofili, ad esempio durante l'avanzamento di una reazione che sviluppa o consuma tali specie.

Il primo dispositivo progettato è una fluidica e il suo modello CAD è riportato nella Figura 5.66. Tale fluidica è stata progettata per lavorare con soluzioni liquide contenenti (o meno) DBU al fine di indicarne la presenza tramite la variazione di colore dell'NDI-OH disperso nella matrice polimerica.



Figura 5.66. Modello CAD della fluidica progettato.

In questo lavoro di Tesi ci si è limitati a verificare la risposta di tale fluidica al passaggio di diverse soluzioni contenenti percentuali crescenti di DBU. Però questo dispositivo, come anticipato, potrebbe essere anche impiegato anche per valutare il grado di avanzamento di una reazione che consuma o che genera tale specie chimica. Infatti, attraverso i due ingressi possono essere iniettati due reagenti, i quali possono reagire nel percorso interno della fluidica. In tali condizioni, la coordinata spaziale della lunghezza dei canali diventa analoga alla coordinata temporale dell'avanzamento della conversione. L'unica limitazione di questa applicazione è quella di poter essere utilizzata solo con reazioni che evolvano in un intervallo di tempo concorde a quello caratteristico della permanenza dei reagenti all'interno della fluidica (il quale dipende oltre che dalla lunghezza dei canali, anche dalla portata volumetrica con cui sono alimentati).

Il secondo dispositivo, il cui modello CAD è riportato nella Figura 5.67.Sx, è stato progettato per lavorare con fasi vapore per valutarne il pH. Nello specifico, è stato progettato per indicare il grado di avanzamento di una reazione che sviluppa acqua e ammoniaca. Tali prodotti tenderanno ad evaporare e ad entrare in contatto con il dispositivo. Una rappresentazione schematica della sua applicazione è riportata nella Figura 5.67.Dx. Come si

può vedere da questo schema, il dispositivo è caratterizzato da una geometria che gli permette di essere utilizzato come copertura per un becher da laboratorio, all'interno del quale sono inseriti i reagenti che genereranno i vapori di NH₃/H₂O. Tali vapori verranno convogliati attraverso un restringimento di sezione fino al loro allontanamento dal sistema becher + coperchio (successivamente i vapori possono ipoteticamente essere inviati ad un sistema di condensazione oppure ad uno di aspirazione, a seconda delle necessità). La presenza di NDI-OH nel materiale che costituisce il dispositivo permette di indicare, tramite il cambiamento di colore, l'aumento della concentrazione di ammoniaca nei vapori, e quindi l'avanzamento della reazione.

Dopo la fase di progettazione dei due dispositivi e il disegno del relativo modello CAD, si è proseguito con la fase di stampa per la realizzazione di prototipi e successivamente sono stati impiegati per una dimostrazione pratica del loro funzionamento. Nei seguenti paragrafi sono state descritte le operazioni effettuate per i due dispositivi.



Figura 5.67. Sx) Modello CAD del dispositivo da utilizzare in fase vapore; Dx) Rappresentazione schematica dell'applicazione di tale dispositivo

5.6.1 Fluidica per valutare la presenza di DBU in soluzioni organiche in fase liquida

La fluidica permette di valutare la presenza di DBU grazie all'utilizzo per la sua realizzazione della formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Tale formulazione è stata impiegata per realizzare un film sottile (0.2 mm) di materiale posto a contatto con la fase liquida che attraversa il canale.

Si è deciso di non realizzare interamente il dispositivo con tale formulazione, ma di impiegarla solo per una porzione dei layer della fluidica, per due principali motivi:

- Limitare lo spessore dello stato polimerico contenente il colorante, al fine di ottenere una più veloce diffusione del DBU in tutto il volume di materiale in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH, e quindi una più veloce e netta variazione di colore dello strato (vedi capitolo 3);
- Ottimizzare lo spessore del materiale utilizzato come indicatore per massimizzare la variazione della risposta ottica dopo il contatto con l'agente nucleofilo (vedi paragrafo 5.4).

Per realizzare il dispositivo, dopo lo sviluppo del modello CAD si è proseguito con la fase di ottimizzazione dei parametri di stampa. Tale processo è risultato complesso, in quanto per riuscire ad ottenere una fluidica contenente canali cavi è necessario utilizzare una formulazione con una buona risoluzione lungo z, almeno per

la stampa dei layer al di sopra della cavità. Per tale motivo si è deciso utilizzare la formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH solo per il fondo del canale, permettendo quindi l'impiego di una formulazione differente per la stampa dei layer che costituiscono la copertura del canale i successivi. Inoltre, si è scelto di non utilizzare la formulazione contenente l'NDI-OH per la stampa delle pareti laterali del canale, in quando, osservando la fluidica dall'alto, si avrebbe avuto uno spessore della matrice colorata differente tra la zona dove passano effettivamente le soluzioni liquide e la zona corrispondente alle pareti laterali, generando quindi un diverso assorbimento della luce ed ostacolando una chiara percezione della variazione di colore.

Per la stampa degli strati che costituiscono la porzione di layer al di sopra della copertura dei canali è stata utilizzata la formulazione #PEGDA 575/0.2 UV Ads contenente un UV Adsorber commerciale, inoltre tale formulazione è stata impiegata anche per i restanti layer non realizzati con la formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH (Figura 5.68), al fine di limitare la macchinosità del processo di stampa.



Figura 5.68. Rappresentazione schematica di una sezione xz di un canale della fluidica, evidenziando i materiali utilizzati per la produzione.

Le dimensioni caratteristiche del modello CAD della fluidica sono:

- Dimensione complessiva di 36 x 26 x 4.8 mm³;
- Larghezza canale pari a 1.2 mm;
- Altezza canale pari a 1.5 mm;
- Spessore della base al di sotto del canale pari a 0.6 mm;
- Spessore delle pareti laterali del canale pari a 1 mm;
- Spessore della copertura del canale pari a 0.6 mm;
- Lunghezza approssimativa del percorso del canale dopo il congiungimento dei flussi pari a circa 10 cm.

I parametri di stampa ottimizzati, la suddivisione in range e le formulazioni impiegate per ogni layer sono riportate nella Tabella 5.9. Analizzando tali valori, si può valutare come, nonostante l'impiego di un UV Adsorber, per la stampa della copertura dei canali è stato necessario diminuire sia l'intensità luminosa che il tempo di irraggiamento utilizzati al fine di limitare la penetrazione della luce ed ottenere una migliore printing fidelity lungo l'asse z.

Tabella 5.9. Parametri di stampa e formulazioni impiegati per la produzione della fluidica. *Per cambiare materiale da un layer all'altro sono state intercambiate nella stampante due vaschette contenenti le due formulazioni.

	Burn-in	Range 1	Range 2*	Range 3*	Range 4	Range 5	Range 6
Formulazione impiegata	#PEGDA 575/0.2 UV Ads		#PEGDA 575/0.1 NDI-OH	#PEGDA 575/0.2 UV Ads			
Zona corrispondente	Base		Fondo dei canali	Pareti laterali dei canali	Copertura dei canali		Beccucci
Spessore layer (mm)	0.1						
n° layer (-)	2	2	2	15	3	3	21
Intensità della luce (mW/cm²)	40				30	40	25
Tempo di irraggiamento (s)	5	4	7	4	3.5	4.5	4.5

Inoltre, durante la fase di stampa di ogni dispositivo sono state effettuare diverse accortezze per favorire l'ottenimento di canali aperti (ovvero con sezione cava). Gli step operativi effettuati a tal fine durante la produzione di ogni dispositivo sono:

- Subito prima della stampa del primo layer della copertura dei canali, la piattaforma di crescita viene estratta dalla stampante e i canali vengono puliti con aria compressa dalla formulazione non reticolata presente;
- Dopo la fine del processo di stampa, si procede con l'immersione in isopropanolo del campione, disponendo il sistema in un sonicatore per 5 minuti, al fine di favorire la fuoriuscita dai canali di eventuale formulazione non reticolata;
- Viene estratta la fluidica dall'isopropanolo e viene effettuata una delicata aspirazione con una pipetta posta all'imboccatura dei canali. È necessario essere delicati in questa fase per non danneggiare i layer finali, i quali sono stati irraggiati solo poco oltre il gel point e quindi non hanno ancora un'elevata resistenza meccanica;
- Viene effettuata la post-fotoreticolazione del dispositivo, per completare il processo di reticolazione e migliorare le proprietà meccaniche;
- I canali vengono insufflati con aria compressa per rimuovere la soluzione presente e per verificare l'effettiva apertura dei canali e che essi non presentivo buchi sulle pareti laterali o sulla copertura.

Un esempio di dispositivo prodotto è riportato nella Figura 5.69.



Figura 5.69. Fotografica di una delle fluidiche prodotte.

Poiché per la realizzazione del dispositivo è stato impiegato anche un materiale non precedentemente caratterizzato, ne è stata almeno valutata la risposta ottica al contatto con soluzioni contenenti il DBU, per poter interpretare al meglio il cambio di colore durante l'applicazione pratica del dispositivo.

A tal fine è stata valutata la variazione di assorbimento di film di spessore pari a 0.5 ± 0.03 mm in #PEGDA 575/0.2 UV Ads in seguito al contatto con soluzioni di DBU/n-esano in modo analogo a quanto fatto per la formulazione in #PEGDA 575 e descritto nel paragrafo 5.4.2. Nella Figura 5.70 è possibile confrontare lo spettro di assorbimento del campione prima e dopo un'immersione per 24 ore in una soluzione di DBU/n-esano con una concentrazione pari al 50%.



Figura 5.70. Spettro di assorbimento UV Visibile di un campione in #PEGDA 575/0.2 UV Ads testato per 24 ore in una soluzione DBU/n-esano al 50%. È riportato anche lo spettro di un campione di spessore analogo in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH come riferimento per confrontare l'intensità della variazione tra i due spettri.

Confrontando tali spettri, si può vedere come nel range dell'UV ci sia una netta diminuzione dell'assorbimento, probabilmente legato alla perdita del UV Adsorber inserito. L'altra variazione importante, soprattutto per il fine applicativo del dispositivo, è l'elevato aumento dell'assorbimento nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 400 e 500 nm. Tale comportamento era prevedibile, in quanto già riscontrato nell'analisi dei campioni in #PEGDA 575, ma viene incrementato. Nella Figura 5.71 si può confrontare lo spettro dei due campioni (#PEGDA 575 e #PEGDA 575/0.2 UV Ads) dopo il test, in relazione allo spettro di un campione in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. Da tale confronto si può notare come l'incremento dell'assorbimento del campione contenente l'UV Adsorber sia superiore a quello del campione in solo PEGDA 575 e che per lunghezze d'onda tra 400 e 430 nm il suo assorbimento superi addirittura quello del campione contenente il colorante. Tale comportamento ostacolerà la percezione del viraggio dell'NDI-OH, ma sarà comunque osservabile focalizzandosi non più sulla diminuzione di assorbimento a 430 nm (perdita del colore giallo), bensì sull'incremento dell'assorbimento a lunghezze d'onda superiori, corrispondenti alla formazione delle sfumature rosse, viola e blu.



Figura 5.71. Spettri di assorbimento UV Visibile di un campione in #PEGDA 575 e uno in #PEGDA 575/0.2 UV Ads testati per 24 ore in una soluzione DBU/n-esano al 50%. È riportato anche lo spettro di un campione di spessore analogo in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH come riferimento per confrontare l'intensità della variazione tra i due spettri

Dopo tale analisi si è proseguo con una prova pratica del funzionamento del dispositivo. A tale fine è stata utilizzata una siringa motorizzata che permettesse di controllare la portata volumetrica alimentata nei due ingressi della fluidica. Come anticipato, sono state alimentate soluzioni con diversa concentrazione di DBU in n-esano e si è valutato per ispezione visiva la variazione del colore del campione. Il tutto è stato ripreso con una fotocamera e nel testo saranno riportati dei fotogrammi di tali video al fine di testimoniare l'evoluzione della colorazione ottenuta.

Per semplificare la comprensione delle successive discussioni la fluidica verrà suddivisa in regioni, come rappresentato in Figura 5.72.



Figura 5.72. Rappresentazione schematica della fluidica e nomenclatura della suddivisione in regioni.

Sono state condotte quattro prove nelle condizioni riportate nella Tabella 5.10. Tali prove sono state effettuate in ordine dalla a alla c, in modo da utilizzare una concentrazione di DBU crescente.

Poiché le prove sono state condotte tutte con la stessa fluidica, la colorazione iniziale prima di ogni prova, corrisponderà alla colorazione finale ottenuta da quella precedente.

	Ingresso 1		Ingres		
	Soluzione	Portata	Soluzione	Portata	Tempo
Prova a	n-esano	250 μm/min	n-esano	250 μm/min	30 s
Prova b	n-esano	250 μm/min	0.4 %	250 μm/min	7 min e 30 s
Prova c	n-esano	250 μm/min	5 %	250 μm/min	7 min
Prova d	-	-	5%	500 µm/min	8 min

Tabella 5.10. Portate e soluzioni alimentate alla fluidica nelle prove condotte.

Nella prova a è stato alimentato solamente n-esano ad entrambi gli ingressi. Come previsto, non si è ottenuta alcuna variazione della colorazione della fluidica. Nella Figura 5.73 è mostrato il fotogramma iniziale e finale del video effettuato durante la prova, confrontandoli si può constatare che la colorazione rimane invariata.

Nelle prove b e c sono state alimentate nei due ingressi due soluzioni: una contenente DBU e l'altra solo n-esano. Si prevede che le zone 1 e 2, poiché si trovano prima del congiungimento dei due flussi, presentino una colorazione differente tra loro. Inoltre, si ipotizza che le zone 4 e 5 siano caratterizzata da una colorazione intermedia tra le due, in quando si ottiene una soluzione con una percentuale di DBU dimezzata rispetto a quella alimentata nell'ingresso 2 (le portate volumetriche alimentate ai due ingressi sono uguali).

Nella Figura 5.74 e nella Figura 5.75 sono rispettivamente riportati alcuni fotogrammi indicativi dell'evoluzione del colore della fluidica durante l'avanzamento della prova b e della prova c. In entrambi i casi si nota come nel tempo l'intera fluidica tenda a diventare di una tonalità gialla più intensa, ciò è dovuto al contatto tra il DBU e la matrice in #PEGDA 575/0.2 UV Ads. Inoltre, osservando il percorso effettuato dalle soluzioni nei canali, si osserva il formarsi di una sfumatura viola/rossiccio nel caso della prova b (Figura 5.74) e bluastra nel caso della prova c (Figura 5.75). Un'osservazione interessante è che in entrambi i casi la differenza di colorazione ottenuta nella prima metà della prova (rappresentata dal fotogramma iniziale e il centrale) è molto netta, mentre ad occhi nudo

non sembra esservi una grande variazione nella seconda metà della prova (confronto tra fotogramma centrale e fotogramma finale). Perciò si deduce che il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio nei due casi sia inferiore ai quattro minuti.

Come previsto le porzioni dei canali prima del congiungimento dei flussi (zone 1 e 2) presentano una colorazione differente e nelle zone 4 e 5 si ha una colorazione intermedia. Si osserva inoltre che nella zona 3, in corrispondenza del congiungimento dei flussi, si ottiene una graduale sfumatura da un colore più simile a quello della zona 1 fino a quello intermedio della zona 4. Il motivo di tale comportamento potrebbe risiedere nella diffusione laterale del DBU assorbito nello strato realizzato in #PEDGA 575/0.1 NDI-OH. Tale diffusione potrebbe quindi comportare un livello di deprotonazione dell'NDI-OH maggiore rispetto a quello previsto per tale zona. Un'ulteriore ipotesi è che i due flussi necessitino di un intervallo temporale (e quindi per analogia di un intervallo spaziale lungo il canale) per ottenere una miscelazione omogenea.

Infine, è stata condotta la prova d: è stata alimentata una soluzione molto concentrata in DBU (5%), chiudendo il primo ingresso. Per questo motivo la concentrazione di DBU rimane costante in tutto il percorso nei canali. L'evoluzione della colorazione ottenuta durante tale prova è riportata nella Figura 5.76. Si può osservare come l'aumento della concentrazione di DBU comporti l'ottenimento di un colore blu più intenso del fondo dei canali.



Figura 5.73. Fotogramma iniziale e finale del video effettuato durante la prova a. Sull'asse t è riportato il tempo corrispondente al fotogramma, nel formato min:sec.



Figura 5.74. Fotogramma iniziale e finale del video effettuato durante la prova b. Sull'asse t è riportato il tempo corrispondente al fotogramma, nel formato min:sec.



Figura 5.75. Fotogramma iniziale e finale del video effettuato durante la prova c. Sull'asse t è riportato il tempo corrispondente al fotogramma, nel formato min:sec.



Figura 5.76. Fotogramma iniziale e finale del video effettuato durante la prova d. Sull'asse t è riportato il tempo corrispondente al fotogramma, nel formato min:sec.

5.6.2 Dispositivo per valutare il pH di soluzioni acquose in fase vapore

Il secondo dispositivo realizzato è stato progettato e dimensionato per essere impiegato insieme ad un becher da 10 ml, con l'assemblamento riportato nella Figura 5.77.Sx Per tale motivo prima di procedere con il disegno del modello sono state opportunamente valutate le dimensioni del cilindro di base necessarie per permettere un adeguato incastro del tappo nel becher. I diametri selezionati sono riportati nella Figura 5.77.Dx. L'altezza della porzione realizzata in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH è pari a 9 mm.



Figura 5.77. Sx) Dispositivo per l'applicazione in fase vapore stampato e assemblato con il becher per cui era sato progettato; Dx) sezione xz centrale del modello CAD del dispositivo con segnate le principali dimensioni del disegno.

Con questa geometria non è stato possibile limitare in modo opportuno lo spessore dello strato contenente il colorante, in quando uno spessore eccessivamente sottile non avrebbe permesso l'ottenimento di sufficienti proprietà meccaniche ed inoltre, con le stampanti di tipo DLP è possibile cambiare materiale da un layer all'altro, ma non all'interno dello stesso. Lo spessore utilizzato è di 0.7 mm, perciò la diffusione delle specie nucleofile all'interno del materiale (a parità di affinità tra i due) richiederà un tempo superiore rispetto a quello necessario con la fluidica precedentemente descritta (spessore materiale contenente NDI-OH pari a 0.2 mm).

La stampa di tale dispositivo non è stata problematica poiché, non presentando cavità lungo l'asse z, la risoluzione fornita dalla formulazione #PEGDA 575/0.1 NDI-OH è risultata sufficiente. Si è deciso comunque di limitare l'utilizzo di tale formulazione ad una porzione di dispositivo, in quanto il colorante è stato fornito in quantità limitate essendo un prodotto di sintesi. L'altra formulazione impiega è la #PEGDA 575 e i parametri utilizzati sono quelli ottimizzati per campioni con geometrie semplici riportati nel paragrafo 5.2. Poiché la trasparenza delle superfici orizzontali non è significativa per la detenzione del cambio di colore, la piattaforma di crescita è stata impiegata senza l'utilizzo del vetrino.

Il dispositivo stampato è stato utilizzato per una dimostrazione applicativa del suo funzionamento. Ovvero è stato utilizzato per valutare l'avanzamento di una reazione (che avviene all'interno del becher) che sviluppa acqua e ammoniaca. La reazione selezionata è riportata nella formula 5.1 ed è una reazione endotermica, perciò per essere attivata i reagenti devono essere riscaldati.

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \xrightarrow{Calore} 2NH_3 + CaCl_2$$
(5.1)

Per effettuare la prova si è proceduto con l'inserimento dell'Idrossido di calce e del cloruro di ammonio allo stato solido all'interno di un becher da 10 ml. È stata inserita anche un'ancoretta magnetica ed il sistema è stato assemblato con il dispositivo prodotto. Infinte, il tutto è stato posizionato su un agitatore magnetico scaldato ad 80°C.

Anche in questo caso, la variazione di colore è stata valutata per ispezione visiva e riprendendo con una fotocamera il processo, nella Figura 5.78 sono riportati alcuni fotogrammi di tale video, presi ad intervalli di 3 minuti e 30 secondi l'uno dall'altro. Da tale immagine si può ben valutare la presenza di una chiara e netta variazione della colorazione della porzione del dispositivo realizzata in #PEGDA 575/0.1 NDI-OH. La prova è stata condotta per 28 minuti e per la prima metà si vede come l'NDI-OH protonato sia ancora ben presente, infatti il materiale è caratterizzato da una netta sfumatura gialla, nella seconda metà della prova, tale sfumatura tende quasi completamente a sparire. Il tempo impiegato per ottenete tale variazione è influenzato sia dallo spessore del materiale, come descritto precedentemente, sia dalla cinetica della reazione tra l'idrossido di calce e il cloruro di ammonio.



Figura 5.78. Fotogrammi presi del video effettuato durante l'applicazione del dispositivo in fase vapore. Sull'asse t è riportato il tempo corrispondente al fotogramma, nel formato min:sec.

6 Conclusioni

Questo lavoro di Tesi ha avuto come obiettivo la produzione e la caratterizzazione di materiali polimerici, processabili attraverso Digital Light Processing (DLP), contenenti coloranti in grado di virare in presenza di agenti nucleofili. La combinazione di tali coloranti con questa tecnica produttiva ha avuto come fine la realizzazione di dispositivi polimerici che possano essere utilizzati come sensori ottici per la presenza di specie target nucleofile e che possano lavorare con fasi sia vapore che liquide, sia acquose che non. Lo scopo principale è stato quello di ottenere un materiale che abbia una risposta cromatica alla presenza di tali specie, ma si è voluto inoltre valutare la possibilità di sfruttare la presenza del dye anche per migliorare la risoluzione lungo l'asse z durante il processo di stampa 3D.

Il colorante impiegato è l'NDI-OH (4,9-dihydroxy-8-methylene-2,7-dioctyl-7,8-dihydrobenzo[Imn][3,8] phenanthroline-1,3,6(2H)-trione). Questo colorante è un acido diprotico che, in presenza di agenti nucleofili, intercorre in due reazioni di deprotonazione dando origine a specie caratterizzate da colore differente. Perciò in situazioni di pH crescente, il colorante passa dall'essere giallo (massimo assorbimento a 470 nm), poi rosso (massimo assorbimento a 565 nm) e infine blu (massimo assorbimento a 615 nm). In questo lavoro di tesi si cercato di trasferire le proprietà di tale colorante, alla matrice polimerica in cui è stato disperso.

Inizialmente sono state testate divere matrici per poter scegliere quella più adatta all'applicazione. Ovvero una matrice che: i) permettesse di ottenere una buona dispersione del colorante; ii) fosse permeabile alle soluzioni contenenti le specie target da valutare; iii) che mostrasse un netto viraggio prima e dopo il contatto con l'agente nucleofilo.

La matrice che ha presentato le caratteristiche migliori in questa analisi preliminare è stata il PEGDA con peso molecolare pari a 575 Da (PEGDA 575). Si è proceduto quindi a caratterizzare il comportamento del sistema PEGDA 575/NDI-OH e dai risultati sono state tratte le seguenti conclusioni:

- Il materiale ottenuto dall'unione di PEGDA 575 e NDI-OH risulta stampabile tramite la tecnica DLP. Il processo di stampa 3D permette di ottenere una risoluzione sul piano xy discreta, raggiungendo valori inferiori agli 80 µm; ma la risoluzione lungo z, specificatamente nel caso di layer su piani xy sospesi è limitata, almeno con l'utilizzo della formulazione studiata in questo lavoro di Tesi. Infatti, per la realizzazione di uno dei dispositivi applicativi realizzati, il quale è caratterizzato da una geometria cava, è stato necessario ricorrere all'utilizzo di un UV adsorber commerciale. I campioni in PEGDA 575/NDI-OH ottenuti, mostrano proprietà termomeccaniche e gradi di conversione analoghi a quelli di un campione realizzato con PEGDA 575 in assenza del colorante.
- Il materiale in PEGDA 575/NDI-OH è risultato adatto a lavorare come sensore colorimetrico di pH con soluzioni acquose in fase vapore in quanto risulta molto permeabile; mentre al momento pare non adatto a lavorare con le stesse soluzioni in fare liquida, se non per brevi tempi, poiché l'elevata igroscopicità del materiale fa sì che dopo contatti prolungati si abbia un danneggiamento strutturale della matrice. Come ultimo, il materiale si è rivelato anche adatto a lavorare con soluzioni non acquose

per valutare la presenza di specie organiche elettron-donatrici (per la caratterizzazione è stato impiegato DBU, 1,8-Diazabicyclo5.4.0undec-7-ene, in soluzione con n-esano). Quest'ultima capacità lo rende applicabile in una più ampia gamma di processi chimici rispetto ai classici indicatori di pH;

- Si è riusciti nell'intento di trasferire le proprietà fotofisiche del colorante dal materiale in PEGDA 575/NDI-OH. Infatti, il contatto con le specie nucleofile comporta una variazione del colore del materiale, la quale è stata analizzata con la spettroscopia UV visibile. Si è osservato che l'aumento di concentrazione delle specie nucleofile in soluzione comporta una graduale diminuzione dell'assorbimento della radiazione luminosa blu (quindi diminuisce la componente gialla della colorazione del materiale) ed un aumento di assorbimento prima nel verde (quindi aumenta la componente rossa nella colorazione complessiva del materiale) e poi nell'arancione (quindi aumenta la componente blu). Inoltre, il contatto con le specie nucleofile modifica anche le proprietà emissive del materiale;
- I sensori colorimetri presentano una velocità di viraggio dipendente da fattori cinetici (diffusione della specie target all'interno del materiale e cinetica della reazione di deprotonazione del colorante), termodinamici (solubilità delle specie target nella matrice) e geometrici (spessore del campione). Il sistema PEGDA 575/NDI-OH si è rivelato più efficacie con le fasi liquide che con quelle vapore, mantenendo comunque in entrambi i casi un chiaro e netto viraggio (la cui entità dipende dalle concentrazioni delle specie nucleofile impiegate) in tempi inferiori ai 10 minuti, per film di spessore tra 0.5-0.8 mm, o inferiori ai 3 minuti nel caso di film sottili (0.2 mm).
- La variazione di colore del materiale in PEGDA 575/NDI-OH a seguito del contatto con gli agenti nucleofili è reversibile, infatti attraverso l'utilizzo di agenti elettrofili si può riottenere lo spettro di assorbimento iniziale del campione. Inoltre, è stata osservata una tendenza a tornare verso colorazioni più gialle anche lasciando i campioni virati esposti all'aria.

Le informazioni raccolte sul materiale sono state sfruttate per progettare e realizzare tramite stampa 3D due dispositivi applicativi che possono essere utilizzati per valutare il grado di avanzamento di reazioni chimiche che consumano o generano specie nucleofile. I due dispositivi sono un coperchio intelligente da usare con un becher da laboratorio e una fluidica.

Il coperchio intelligente è stato progettato per valutare l'evoluzione di una reazione che sviluppa vapori di ammoniaca; lo strato di materiale contenente il colorante è di 0.7 mm e si è ottenuto un graduale viraggio nell'arco di 28 minuti. Il tempo richiesto per il cambiamento di colore è dovuto alla combinazione della cinetica di reazione e del tempo necessario al cambiamento di colore del sensore.

La fluidica invece è stata progettata per essere utilizzata con soluzioni organiche in fase liquida, contenenti DBU, al fine di valutarne la concentrazione. All'interno del dispositivo è stato realizzato un film di spessore pari a 0.2 mm con il materiale contenente l'NDI-OH e si è ottenuto il cambiamento del colore entro 3 minuti dall'inizio del contatto. In questo caso, il tempo necessario al viraggio è dipendente solo dalle caratteristiche del sistema NDI-OH in quanto la concentrazione dell'agente nucleofilo non evolve nel tempo.

Tale fluidica potrebbe anche essere usata al fine di monitorare l'avanzamento di una reazione chimica che genera DBU. È necessario però che le reazioni da monitorare evolvano in un intervallo di tempo concorde a quello caratteristico della permanenza dei reagenti all'interno della fluidica (il quale dipende oltre che dalla lunghezza dei canali, anche dalla portata volumetrica con cui sono alimentati).

I possibili sviluppi futuri dello studio effettuato in questo di lavoro di Tesi sono:

- L'applicazione di un modello matematico che permetta di quantificare i risultati ottenuti dalle prove di assorbimento e di emissione al fine di valutare: i) la conversione del colorante a seguito del contatto con le specie nucleofile, ovvero il numero di molecole deprotonate rispetto al numero di molecole totali presenti; ii) l'efficienza del sistema PEGDA 575/NDI-OH al contatto con le diverse soluzioni e fasi impiegate. L'efficienza (0 < E < 1) modellizza l'entità della limitazione del contatto tra colorante e specie target causato dalla presenza della matrice polimerica, la quale determina il tempo necessario al raggiungimento del completo viraggio previsto dalle condizioni di concentrazione e natura chimica dell'agente nucleofilo considerate;
- Valutare l'efficacia dei sensori colorimetrici in PEGDA 575/NDI-OH anche su test ciclici di andata e ritorno, ovvero con più cicli di contatto con soluzioni prima basiche e poi acide, al fine di valutare l'effettiva possibilità di riutilizzo dei sensori colorimetrici sviluppati;
- Ottimizzare i quantitativi degli ingredienti inseriti nella formulazione in PEGDA 575/NDI-OH studiata al fine di ottenere una buona risoluzione anche su piani xy sospesi. Ciò non è stato effettuato in questo lavoro di Tesi, in quanto i quantitativi di NDI-OH a disposizione erano limitari poiché tale materiale è stato ottenuto da un processo di sintesi effettuata dai colleghi del gruppo MOF del dipartimento di Chimica organica applicata dell'Università di Torino;
- Implementare i dispositivi applicativi sviluppati con un sistema di identificazione del cambio di colore che permetta una misura più affidabile, e possibilmente quantitativa, rispetto all'ispezione visiva condotta in questo lavoro di Tesi.

7 Bibliografia

- E. Umaras, M. S. G. Tsuzuki et al., Additive Manufacturing Considerations on Geometric Accuracy and Factors of Influence, IFACPapersOnLine, 2017, doi: 10.1016/j.ifacol.2017.08.2545.
- [2] Alkaios Bournias Varotsis, 3D printing vs. CNC machining, hubs, <u>https://www.hubs.com/knowledge-base/3d-printing-vs-cnc-machining/</u> ultimo accesso il 05/05/2021
- K. V. Wong, A. Hernandez et I., A Review of Additive Manufacturing, ISRN Mech. Eng., 2012, doi: 10.5402/2012/208760.
- [4] M. Gastaldi, F. Cardano et al, Functional Dyes in Polymeric 3D Printing: Applications and Perspectives, ACS Materials Letters 2021, 3 (1), 1-17, DOI: 10.1021/acsmaterialslett.0c00455
- [5] M. Padash, C. Enz et al., Microfluidics by Additive Manufacturing for Wearable Biosensors: A Review, Sensors 2020, 20(15), 4236; https://doi.org/10.3390/s20154236
- [6] B. Berman, 3-D printing: The new industrial revolution, Bus. Horiz., 2012, doi: 10.1016/j.bushor.2011.11.003.
- [7] B. C. Gross, J. L. Erkal et Al., *Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences*, Anal. Chem., 2014, doi: 10.1021/ac403397r
- [8] T. D. Ngo, A. Kashani et al., Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, Composites Part B: Engineering, Volume 143, 2018, Pages 172-196, ISSN 1359-8368, <u>https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012</u>.
- [9] A. Savini and G. G. Savini, A short history of 3D printing, a technological revolution just started, 2015, doi: 10.1109/HISTELCON.2015.7307314.
- [10] T. Wohlers, 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry. Annual Worldwide Progress Report, Wohlers Report, Executive summary. 2017.
- [11] J. Coykendall, M. Cotteleer et al., 3D opportunity 212 in aerospace and defense: Additive manufacturing takes flight, Deloitte Univ. Press, 2014.
- [12] B. C. Gross, J. L. Erkal et al., Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences, Anal. Chem., 2014, doi: 10.1021/ac403397r.
- [13] TJ McCue, Significant 3D Printing Forecast Surges To \$35.6 Billion, (27/03/2019), https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2019/03/27/wohlers-report-2019-forecasts-35-6-billion-in-3dprinting-industry-growth-by-2024/amp/, ultimo accesso il 30/05/21
- [14] Wohlers Report 2017: 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry Annual Worldwide Progress Report, Wohlers Associates, 2017

- [15] R. D'Aveni, The 3D Printing revolution, Harvard Business Review, 2015.
- [16] ISO/ASTM 52900:2015(en): <u>https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:en</u> ultimo accesso il 05/05/2021
- [17] S. Lantean, 2021, A novel approach to fabricate bioinspired programmable composite materials: the 3D Printing way, Ph.D. dissertation, Politecnico di Torino
- [18] S. C. Ligon, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, Chemical Reviews, vol. 117, no. 15, pp. 10212-90, 2017.
- [19] S. Zakeri, A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, Additive Manufacturing, vol. 35, p. 101177, 2020.
- [20] G. M. Tao et al., "Digital light processing based three-dimensional printing for medical applications.," Int.
 J. Bioprinting, vol. 6, p. 12–27, 2020.
- [21] M. Pagec, J. Hajnys et al., A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing, Polymers 2021, 13(4), 598; https://doi.org/10.3390/polym13040598
- [22] Ali Bagheri and Jianyong Jin, *Photopolymerization in 3D Printing*, ACS Applied Polymer Materials 2019 1
 (4), 593-611, DOI: 10.1021/acsapm.8b00165
- [23] S. C. Ligon, R. Liska et al., Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, Chemical Reviews, 2017, 117, 10212–10290
- [24] I. Roppolo, A. Chiappone, *Chapter 3: Functional dyes in light-induced 3D printing*, in *3D Printing with Light*, edited by Pu Xiao and Jing Zhang, Berlin, Boston: De Gruyter, 2021, pp. 107-134. https://doi.org/10.1515/9783110570588-003
- [25] T.Y. Leea, C. A. Guymon et al., The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization, Polymer 45 (2004) 6155–6162
- [26] Lili Ji, Wenkai Chang et al., Photopolymerization kinetics and volume shrinkage of 1,6-hexanediol diacrylate at different temperature, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 252, 2013, Pages 216-221, ISSN 1010-6030, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.12.010
- [27] V. Pirota, M. Nadai et al., Naphthalene Diimides as Multimodal G-Quadruplex-Selective Ligands. Molecules 2019, 24, 426; doi:10.3390/molecules24030426
- [28] N. Sakai, J. Mareda, Core-substituted naphthalenediimides. Chem Commun. 2010, 46, 4225-4237. doi: 10.1039/c0cc00078g.
- [29] M. Al Kobaisi, S. V. Bhosale et al., Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications. Chemical Reviews 2016 116 (19), 11685-11796, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00160

- [30] A. Fin, I. Petkova et al., *Naphtalene- and perylenediimides with hydroquinones, catechols, boronic ester and imines in the core*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2011, 9, 8246
- [31] M. Bide, (1998), Color for science, art and technology, edited by Kurt Nassau. Color Res. Appl., 23: 428-431. https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6378(199812)23:6<428::AID-COL11>3.0.CO;2-F
- [32] Sigma aldrich website: <u>https://www.sigmaaldrich.com/IT/en/product/aldrich/139009?context=product</u> ultima consultazione il 04/02/2021
- [33] Z. Li, J.R. Askim, K.S. Suslick, The Optoelectronic Nose: Colorimetric and Fluorometric Sensor Arrays, Chem. Rev. 119(1) (2019) 231-292. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00226.
- [34] J. Courbat, D. Briand et al., *Evaluation of pH indicator-based colorimetric films for ammonia detection using optical waveguides*, Sensors and Actuators B 143 (2009) 62–70
- [35] M.K. LaGasse, J.M. Rankin, J.R. Askim, K.S. Suslick, Colorimetric sensor arrays: Interplay of geometry, substrate and immobilization, Sens. Actuators, B 197 (2014) 116-122. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.102.
- [36] S. Royo, A.M. Costero, M. Parra, S. Gil, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, Chromogenic, Specific Detection of the Nerve-Agent Mimic DCNP (a Tabun Mimic), Chem. Eur. J. 17(25) (2011) 6931-6934. http://doi.org/10.1002/chem.201100602.
- [37] Annalisa Spadafora, TEST DI GRAVIDANZA: COME FUNZIONANO PER UTILIZZARLI AL MEGLIO, (11/03/2021), <u>https://www.il-tuo-farmacista.it/salute/test-di-gravidanza-come-funzionano-perutilizzarli-al-meglio/</u> ultima consultazione il 30/06/2021
- [38] V. Ciocca, 2017, Un biosensore per la rilevazione dell'acido lattico, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Padova
- [39] Daraz website: <u>https://www.daraz.pk/products/ph-paper-0-14-litmus-paper-80-pieces-premium-quality-roshanico-80-stripspack-ph-test-strips-full-ph-meter-ph-controller-1-14st-indicator-litmus-tester-paper-water-soilsting-kit-factory-professional-1-14-ph-litmus-paper-ph-test-strips-water-cosmetics-i178384458.html ultimo accesso il 01/07/2021</u>
- [40] M.C. Janzen, J.B. Ponder, D.P. Bailey, C.K. Ingison, K.S. Suslick, *Colorimetric Sensor Arrays for Volatile Organic Compounds*, Anal. Chem. 78(11) (2006) 3591-3600. https://doi.org/10.1021/ac052111s.
- [41] Dräger website, <u>https://www.draeger.com/it_it/Productselector/Fixed-Gas-Detection?page=1&i=safety</u> ultimo acceso il 25/06/2021
- [42] Dräger Tube, Un laboratorio sotto vetro, <u>https://www.draeger.com/Products/Content/laboratory-behind-glass-tubes-br-9100821-it-it.pdf</u> ultimo accesso il 25/06/2021
- [43] A.B. Lamb, C.R. Hoover, Gas-detector. US Patent 1,321,062, November 4, 1919.
- [44] Dräger. Dräger-Tubes & CMS-Handbook, 16th edition.

- [45] S.H. Lim, J.W. Kemling, L. Feng, K.S. Suslick, A colorimetric sensor array of porous pigments, Analyst 134(12) (2009) 2453-2457. https://doi.org/10.1039/B916571A
- [46] K. Schmitt, K. Tarantik, C. Pannek, I. Benito-Altamirano, O. Casals, C. Fàbrega, A. Romano-Rodríguez, J.
 Wöllenstein, J. Prades, *Colorimetric sensor for bad odor detection using automated color correction*,
 Proc. SPIE 10246 (2017) 102461F. http://doi.org/10.1117/12.2265990
- [47] A.M. Costero, S. Gil, M. Parra, P.M.E. Mancini, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, S. Royo, Chromogenic detection of nerve agent mimics, Chem. Commun. (45) (2008) 6002-6004. http://10.1039/B811247A.
- [48] A.M. Costero, M. Parra, S. Gil, R. Gotor, P.M.E. Mancini, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, S. Royo, Chromo-Fluorogenic Detection of Nerve-Agent Mimics Using Triggered Cyclization Reactions in Push–Pull Dyes, Chem. Asian J. 5(7) (2010) 1573-1585. http://doi.org/10.1002/asia.201000058
- [49] R. Kingsborough, A. Wrobel, D. Beck, L. Cantley, S. Tysk, R. Kunz, Chemical sensing via a low SWaP wearable spectrometer, Proc. SPIE 11416 (2020) 1141600. https://doi.org/10.1117/12.2558158
- [50] Sigma aldrich website: <u>https://www.sigmaaldrich.com/IT/en/product/aldrich/437441</u> ultimo accesso il 04/02/2021
- [51] Sigma aldrich website:

https://www.sigmaaldrich.com/IT/en/product/aldrich/246816?gclid=Cj0KCQjwk4yGBhDQARIsACGfAesn PBrEj-UPLHXjo5vpRqu9atConZY5GVgkxtuwfXAzsq3Qs HKxyQaAvMvEALw wcB ultimo accesso il 04/02/2021

[52] Sigma aldrich website:

https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/bisphenolaethoxylatediacrylate123456440102111?la ng=it®ion=IT&gclid=Cj0KCQiAvP6ABhCjARIsAH37rbSPGRQyVbSLvlzCoTR8QLPOkP4 RnImPtWH2mwQ ClEgvC75zrtkTjQaAoQcEALw wcB ultimo accesso il 04/02/2021

[53] Sigma aldrich website:

https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/455059?lang=it®ion=IT&gclid=Cj0KCQiAvP6 ABhCjARIsAH37rbQ_rva5OUa1029QovQzviXvO_8TPp-J_FQMedFuVRNkIByP2qvqVMsaAsgdEALw_wcB ultimo accesso il 04/02/2021

[54] Sigma aldrich website:

https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/405655?lang=it®ion=IT ultimo accesso il 04/02/2021

[55] Sigma aldrich website:

https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/acetone58086764111?lang=it®ion=IT&gclid=Cj0K CQjwktKFBhCkARIsAJeDT0gHQ3vidvpYZ1dtuG6b9rOzEcU16WQfS9BUjSjc6eGDSqMZ_nCJmpAaAmpnEAL wwcBultimo accesso il 15/05/2021

- [56] Xi Chen, Jieqiong Wang et al., Photodegradation of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole (UV-P) in coastal seawaters: Important role of DOM, Journal of Environmental Sciences, Volume 85, 2019, Pages 129-137, ISSN 1001-0742, <u>https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.05.017</u>.
- [57] Sigma aldrich website:
 <u>https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/533203?lang=it®ion=IT</u> ultimo accesso il 15/05/2021
- [58] Asiga website: <u>https://www.asiga.com/products/printers/max_series/max_x/</u> ultimo accesso 04/05/2021
- [59] Anton Paar website: https://wiki.anton-paar.com/en/amplitude-sweeps/ ultimo accesso 10/02/2021
- [60] Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science + Business Media, seconda edizione
- [61] Haiqing Lin, Teruhiko Kai et al., The Effect of Cross-Linking on Gas Permeability in Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol Diacrylate), Macromolecules 2005 38 (20), 8381-8393 https://doi.org/10.1021/ma0510136
- [62] Polysciences website: <u>https://www.polysciences.com/german/16-hexanediol-diacrylate</u> ultimo accesso il 29/06/2021
- [63] Gui-Ling Zhao, Yong-Ling Shi et al., Synthesis of Functionalized 2H-1-Benzopyrans by DBU-Catalyzed Reactions of Salicylic Aldehydes with Allenic Ketones and Esters, Org. Lett. 2005, 7, 20, 4527–4530 <u>https://doi.org/10.1021/ol051920v</u>
- [64] Sigma aldrich website:

https://www.sigmaaldrich.com/IT/en/product/aldrich/139009?gclid=CjwKCAjwieuGBhAsEiwA1Ly_nVigAF oKr1lfvUiFmYiJqS10h0nW1uShg0g0CrzZlf1kA2eX9Ktl1RoCm-AQAvD_BwE ultimo accesso il 29/06/2021

[65] Sigma aldrich website:

https://www.sigmaaldrich.com/IT/en/product/aldrich/294993?gclid=CjwKCAjwieuGBhAsEiwA1Ly_nSVap 8PJC4y124FAg9tnPOY5lbREkLN-I52CwBpNDdvTklTHzIzf7BoC2FIQAvD_BwE

ultimo accesso il 29/06/2021

- [66] Celasco et al., Luminescence thermochromism of acrylic materials incorporating copper iodide clusters. Journal of Materials Chemistry, (2011), 21(47), 19106. doi:10.1039/c1jm13600c
- [67] Scheda tecnica della lampada UV Hamamatsu LC8 (365 nm type [-01A])

Appendici

A.1. Valutazione dell'intensità luminosa della Lampada UV in diverse

condizioni di set-up

La lampada UV Hamamatsu LC8 (365 nm type [-01A]) utilizzata in questo lavoro di Tesi ha uno lo spettro di emissione riportato nella Figura A.1.



Figura A.1. Spettro di emissione di lampade UV (365 nm type [-01A]) [67].

L'obbiettivo di questa appendice è valutare l'intensità della luce a cui sono stati sottoposte le formulazioni durante la realizzazione dei campioni per i test preliminari (paragrafo 4.3.1) e durante la fotoreologia (paragrafo 1.1.1). Tale valore dipende dall'intensità percentuale imposta alla lampada e dalla distanza tra le superfici irraggiate e la sorgente luminosa; le condizioni di utilizzo nei due casi sono riportate nella Tabella A.1.

La valutazione è stata effettuata tramite considerazioni teoriche sfruttando i dati della scheda tecnica della lampada; Al fine di valutare l'affidabilità dei valori calcolati, essi sono stati confrontati con il valore ottenuto da una misurazione diretta tramite radiometro nelle condizioni di utilizzo riportate nella Tabella A.1.

	Distanza superficie	
	irraggiata / sorgente	Intensità % imposta
	luminosa	
Realizzazione campioni per il test preliminare	200 mm	100 %
Fotoreologia	73 mm	1 e 10%
Valutazione sperimentale tramite un radiometro	73 mm	25%

Tahella A 1	Configurazione	snaziale e n	narametri della	lamnada UV	imnieaati	durante il s	suo utilizzo
TUDEIIU A.1.	conjiguruzione	spuziuie e p	Julumetri uenu	iumpuuu ov	impieguu	uurunte n s	<i>uo uunizzo</i> .

Nella Figura A.2 è riportato il valore dell'intensità della luce che colpisce superfici a diverse distanze dal punto di emissione di una lampada impostata ad un'intensità percentuale del 100%.



Figura A.2. Andamento dell'intensità della lampada a diverse distanze dal punto di emissione, con intensità della radiazione percentuale al 100% [67].

I dati ottenuti dalla Figura A.2 sono stati interpolati per ottenere una curva che permettesse di valutare l'intensità della luce UV a distanze diverse da quelle date. I valori sono stati interpolati tramite una legge di potenza e la curva ottenuta è riportata nella Formula A.1, dove x è la distanza in mm tra la sorgente luminosa e la superficie irraggiata e y è l'intensità della luce espressa in mW/cm².

$$y = 640928.1 \cdot x^{-2,153529} \tag{A.1}$$

Nel tempo la lampada UV subisce un processo di invecchiamento che ne diminuisce l'intensità massima della luce, come mostrato nella Figura A.3; si ipotizza che la lampada possa aver lavorato per un tempo poco inferiore a 4000 h e che quindi l'intensità della luce della lampada impostata al 100% abbia subito una perdita del 25%.



Figura A.3. Perdita di irradianza a causa dell'invecchiamento della lampada [67].

Tramite le considerazioni fatte, è possibile quindi valutare l'irradianza teorica che colpisce superfici a diverse distanze dalla sorgente luminosa quando la lampada è impostata con un set-up del 100% e successivamente pesarne l'effetto dell'invecchiamento dello strumento, i valori ottenuti sono riportati nella Tabella A.2.

Tabella A.2. Irradianza (massima e pesata per le perdite dovute all'invecchiamento) che colpisce superfici a diversa distanza dalla sorgente luminosa, quando la lampada UV è impostata con un set-up al 100%

Distanza sorgente luminosa / superficie irraggiata	Irradianza teorica massima con set-up al 100%	Irradianza considerando le perdite dovute all'invecchiamento	
73 mm	62.2 mW/cm ²	46.7 mW/cm ²	
150 mm	7.1 mW/cm ²	5.3 mW/cm ²	

Come mostra la curva riportata in Figura A.4, l'irradianza percentuale mostrata nel display può essere considerata uguale a quella effettiva della lampada; perciò, è possibile valutare tramite una semplice proporzione il valore dell'irradianza effettiva nel caso in cui la lampada sia utilizzata con un set-up inferiore al 100%; i valori quindi ottenuti per sono riportati nella Tabella A.3.



Figura A.4 Irradianza effettiva vs irradianza mostrata nel display dello strumento [67].

Tabella A.3. Irradianza calcolata considerando: set-up della lampada, distanza sorgente luminosa / superficie irraggiata ed invecchiamento della lampada nei diversi casi di interesse

	Irradianza
Realizzazione campioni per il test preliminare (set-up 100%)	5.3 mW/cm ²
Fotoreologia (set-up 10%)	4.7 mW/cm ²
Fotoreologia (set-up 1%)	0.5 mW/cm ²
Valutazione sperimentale tramite radiometro (set-up 25%)	11.7 mW/cm ²

Per valutare l'affidabilità delle considerazioni effettuate è stata fatta una misurazione sperimentale, dell'irradianza che compisce una superficie in condizioni riportate nella Tabella A.1. Il radiometro ha fornito una misurazione pari a 11.0 mW/cm², confrontandolo con il valore valutato dalle considerazioni teoriche (11.7 mW/cm²), si ottiene un errore percentuale pari a 5.9% che si reputa accettabile per la precisione necessaria a tale valutazione.

A.2. Modello matematico per l'ottimizzazione dello spessore del film

polimerico impiegato come indicatore della presenza di agenti nucleofili

Come descritto nel paragrafo 3.1 è possibile utilizzate la legge di Lambert-Beer per modellizzare o prevedere l'andamento dell'assorbimento di un materiale che presenta un viraggio a seguito di uno stimolo esterno. Le equazioni descritte in quel paragrafo sono però valide per un colorante capace di virare una volta sola, che quindi può essere contemporaneamente presente in due forme, caratterizzate da due coefficienti di assorbimento molare. Poiché l'NDI-OH può essere presente in tre forme (protonata, mono-deprotonate e bi-deprotonata), caratterizzate da tre coefficienti di assorbimento molare differenti, è necessario implementare il modello matematico, in modo da considerare l'eventuale presenza di tutte e tre le specie.

La legge di Lambert-Beer è descritta nella formula A.2 [24].

$$\log \frac{I_0}{I} = A_{\lambda} = \varepsilon t c \tag{A.2}$$

Dove:

- *I*₀ = intensità del raggio monocromatico (con lunghezza d'onda λ) incidente [mW/cm²];
- $I = intensità del raggio monocromatico (con lunghezza d'onda <math>\lambda$) trasmesso [mW/cm²];
- *A* = assorbimento della radiazione caratterizzata da lunghezza d'onda λ [-];
- ε = coefficiente di assorbimento molare caratteristico della specie che causa l'assorbimento della radiazione [(Mcm)⁻¹];
- *c* = concentrazione uniforme della specie [M];
- *t* = cammino ottico percorso dalla radiazione [cm].

Nel caso in cui, all'interno del materiale attraversato dalla radiazione, siano compresenti *n* specie che ne causano l'assorbimento, ognuna caratterizzata da un coefficiente di assorbimento molare ε_i e presente con una concentrazione molare c_i uniforme nello spessore *t* analizzato, l'assorbimento complessivo può essere valutato con la formula A.3 [24].

$$\log \frac{I_0}{I} = A = t \cdot \sum_{i}^{n} \varepsilon_i c_i \tag{A.3}$$

Considerando il caso di applicazione: la concentrazione *c*_i delle tre differenti specie di NDI-OH (protonata, monodeprotonata, bi-deprotonata) presenti all'interno del materiale possono essere espresse in funzione della concentrazione molare totale, *c*_{tot}, inserita nella formulazione come riportato nelle formule A.4, A.5 e A.6 dove x, y e z rappresentano le frazioni molari delle singole specie presenti rispetto alle moli totali di NDI-OH inserite.

Concentrazione della specie protonata $= c_1 = x \cdot c_{tot}$ (A.4)

Concentrazione della specie mono – deprotonata =
$$c_2 = y \cdot c_{tot}$$
 (A.5)

Concentrazione della specie bi – deprotonata =
$$c_3 = z \cdot c_{tot}$$
 (A.6)

Perciò complessivamente la A.3 può essere riscritta come la A.7, esplicitando l'assorbimento, o la A.8, esplicitando la radiazione trasmessa. In tali formule ε_1 , ε_2 e ε_3 rappresentano il coefficiente di assorbimento molare rispettivamente della specie protonata, mono e bi-deprotonata.

$$\log \frac{l_0}{l} = A = t \cdot (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3) = (\varepsilon_1 x + \varepsilon_2 y + \varepsilon_3 z) c_{tot} t$$
(A.7)

$$I = I_0 \cdot 10^{-(\varepsilon_1 x + \varepsilon_2 y + \varepsilon_3 z)c_{tot}t} \tag{A.8}$$

Perciò il termine $\Delta I/I$ che rappresenta la variazione della trasmissione rispetto alla trasmissione iniziale, l_i , di un film che intercorre nella conversione di una quota parte del colorante inserito, può essere calcolato secondo l'equazione A.9.

$$\left|\frac{\Delta I}{I}\right| = \left|\frac{I_{x,y,z} - I_i}{I_i}\right| = \left|\frac{10^{-(\varepsilon_1 x + \varepsilon_2 y + \varepsilon_3 z)c_{tot}t} - 10^{-\varepsilon_1 lc_{tot}}}{10^{-\varepsilon_1 lc_{tot}}}\right| \cdot E$$
(A.9)

Tale equazione po' essere utilizzata, come anticipato nel paragrafo 3.1, per valutare quale sia lo spessore ottimale del film polimerico, contenente il colorante, per la realizzazione dell'indicatore della presenza della specie target desiderata.

Per ottenere tale valore è necessario valutare l'andamento di $\Delta l/l$ in funzione dello spessore del film t, oppure in funzione della trasmissione iniziale, che dipende anch'essa da t. Quindi è necessario inserire come dati nell'equazione A.9 i valori di E, c_{tot} , ε_1 , ε_2 , ε_3 , x, y e z. il valore di c_{tot} è stato calcolato trasformano in concentrazione molare il quantitativo di colorante inserito (espresso in phr), mentre per il resto dei parametri non sono noti i valori, per cui sono state fatte una serie di ipotesi. Per questo motivo è importante ricordare che le informazioni ottenute sono delle informazioni di prima approssimazione, utili come indicazione iniziale, che poi devono essere riconfermate da analisi sperimentali.

Innanzitutto, l'efficienza del processo di conversione E viene considerata unitaria, in quanto il suo valore ha effetto solo sull'intensità di $\Delta I/I$ e non sul suo andamento a seconda dello spessore.

Successivamente l'ipotesi effettuata è che i valori di ε_1 , ε_2 e ε_3 siano uguali a quelli dell'NDI-OH nei tre gradi di protonazione/deprotonazione e che quindi la matrice in PEGDA 575 non influisca su tali valori. Per determinare tali valori è, però, necessario effettuare delle ulteriori ipotesi in quanto i valori dei coefficienti di assorbimento molari delle tre specie forniti in letteratura (paragrafo 2.1) sono dati a tre lunghezze d'onda differenti (quelle di massimo assorbimento delle singole specie) mentre la legge riportata nella formula A.9 vale a lunghezza d'onda costante. Si è deciso di lavorare alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento della specie protonata (gialla), ovvero a 470 nm, perciò la ε_1 può essere considerata quella riportata nella Tabella 2.1 pari a 12000 (Mcm)⁻¹. Le specie mono-deprotonata (rossa) e bi-deprotonata (blu) hanno un assorbimento a tale lunghezza d'onda nettamene minore di quello della specie protonata, ciò è confermato proprio dalla colorazione che le contraddistingue. Si ipotizza comunque che tale assorbimento non sia nullo e che i coefficienti ε_2 e ε_3 corrispondano rispettivamente all'1% e allo 0,5% di quello della specie protonata. I valori dei coefficienti di assorbimento molare ottenuti sono riportati nella Tabella A.4.

Per quanto riguarda i valori di x, y e z sono state ipotizzate tre situazioni di contatto con agenti nucleofili che comportano diversi gradi di deprotonazione dell'NDI-OH. Le condizioni considerate sono riportate nella Tabella A.5.

 Tabella A.4. Valori ipotizzati dei coefficienti di assorbimento molare a 470 nm delle specie protonata (1), mono-deprotonata

 (2) e bi-deprotonata (3) dell'NDI-OH all'interno della matrice in PEGDA 575.

ε ₁ (Mcm) ⁻¹	12000	
ε ₂ (Mcm) ⁻¹	120	
ε₃ (Mcm) ⁻¹	60	

Tabella A.5.	Gradi d	di conversion	e ipotizzati.
--------------	---------	---------------	---------------

	х	У	z
Condizione a	0.6	0.4	0
Condizione b	0.1	0.6	0.3
Condizione c	0.05	0.05	0.9

I valori di E, ε_1 , ε_2 , ε_3 , x, y e z ipotizzati sono stati inseriti nella formula A.9 ed è stato calcolato il valore di $\Delta l/l$ per valori di t compresi tra 0 e 4 mm. L'andamento ottenuto è riportato nei grafici nella Figura 5.21.