

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

**Idrogeli ibridi a base di
2D MoS₂/PEGDA/MCH/PANI
per lo sviluppo di sensori per la
pressione arteriosa**



**Politecnico
di Torino**

Relatore

Prof.ssa Teresa Gatti

Candidata

Federica Moscato

Novembre 2025

Sommario

1. Introduzione	1
1.1 <i>Gli idrogeli</i>	4
1.1.1 Proprietà chimiche, fisiche e strutturali	4
1.1.2 Classificazione degli idrogeli	6
1.1.2.1 Fonte polimerica	6
1.1.2.1.1 Idrogeli da polimeri naturali	6
1.1.2.1.2 Idrogeli da polimeri sintetici	8
1.1.2.1.3 Idrogeli semisintetici	9
1.1.2.2 Composizione polimerica	9
1.1.2.3 Meccanismo di reticolazione	10
1.1.2.3.1 Idrogeli reticolati fisicamente	10
1.1.2.3.2 Idrogeli reticolati chimicamente	10
1.1.3 Sintesi degli idrogeli mediante fotoreticolazione	11
1.1.3.1 Stampa 3D basata sulla fotopolimerizzazione in vasca	16
1.1.3.1.1 Tecnologia DLP (Digital Light Processing)	16
1.1.4 Idrogeli ibridi	18
1.2 <i>Materiali 2D</i>	19
1.2.1 Disolfuro di molibdeno (MoS_2)	19
1.2.1.1 Proprietà chimiche, fisiche e strutturali	19
1.3 <i>Idrogeli ibridi con MoS_2 2D</i>	25
1.3.1 Incorporazione di polimeri conduttivi	25
1.3.1.1 Applicazione come sensori piezoresistivi	26
2. Materiali e metodi	29
2.1 <i>Materiali</i>	29
2.2 <i>Metodi</i>	29
2.2.1 Sintesi	29
2.2.1.1 Preparazione del materiale 2D MoS_2	29
2.2.1.1.1 Sintesi idrotermale del MoS_2	29
2.2.1.1.2 Funzionalizzazione con sali di diazonio	31
2.2.1.2 Preparazione dell'idrogel	32

2.2.1.2.1	Sintesi del chitosano metacrilato	32
2.2.1.2.2	Sintesi degli idrogeli ibridi.....	34
2.2.1.2.3	Impregnazione con PANI.....	37
2.2.1.2.4	Incorporazione del cloruro di calcio (CaCl_2)	38
2.2.2	Tecniche di misura e caratterizzazione	39
2.2.2.1	Diffrazione dei raggi X (XRD)	39
2.2.2.2	Spettroscopia Raman.....	40
2.2.2.3	Spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-Vis).....	40
2.2.2.4	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR)	40
2.2.2.5	Microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM)	41
2.2.2.6	Misura del potenziale Zeta (ζ).....	41
2.2.2.7	Microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM).....	41
2.2.2.8	Prove di rigonfiamento	41
2.2.2.9	Prove elettrochimiche.....	42
2.2.2.9.1	Cronoamperometria	43
2.2.2.9.2	Voltammetria a scansione lineare (LSV).....	43
2.2.2.10	Prove elettromeccaniche	43
3.	Risultati e discussione	45
3.1	<i>Caratterizzazione delle polveri</i>	45
3.1.1	Diffrazione dei raggi X (XRD)	45
3.1.2	Spettroscopia Raman	47
3.1.3	Spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-Vis).....	49
3.1.4	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR)	50
3.1.5	Microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM)	52
3.1.6	Misura del potenziale Zeta (ζ)	54
3.2	<i>Stampa dell'idrogel ibrido f-MoS₂/PEGDA/MCH</i>	55
3.3	<i>Caratterizzazione degli idrogeli ibridi</i>	57
3.3.1	Microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM)	57
3.3.2	Prove di rigonfiamento	59
3.3.3	Prove elettrochimiche.....	64
3.3.3.1	Cronoamperometria	64

3.3.3.2	Voltammetria a scansione lineare (LSV)	66
3.3.4	Prove elettromeccaniche	68
3.3.5	Prospettive future	69
4.	Conclusioni	71
5.	Bibliografia	73
6.	Ringraziamenti	87

1. Introduzione

Negli ultimi anni i sensori piezoresistivi, progettati per essere integrati in accessori o indumenti utilizzati sul corpo per il monitoraggio sanitario, hanno assunto un ruolo centrale nella ricerca grazie alla loro capacità di fornire dati sui segnali biologici in tempo reale, convertendo stimoli esterni, come la pressione, in segnali elettrici [1, 2]. Per rispondere alle esigenze cliniche di monitoraggio continuo e confortevole dei segni vitali occorrono materiali che uniscano una buona conducibilità elettrica a proprietà di adesività, flessibilità e biocompatibilità, caratteristiche difficili da ottenere con i tradizionali sensori a base di elastomeri [2, 3]. In questo contesto, gli idrogeli ibridi rappresentano una possibile soluzione, essendo dei materiali polimerici costituiti da una rete tridimensionale di catene polimeriche reticolata, in grado di contenere alti quantitativi di acqua all'interno e di conferire quindi elevata flessibilità. Gli idrogeli sono, inoltre, caratterizzati da proprietà meccaniche regolabili ed eccellente biocompatibilità [4, 5]. All'interno della rete tridimensionale di un idrogel, inoltre, è possibile incorporare un materiale bidimensionale (2D), al fine di migliorare la sua sensibilità di rilevamento [6, 7]. In particolare, il disolfuro di molibdeno (MoS_2) ha attirato l'attenzione come materiale bidimensionale per l'elevata conducibilità elettrica della fase metallica con struttura tetragonale (1T) e per un favorevole profilo di biocompatibilità e citotossicità [8]. Tuttavia, l'efficacia di questi materiali 2D dipende fortemente dalla loro stabilità e dal controllo delle interazioni con la matrice polimerica. A tal proposito, una possibile strategia è costituita dalla funzionalizzazione covalente del materiale 2D, prima di procedere con la sua incorporazione negli idrogeli [6].

Lo scopo di questo elaborato di Tesi è rappresentato dalla produzione e caratterizzazione di un idrogel ibrido piezoresistivo contenente nanosheets di MoS_2 , da integrare in dispositivi indossabili per facilitare la misurazione della pressione arteriosa. Inoltre, è stata utilizzata la stampa 3D basata sulla tecnologia DLP (Digital Light Processing), per ottenere componenti di piccole dimensioni, con spessore definito e con una superficie piatta.

Facendo riferimento ad un lavoro preliminare della Dott.ssa Jenny Flores Garcia, che è partito da una sintesi idrotermale del MoS_2 per la fabbricazione di idrogeli ibridi basati sul 2D MoS_2 per applicazioni biomediche, è stato utilizzato il metodo bottom-up di sintesi idrotermale e la funzionalizzazione covalente con un sale di diazonio per integrare nanosheets di MoS_2 [9] nella rete tridimensionale dell'idrogel.

La reticolazione chimica degli idrogeli ibridi è stata ottenuta mediante la fotopolimerizzazione radicalica di una formulazione acquosa contenente un fotoiniziatore, il MoS_2 2D funzionalizzato ($f\text{-MoS}_2$), il polietilenglicole diacrilato (PEGDA) puro o combinato con il chitosano metacrilato (MCH). La scelta di utilizzare il MCH, in aggiunta al PEGDA, è stata motivata dalla natura bio-based del MCH e dalla migliore flessibilità e resistenza meccanica degli idrogeli [10].

La formulazione fotopolimerizzabile è stata quindi esposta sotto una lampada UV, con produzione degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}$ e $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}$. Inoltre, è stata impiegata la stampa 3D DLP, portando alla fabbricazione degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}$ -3DP, a partire dalla formulazione definita precedentemente. Finalmente, negli idrogeli ibridi reticolati è stata incorporata in-situ la polianilina (PANI), un polimero conduttivo, per aumentare la conducibilità elettrica e conferire anche maggiore stabilità ai materiali, garantendo il mantenimento di una buona biocompatibilità, flessibilità ed estensibilità degli idrogeli ibridi [11, 12]. Questa combinazione di materiali 2D funzionalizzati e di polimeri conduttivi ha permesso quindi di ottenere idrogeli ibridi con buone proprietà meccaniche e con proprietà piezoresistive.

Le polveri di MoS₂ sintetizzate sono state caratterizzate morfologicamente mediante la microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM). La diffrazione dei raggi X (XRD) è stata utilizzata per valutare la struttura cristallina delle polveri, in modo da verificare la presenza della fase più conduttiva del MoS₂, che corrisponde alla fase 1T, per la quale è stato osservato un comportamento metallico. Successivamente la spettroscopia Raman è stata impiegata per ottenere la conferma della sintesi della fase metallica, mentre la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR) è stata adoperata per dimostrare l'avvenuta funzionalizzazione del materiale 2D. Infine, la stabilità del materiale 2D in mezzo acquoso è stata valutata tramite misurazioni del potenziale Zeta (ζ), mentre la spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-Vis) ha consentito di individuare la zona di assorbimento UV-Vis delle polveri di MoS₂.

Gli idrogeli prodotti invece sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico e composizionale sfruttando la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM), in accoppiamento con la spettroscopia di dispersione energetica (EDX). Le prove di rigonfiamento sono state poi effettuate per determinare la quantità di acqua che questi sistemi riescono ad assorbire. Infine, le analisi elettrochimiche ed elettromeccaniche sono state eseguite per valutare l'adeguatezza degli idrogeli ibridi prodotti nell'applicazione come sensori piezoresistivi per dispositivi indossabili.

In questo lavoro di tesi viene quindi presentato un innovativo idrogel ibrido prodotto mediante esposizione della formulazione ad una lampada UV e basato su *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI, che ha mostrato una migliorata sensibilità alle piccole deformazioni applicate rispetto all'idrogel ibrido composto da *f*-MoS₂/PEGDA/PANI, da cui si è partiti.

Gli idrogeli ibridi *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI rappresentano una piattaforma ideale per sensori flessibili, in quanto la matrice polimerica dell'idrogel fornisce flessibilità e compatibilità cutanea, la fase 1T di MoS₂ offre elevata area superficiale e conduttività elettrica ed il PANI in-situ crea una seconda rete conduttiva che migliora il trasferimento di carico meccanico e la stabilità dei percorsi elettrici.

Il primo capitolo dell'elaborato è dedicato allo studio degli idrogeli, in merito alla loro proprietà, classificazione, metodi di sintesi, includendo la possibilità di produzione additiva di questi materiali, ed all'integrazione di altre componenti (idrogeli ibridi). Inoltre, viene analizzato il MoS₂ 2D, specificando le proprietà della fase metallica con struttura tetragonale (1T) del materiale e le possibili strategie di stabilizzazione di questa fase metastabile mediante la funzionalizzazione covalente. Infine, viene considerata l'applicazione come sensori piezoresistivi degli idrogeli ibridi contenenti MoS₂ 2D, a seguito dell'integrazione fisica del polimero conduttivo polianilina (PANI).

Il secondo capitolo è dedicato alla descrizione dei composti chimici e delle procedure sperimentali impiegate per la sintesi idrotermale del MoS₂, per la sua funzionalizzazione con i sali di diazonio e per la produzione dei sensori flessibili basati sugli idrogeli ibridi. Inoltre, vengono dettagliate le modalità con cui sono stati caratterizzati fisicamente e chimicamente i materiali prodotti. Le tecniche di caratterizzazione impiegate sono la diffrazione dei raggi X (XRD), la spettroscopia Raman, la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR), la microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM), la spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-Vis), il potenziale Zeta (ζ), la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM), in accoppiamento con la spettroscopia di dispersione energetica (EDX), le prove di rigonfiamento e le prove elettrochimiche ed elettromeccaniche.

Il terzo capitolo riporta i risultati del lavoro sperimentale. In particolare, è stata prevista una prima sezione dedicata alla discussione delle analisi effettuate sulle polveri di MoS₂ sintetizzate ed una seconda sezione relativa invece ai risultati ottenuti dalla caratterizzazione degli idrogeli ibridi prodotti. A tal proposito, sono stati analizzati i risultati ottenuti dalla sperimentazione

dell'incorporazione del cloruro di calcio (CaCl_2) nell'idrogel ibrido, al fine di stabilizzare il materiale nei confronti del processo di essiccazione che si verifica con l'esposizione in aria. Infine, l'ultima sezione presenta una valutazione delle prospettive future, mostrando l'applicabilità degli idrogeli ibridi, prodotti con lampada UV, come sensori piezoresistivi per la misurazione della pressione arteriosa e suggerendo eventuali studi futuri aggiuntivi da effettuare, al fine di migliorare il comportamento piezoresistivo degli idrogeli ibridi ottenuti con processi di fabbricazione additiva.

Il quarto capitolo, in chiusura del lavoro di tesi, propone delle conclusioni, che riassumono i risultati rilevanti ottenuti dalla caratterizzazione dei materiali prodotti.

1.1 Gli idrogeli

Gli idrogeli sono materiali polimerici costituiti da un network tridimensionale reticolato di catene polimeriche idrofiliche [13]. Il processo di reticolazione, grazie alla formazione di legami tra le diverse catene polimeriche (detti legami crociati), garantisce la stabilità strutturale degli idrogeli e ne impedisce la dissoluzione in ambiente acquoso, mentre la presenza di gruppi funzionali idrofili come $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ e $-SO_3H$ lungo le catene conferisce la capacità di assorbire e trattenere significative quantità di acqua all'interno della struttura, facendo sì che questi materiali siano in grado di rigonfiarsi in acqua [13, 14].

La crescente attenzione nei confronti degli idrogeli è dovuta alla versatilità degli stessi, in quanto la modifica della composizione piuttosto che del metodo di fabbricazione permette di agire sulle proprietà di questi materiali, rendendoli una soluzione promettente in vari ambiti [15]. Le prime applicazioni riportate sono relative al campo biomedico e nel 1949 vedono l'utilizzo dell'idrogel di polivinilalcol (PVA), impiegato come spugna impiantabile, mentre nel 1960 l'idrogel di poli(2-idrossietilmetacrilato) (PHEMA) è stato adoperato negli impianti orbitali e per le lenti a contatto morbide [16]. Ad oggi, oltre all'ambito biomedico (ingegneria tissutale, somministrazione di farmaci), altri campi applicativi di interesse riguardano l'accumulo di energia (batterie e supercondensatori), il rilevamento (sensoristica indossabile), l'agricoltura (idratazione del suolo) e la gestione dei rifiuti industriali (trattamento delle acque reflue) [17, 18].

Gli idrogeli quindi trovano applicazione in diversi campi e ciò è dovuto alle loro proprietà distintive, come flessibilità, elevata capacità di assorbimento d'acqua e biocompatibilità [5, 15, 19].

1.1.1 Proprietà chimiche, fisiche e strutturali

Gli idrogeli sono dei materiali viscoelastici morbidi e flessibili [19]. La capacità di rigonfiarsi (da qualche percentuale fino a 1000 volte il loro peso secco) a contatto con acqua è una proprietà macroscopica distintiva di questi materiali [15, 20]. Il grado di rigonfiamento risulta essere influenzato dalla densità di reticolazione, in quanto una maggiore densità di reticolazione limita la penetrazione e la diffusione dell'acqua all'interno del reticolo polimerico [21]. L'acqua così contenuta nel reticolo polimerico viene descritta con il modello dei tre stati, in base al quale si distingue l'acqua fortemente legata (*stato legato*), l'acqua debolmente legata (*stato intermedio*) e l'acqua libera (*stato libero*) [22]. L'acqua fortemente legata ai gruppi idrofili del reticolo costituisce l'idratazione principale delle catene polimeriche ed è riportato che anche a temperature inferiori ai 260–265 K non mostra fenomeni di congelamento. L'idratazione secondaria è rappresentata dalle molecole d'acqua debolmente legate al reticolo, che mostrano fenomeni di congelamento al di sotto dei 273 K (0 °C), in particolare si considera che nello stato intermedio l'acqua non è congelata a temperature comprese tra i 260–265 K ed i 273 K. Infine, l'idrogel incorpora ulteriore acqua sotto la spinta di una forza osmotica, che favorisce la diluizione delle catene polimeriche. Quest'acqua non si lega al reticolo polimerico, bensì entra negli spazi tra le catene e nei pori, comportandosi come acqua di massa, che congela attorno ai 273 K [22, 23].

Il processo di assorbimento termina con il raggiungimento di un equilibrio tra la forza osmotica e la forza elastica di richiamo generata dai legami crociati del reticolo, che tendono a farlo restringere [24].

Negli idrogel anfifilici, in particolare, le molecole d'acqua interagiscono inizialmente con i gruppi più polari mediante la formazione di legami a idrogeno. Dopodiché, con la

progressiva idratazione, si verifica il rigonfiamento della rete con esposizione dei gruppi idrofobici e a questo punto l'acqua viene incorporata nelle regioni idrofobiche [22]. Il grado di rigonfiamento influenza in modo significativo la struttura, poiché con l'assorbimento d'acqua si osserva una modifica della conformazione del reticolo polimerico, seguita dalla separazione delle catene che consente il rigonfiamento dell'idrogel (Figura 1) [23].

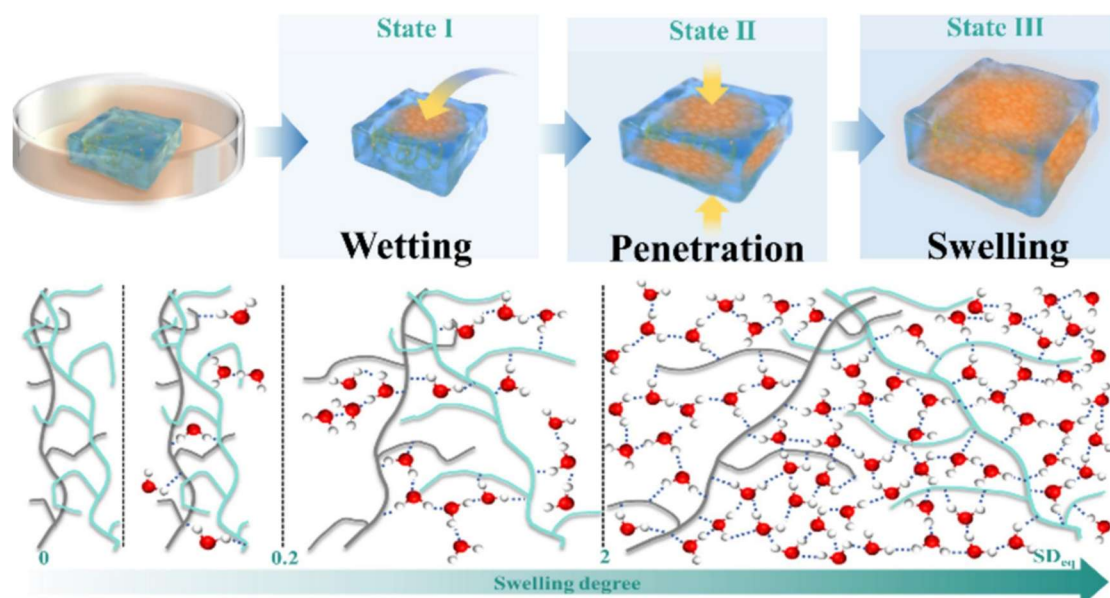


Figura 1. Processo di rigonfiamento di un idrogel con modifica della conformazione del reticolo polimerico, seguita dalla separazione delle catene all'aumentare del grado di rigonfiamento [23].

Il contenuto d'acqua complessivo non è costante a causa del processo di essiccazione [25], che comporta una perdita della flessibilità e delle funzionalità dell'idrogel [26]. Di conseguenza, la stabilizzazione di questi materiali nei confronti del processo di essiccazione è necessaria in applicazioni come la sensoristica flessibile, al fine di mantenere buone capacità di rilevamento [27], e nell'impiego come scaffold per la rigenerazione di organi o nell'ingegneria tissutale, per evitare una riduzione delle prestazioni meccaniche, il danneggiamento degli organi o altre complicanze [26].

A seconda poi del campo di applicazione specifico si può essere interessati a differenti proprietà degli idrogeli, come la biocompatibilità e non tossicità, la biodegradabilità, l'adesività e la conducibilità elettrica.

La biocompatibilità e la biodegradabilità sono proprietà fondamentali degli idrogeli che trovano applicazione in campo biomedico. La biocompatibilità è la capacità di un materiale di essere impiegato in un sistema biologico senza indurre una reazione avversa nell'ospite, mentre la biodegradabilità è definita come la capacità del materiale di essere degradato in sottoprodotti non dannosi ad opera di microrganismi [28].

Nel campo applicativo della sensoristica indossabile, invece, la principale proprietà di interesse risulta essere la conducibilità elettrica degli idrogeli [29]. A tal proposito, questi materiali sono caratterizzati da una bassa conducibilità elettrica; tuttavia, sono stati sviluppati diversi approcci per migliorare questa proprietà, come l'incorporazione di un polimero conduttivo nel reticolo oppure di altri materiali conduttivi, come i nanomateriali, in modo da generare una rete conduttiva che si estende in tutto il materiale [19]. Al fine poi di ottenere un'acquisizione del segnale affidabile, una sfida attuale è basata sullo sviluppo di idrogeli adesivi, che mostrano una migliore stabilità interfacciale tra pelle e dispositivo indossabile [30].

Come sarà discusso nel paragrafo successivo, le proprietà degli idrogeli sono determinate da diversi aspetti, che influenzano la classificazione di questi materiali.

1.1.2 Classificazione degli idrogeli

La classificazione degli idrogeli può essere effettuata sulla base della loro fonte, composizione, meccanismo di reticolazione, configurazione, carica ionica, proprietà o dalla risposta agli stimoli (Figura 2) [31]. Ai fini di questa Tesi è utile classificare gli idrogeli sulla base della fonte e composizione polimerica e del meccanismo di reticolazione.

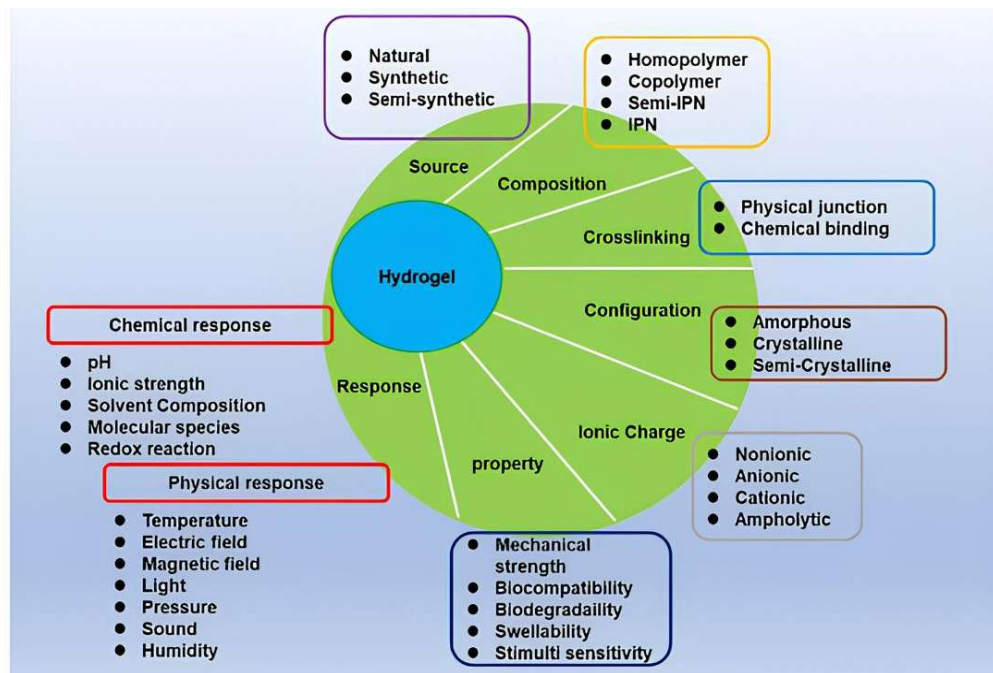


Figura 2. Classificazione degli idrogeli sulla base della loro fonte, composizione, meccanismo di reticolazione, configurazione, carica ionica, proprietà o dalla risposta agli stimoli [31].

1.1.2.1 Fonte polimerica

Gli idrogeli sono suddivisi in tre categorie a seconda della fonte polimerica: idrogeli da polimeri naturali, idrogeli da polimeri sintetici ed idrogeli semisintetici. Questa suddivisione è piuttosto pratica, poiché la natura del polimero che costituisce l'idrogel influenza le proprietà dell'idrogel stesso [32].

1.1.2.1.1 Idrogeli da polimeri naturali

I polimeri impiegati per la produzione di idrogeli naturali provengono da fonti naturali, da qui il nome di polimeri naturali, e sono principalmente proteine e polisaccaridi; vi è poi sempre un maggiore interesse per l'utilizzo degli oli vegetali nella produzione dei polimeri bio-based [33].

Gli idrogeli derivanti da polimeri naturali sono caratterizzati da proprietà desiderabili, quali biocompatibilità e non tossicità, in aggiunta a caratteristiche

come il basso costo e l'abbondanza in natura. Un'altra proprietà di interesse è la biodegradabilità, per cui gli idrogeli ottenuti da fonti naturali possono essere considerati dei materiali ecologicamente sostenibili [34].

I polimeri naturali presentano però anche delle limitazioni, come una bassa resistenza meccanica, oltre ad un controllo limitato sui fenomeni di assorbimento e di degradazione [32]. Tuttavia, sono possibili diverse strategie di modifica chimica della struttura di questi polimeri, che si basano sull'introduzione di nuovi gruppi funzionali, al fine di migliorare alcune proprietà o introdurre nuove funzionalità specifiche [35].

Tra i polimeri naturali più usati per la produzione di idrogeli naturali sono citati l'agarosio, il collagene, la gelatina ed il chitosano [36].

L'agarosio è un polisaccaride prodotto da alghe marine rosse. Gli idrogeli a base di questo polimero naturale sono caratterizzati da un fenomeno di gelazione termoreversibile, in quanto a basse temperature (30 – 40 °C) si ha la formazione di un gel insolubile in acqua, ma aumentando la temperatura oltre i 90 °C si verifica la dissoluzione della struttura dell'agarosio in acqua, a causa della rottura dei legami a idrogeno che uniscono le sue unità strutturali [37]. Inoltre, si presentano come materiali con elevata resistenza meccanica, idrofili, antimicrobici, non tossici, biocompatibili e biodegradabili [38, 39]. Queste proprietà sono importanti in applicazioni biomediche, infatti, gli idrogeli a base di agarosio vengono utilizzati in ambiti come l'ingegneria tissutale piuttosto che il rilascio dei farmaci [40]. In realtà, affinché questi idrogeli siano applicabili in ambito biomedico, è necessaria una modifica dell'agarosio per ridurre le temperature di gelificazione e di fusione caratteristiche degli idrogeli a base di questo materiale [39].

Il collagene è una proteina che rappresenta il principale costituente del tessuto connettivo ed è estratto da scarti industriali di origine animale [41]. Gli idrogeli a base di questo polimero naturale sono dei materiali idrofili, favoriscono l'adesione cellulare e risultano biocompatibili e biodegradabili [38]. Nonostante il collagene sia caratterizzato da una elevata resistenza a trazione, gli idrogeli a base di collagene possono presentare proprietà meccaniche non ottimali, per cui sono stati condotti anche in questo caso studi in merito alla modifica del polimero per migliorare le proprietà meccaniche ed ampliare i campi di utilizzo di questi materiali [42]. I possibili ambiti di applicazione sono molteplici e comprendono l'ingegneria tissutale, la guarigione delle ferite e la chirurgia estetica [43].

La gelatina è un polimero naturale solubile in acqua, ottenuto per idrolisi parziale del collagene e, come quest'ultimo, è biocompatibile e biodegradabile [44]. Gli idrogeli a base di gelatina presentano il fenomeno di gelazione termoreversibile già osservato nel caso degli idrogeli a base di agarosio. Sebbene siano dei materiali ottimali per applicazioni biomediche, l'impiego in condizioni fisiologiche è limitato dalla bassa temperatura di fusione (31,7 – 34,2 °C), caratteristica di questi idrogeli [38]; infatti, in ambito biomedico gli idrogeli a base di gelatina sono adoperati principalmente nella medicazione delle ferite [43]. Tuttavia, è possibile funzionalizzare la gelatina per aumentare il suo punto di fusione, in modo da utilizzarla anche nell'ingegneria tissutale [45].

In letteratura sono riportate applicazioni anche in agricoltura [46], in campo alimentare [47] ed in bioelettronica [48].

Il chitosano è un polisaccaride ottenuto dalla deacetilazione alcalina della chitina, un biopolimero insolubile che costituisce la matrice organica nell'esoscheletro di molluschi e crostacei [49].

La scarsa solubilità in acqua del chitosano rappresenta una limitazione per alcune applicazioni; tuttavia, sono state sviluppate diverse strategie di modifica chimica della sua struttura, al fine di migliorare la solubilità ed estendere l'applicabilità di questo materiale [50].

Complessivamente gli idrogel a base di chitosano risultano essere caratterizzati da proprietà appetibili per diversi campi di applicazione, dal rilascio dei farmaci all'ingegneria tissutale, come la biocompatibilità e biodegradabilità, antibattericità, adesività e capacità antiossidanti [51]. Infine, anche il chitosano, come già visto nel caso della gelatina, trova applicazione in agricoltura [46] ed in bioelettronica [52].

1.1.2.1.2 Idrogeli da polimeri sintetici

Gli idrogeli sintetici sono caratterizzati da una resistenza meccanica maggiore rispetto a quella degli idrogeli naturali e possono inoltre essere soggetti ad una facile modifica chimica, che consente un migliore controllo delle proprietà [13, 32]. Tuttavia, la maggior parte dei polimeri sintetici utilizzati è biologicamente inerte e non è biodegradabile, di conseguenza è necessaria una gestione accurata del loro smaltimento [33]. Inoltre, un'ulteriore aspetto che limita la sostenibilità degli idrogeli sintetici è legato all'origine petrolchimica di alcuni polimeri adoperati per la loro produzione [34], come l'alcol polivinilico (PVA), il poli-2-idrossietil metacrilato (PHEMA) ed il polietilenglicole (PEG) [31].

L'alcol polivinilico (PVA) è ottenuto dall'idrolisi dell'acetato di polivinile con rimozione della porzione acetata [53]. Gli idrogeli a base di PVA sono caratterizzati da un basso coefficiente di attrito e si presentano come materiali idrofili, biocompatibili e biodegradabili. Tuttavia, sono caratterizzati da una resistenza meccanica non ottimale e sono inerti. Di conseguenza, in ambito biomedico vengono utilizzati in combinazione con altri materiali bioattivi o con componenti rinforzanti, trovando impiego nella somministrazione dei farmaci, nella medicazione delle ferite e nell'ingegneria tissutale [54].

Per gli idrogeli a base di PVA inoltre sono state studiate applicazioni ad esempio nel trattamento delle acque [55] e nell'elettronica [56].

Il poli-2-idrossietil metacrilato (PHEMA) è sinterizzato mediante polimerizzazione del monomero 2-idrossietil metacrilato (HEMA) [57]. A partire da questo polimero sintetico è possibile produrre degli idrogeli idrofili, biocompatibili, citocompatibili, permeabili all'ossigeno ed otticamente trasparenti. Gli idrogeli a base di PHEMA sono poi inerti e non biodegradabili, quindi risultano dei materiali adatti per applicazioni oculari [58].

Inoltre, è possibile produrre idrogeli a base di PHEMA porosi, da impiegare nell'ambito della rigenerazione del tessuto osseo, in quanto risultano caratterizzati da proprietà meccaniche regolabili ed elevata capacità di carico. Tuttavia è necessario funzionalizzare il PHEMA, piuttosto che miscelarlo con polimeri biodegradabili, per migliorare la degradabilità degli idrogeli, in modo da poterli utilizzare nel campo di applicazione citato [59].

Il polietilenglicole (PEG) è prodotto per polimerizzazione dell'ossido di etilene [60] ed è un polimero non tossico e solubile in acqua [61]. In letteratura è riportato che questo materiale può legare covalentemente un'altra molecola, ad esempio un farmaco idrofobico, e conferire ad essa le sue proprietà caratteristiche, rendendolo solubile [62].

Gli idrogeli a base di polietilenglicole (PEG) risultano biocompatibili, bioinerti, non biodegradabili e caratterizzati da proprietà meccaniche regolabili [62, 63]. Inoltre, possono contenere elevati quantitativi d'acqua, poiché anche oltre il 95% della massa totale può essere costituita d'acqua nel caso di una debole reticolazione [64].

Anche in questo caso è possibile ricorrere ad una modifica chimica del PEG per rendere il materiale bioattivo e biodegradabile, incorporando segmenti reattivi, come l'immina e l'acetale, oppure segmenti degradabili, come l'acido polilattico (PLA) [62, 64].

Tali proprietà rendono questi materiali interessanti per applicazioni biomediche come il rilascio dei farmaci, l'ingegneria tissutale oppure per la realizzazione di rivestimenti antifouling per ridurre l'adesione proteica o batterica su dispositivi medici [62].

1.1.2.1.3 Idrogeli semisintetici

Gli idrogeli semisintetici infine sono dati dall'associazione di polimeri naturali e sintetici, al fine di combinare i vantaggi di ciascuna categoria [32].

1.1.2.2 Composizione polimerica

A seconda della composizione polimerica degli idrogeli è possibile ottenere una diversa configurazione del network tridimensionale reticolato [26], per cui si distinguono le seguenti classi: idrogeli omopolimerici, idrogeli copolimerici, idrogeli interpenetranti (IPN) ed idrogeli semi-interpenetranti (semi-IPN) [19].

Gli idrogeli omopolimerici sono così definiti in quanto il processo di reticolazione interessa una singola specie di monomero, che costituisce l'unità strutturale di una catena polimerica; di conseguenza presentano una funzionalità limitata [33]. Invece gli idrogeli copolimerici sono ottenuti mediante la reticolazione di due o più unità monomeriche, che possono assumere una configurazione casuale, a blocchi o alternata [40]. La presenza di differenti unità monomeriche rende possibile l'ottenimento di diverse funzionalità; ad esempio consente di combinare la presenza di gruppi idrofilici ed idrofobici, considerando che almeno una unità monomerica idrofila è necessaria per consentire l'assorbimento di acqua ed il rigonfiamento della rete tridimensionale reticolata [13].

Nel caso degli idrogeli interpenetranti (IPN) e degli idrogeli semi-interpenetranti (semi-IPN) la rete polimerica tridimensionale è costituita da due tipi di materiali polimerici naturali e/o sintetici, quindi è individuabile più di una catena polimerica: nelle semi-IPN una rete reticolata coesiste con catene lineari non reticolate incorporate al suo interno; nelle IPN invece sono presenti due reti reticolate indipendenti [13, 33]. In particolare, gli idrogel IPN e semi-IPN

mostrano una maggiore resistenza meccanica e una gestione più efficiente del rigonfiamento rispetto ai sistemi a singola catena polimerica [31].

1.1.2.3 Meccanismo di reticolazione

In base al meccanismo di reticolazione del network polimerico gli idrogeli vengono distinti in idrogeli reticolati fisicamente ed idrogeli reticolati chimicamente [33].

1.1.2.3.1 Idrogeli reticolati fisicamente

Gli idrogeli fisici o reversibili vengono reticolati con un meccanismo fisico, che porta alla formazione di reti caratterizzate da giunzioni temporanee [28]. Tali giunzioni si basano su entanglements fisici o su interazioni intermolecolari non covalenti (interazioni secondarie), come l'interazione elettrostatica, il legame idrogeno e l'interazione idrofobica [24].

La presenza di interazioni non covalenti consente una reversibilità della reticolazione fisica in funzione di stimoli esterni come il pH, la composizione del solvente e la temperatura e conferisce a questa classe di idrogeli proprietà auto-riparanti e capacità di iniettabilità e di formazione *in-situ* appetibili per diverse applicazioni, come la medicazione delle ferite [65, 66]. Gli idrogeli fisici però possono presentare problemi di stabilità a lungo termine, infatti è riportato che in condizioni fisiologiche sono prevalentemente utilizzati come sistemi di rilascio sensibili agli stimoli a breve durata d'azione. Inoltre, in alcuni casi risultano caratterizzati da una bassa resistenza meccanica, fattore che ne limita l'impiego come materiali impiantabili [65].

Sono possibili diverse strategie che portano ad una reticolazione fisica, tra cui una serie di cicli di congelamento e scongelamento, la complessazione di polimeri con carica opposta o con stereochimica diversa, l'autoassemblaggio, l'induzione termica basata su LCST (Lower Critical Solution Temperature) o UCST (Upper Critical Solution Temperature) ed il trattamento a ultrasuoni [65, 67]. Il vantaggio principale è rappresentato dal fatto che questi metodi non richiedono l'uso di agenti di reticolazione chimica o modifiche chimiche dei precursori [68].

1.1.2.3.2 Idrogeli reticolati chimicamente

Gli idrogeli chimici o permanenti sono così definiti poiché il network tridimensionale viene reticolato mediante reazione chimica [36]. La presenza di giunzioni permanenti, costituite dai forti legami covalenti che si formano tra le catene polimeriche del reticolo, conferisce a questa classe di idrogeli buone proprietà meccaniche ed una stabilità a lungo termine [28, 69]. Di conseguenza, risultano più comunemente utilizzati e, a differenza degli idrogeli fisici, sono adatti ad esempio per applicazioni biomediche relative all'ingegneria tissutale [70].

Alcuni metodi che consentono di ottenere una reticolazione covalente si basano sull'utilizzo di radiazione gamma piuttosto che radiazione UV oppure di enzimi che fungono da catalizzatori. Un approccio alternativo è

rappresentato dalla chimica “click”, che comprende la formazione delle basi di Schiff, l’addizione di tipo Michael e la cicloadizione di Diels-Alder [70]. Questi processi richiedono la modifica chimica dei polimeri, al fine di introdurre gruppi funzionali reattivi, ed eventualmente l’utilizzo di agenti di reticolazione, di fotoiniziatori o di catalizzatori [67].

1.1.3 Sintesi degli idrogeli mediante fotoreticolazione

La fotoreticolazione è un approccio ampiamente utilizzato per la reticolazione chimica degli idrogeli, in quanto garantisce una rapida realizzazione di questi materiali a temperatura ambiente ed un controllo spaziale e temporale del processo accurato [69]. La reticolazione in questo caso viene ottenuta esponendo una soluzione fotopolimerizzabile alla luce ultravioletta (UV) o visibile. La formulazione, tipicamente a base acquosa, risulta composta da un fotoiniziatore, che dà avvio alla reazione, monomeri o oligomeri fotosensibili, che partecipano alla reazione, ed eventuali altri composti a seconda dell’applicazione [71]. Le reazioni principali si riferiscono alla fotopolimerizzazione radicalica, che interessa ad esempio monomeri acrilici e metacrilati ed è inibita dalla presenza di ossigeno, ed alla fotopolimerizzazione cationica, che avviene in presenza di monomeri epossidici ed è sensibile alla presenza di umidità [72].

La fotopolimerizzazione radicalica è la più diffusa, in quanto sono disponibili numerose tipologie di monomeri e fotoiniziatori radicalici [73].

Il meccanismo di reazione della polimerizzazione radicalica prevede una fase di inizio, seguita dalla propagazione della reazione e poi dalla terminazione del processo. In un primo momento si verifica l’assorbimento della radiazione luminosa, caratterizzata da una specifica lunghezza d’onda, con conseguente fotoeccitazione del fotoiniziatore e generazione dei radicali liberi. Nella fase di inizio i radicali liberi che si formano si addizionano alle molecole di monomero (Figura 3). Nel successivo step di propagazione poi i monomeri si addizionano al centro radicalico, consentendo l’accrescimento della catena polimerica ed eventualmente la formazione di legami incrociati tra le catene polimeriche. Infine nella fase di terminazione si ha l’eliminazione dei centri attivi tramite ricombinazione, con accoppiamento di due catene propaganti, oppure per disproporzionamento, se una catena propagante strappa un atomo di idrogeno da un’altra catena propagante con formazione di un doppio legame in una delle due catene polimeriche stabilizzate [74]. Durante il processo può verificarsi anche il trasferimento di catena con trasferimento del centro reattivo ad un’altra molecola piccola (monomero, iniziatore) o ad una molecola di polimero [75].

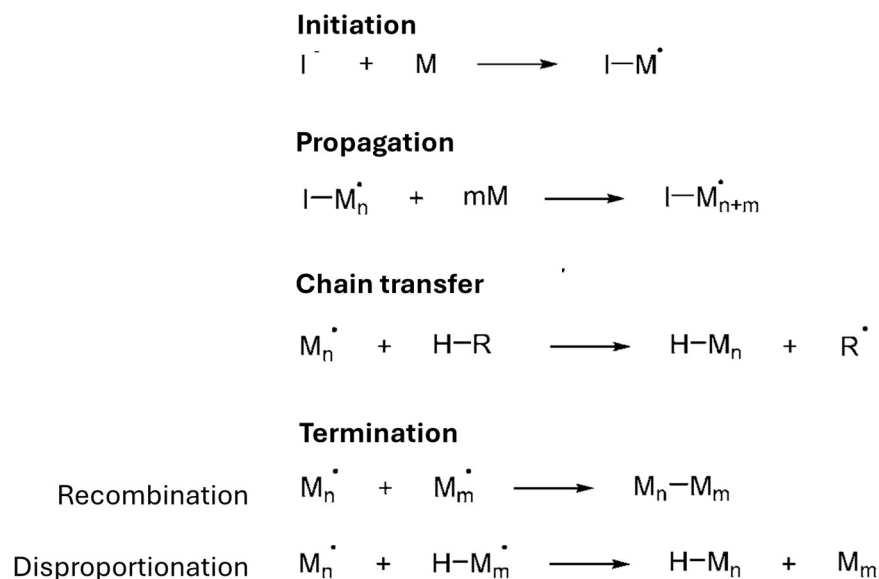


Figura 3. Rappresentazione del meccanismo di reazione della polimerizzazione radicalica, che prevede una fase di inizio con addizione dei radicali liberi generati alla molecola di monomero, seguita dalla propagazione della reazione con addizione progressiva dei monomeri al centro radicalico e poi dalla terminazione del processo con eliminazione dei centri attivi per ricombinazione o per disproporzionamento [74].

L'assorbimento della radiazione luminosa fa sì che il fotoiniziatore subisca il passaggio dallo stato fondamentale allo stato eccitato di singoletto, se lo spin elettronico dell'elettrone eccitato non viene modificato, o di tripletto, se si verifica una inversione dello spin elettronico (Figura 4).

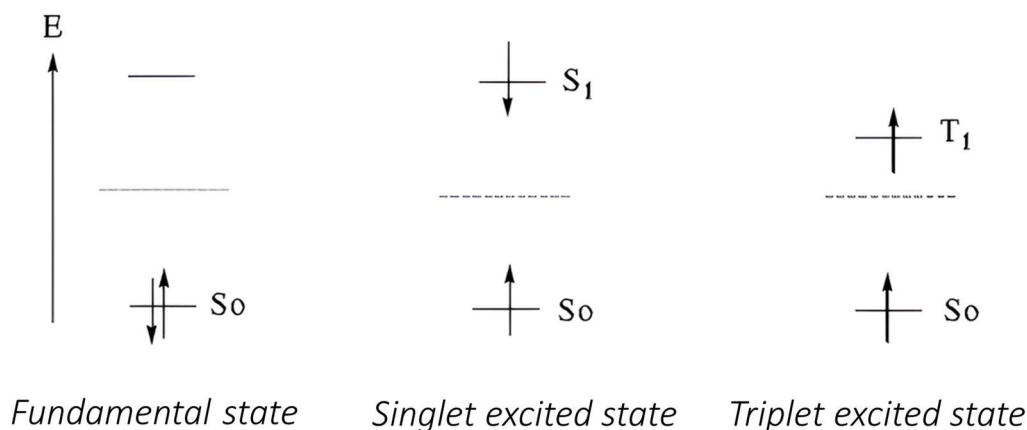


Figura 4. Rappresentazione del meccanismo di promozione di un elettrone dallo stato fondamentale allo stato eccitato di singoletto, se non avviene inversione dello spin elettronico, e di tripletto, se si verifica l'inversione dello spin elettronico.

I fotoiniziatori radicalici si distinguono in fotoiniziatori di tipo I, che mostrano una scissione omolitica del legame con produzione di due radicali liberi tipicamente dallo stato eccitato di singoletto, e fotoiniziatori di tipo II, che generano radicali liberi per estrazione di idrogeno intramolecolare o da un co-iniziatore solitamente dallo stato eccitato di tripletto [74].

In questo lavoro di tesi verranno utilizzati come fotoiniziatori l'Irgacure 2959 ed il LAP. L'Irgacure 2959 (2-idrossi-4'-(2-idrossietossi)-2-metilpropiofenone) è un tipico fotoiniziatore di tipo I e mostra massimo assorbimento nell'UV a 276 nm ed una limitata solubilità in acqua (<2% p/v) [75]. Nonostante ciò, è riportato che tipicamente questa concentrazione è sufficiente per avviare la reazione di polimerizzazione [76]. Il LAP (lithium phenyl-2,4,6-trimethylbenzoylphosphine) è anch'esso un fotoiniziatore di tipo I, che presenta un'elevata solubilità in acqua (<8,5% p/v) ed un assorbimento massimo a 365 nm [77]. Mostra inoltre un coefficiente di estinzione molare più elevato a 365 nm ($218 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) rispetto a Irgacure 2959 ($4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), pertanto, a questa lunghezza d'onda, il LAP assorbe una maggiore quantità di luce, il che porta ad una maggiore velocità di polimerizzazione [76].

In Figura 5 sono riportati il meccanismo di scissione in radicali dei fotoiniziatori Irgacure 2959 e LAP e gli spettri di assorbimento nell'UV-visibile dei fotoiniziatori e dei prodotti di scissione.

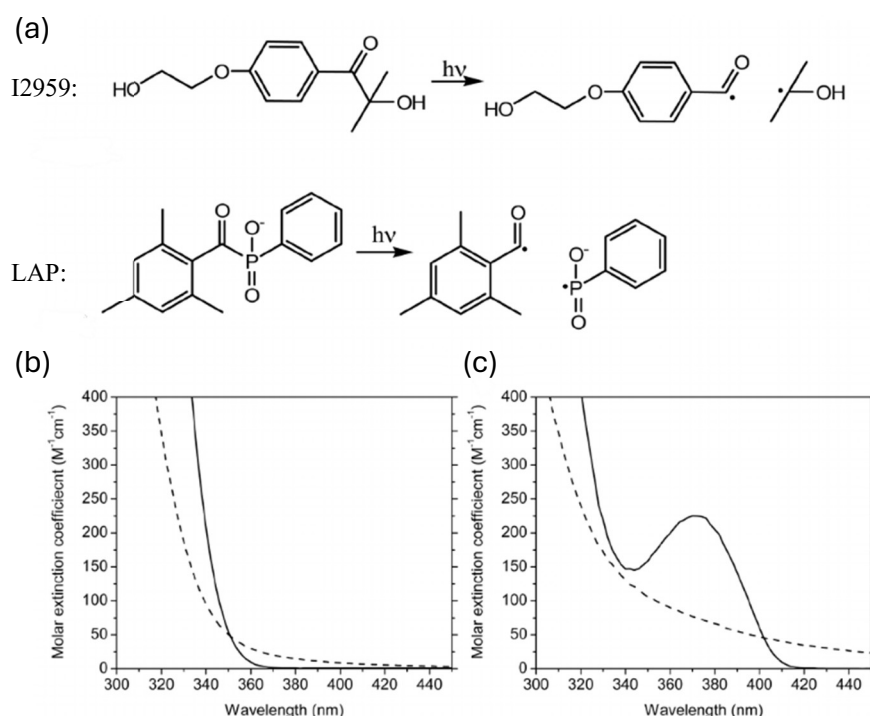


Figura 5. Scissione del fotoiniziatore (a) Irgacure (o I2959) e LAP in radicali dopo l'assorbimento dei fotoni. Spettri di assorbimento UV-visibile (b) dell'I2959 (linea continua) e dei relativi prodotti di scissione (linea tratteggiata) e (c) del LAP (linea continua) e dei corrispondenti prodotti di scissione (linea tratteggiata) [78].

Per quanto riguarda la componente fotosensibile della formulazione reattiva, nel caso della fotopolimerizzazione radicalica degli idrogeli, è costituita da poliacrilati e polimetacrilati. È riportato che i poliacrilati sono generalmente morbidi e gommosi e presentano bassa resistenza a trazione ed elevato allungamento; al contrario i polimetacrilati sono più rigidi e presentano una maggiore resistenza a trazione ed un minore allungamento, a causa del maggiore ingombro sterico del gruppo metilico, che limita la mobilità rotazionale della catena polimerica (Figura 6) [79].

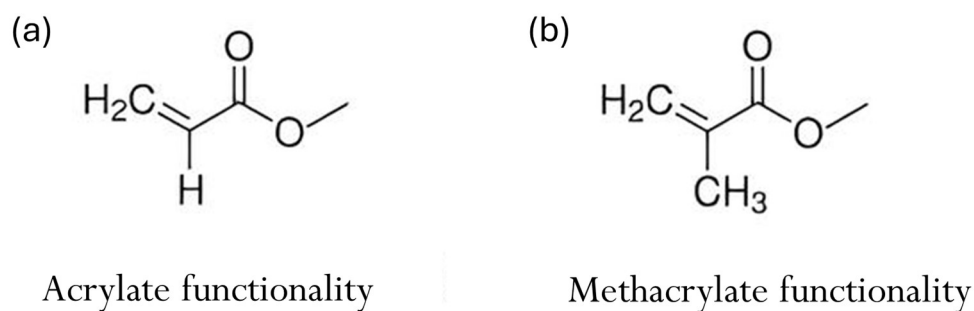


Figura 6. Struttura dei gruppi funzionali (a) acrilati e (b) metacrilati [79].

Tipicamente vengono utilizzati polisaccaridi naturali modificati, come il chitosano (CH) metacrilato, oppure polimeri sintetici modificati, come il polietilenglicole (PEG) acrilato [80].

Il chitosano metacrilato (MCH) è un derivato del polimero naturale chitosano. Questo polimero infatti presenta lungo la catena dei gruppi funzionali amminici ed idrossilici, che possono essere modificati chimicamente mediante il processo di metacrilazione (Figura 7a), durante il quale si fa reagire il chitosano con l'anidride metacrilica, al fine di aggiungere alla struttura gruppi funzionali metacrilici e rendere il chitosano fotoreticolabile (Figura 7b) e solubile in acqua [51]. Il materiale così ottenuto è chiamato chitosano metacrilato (MCH).

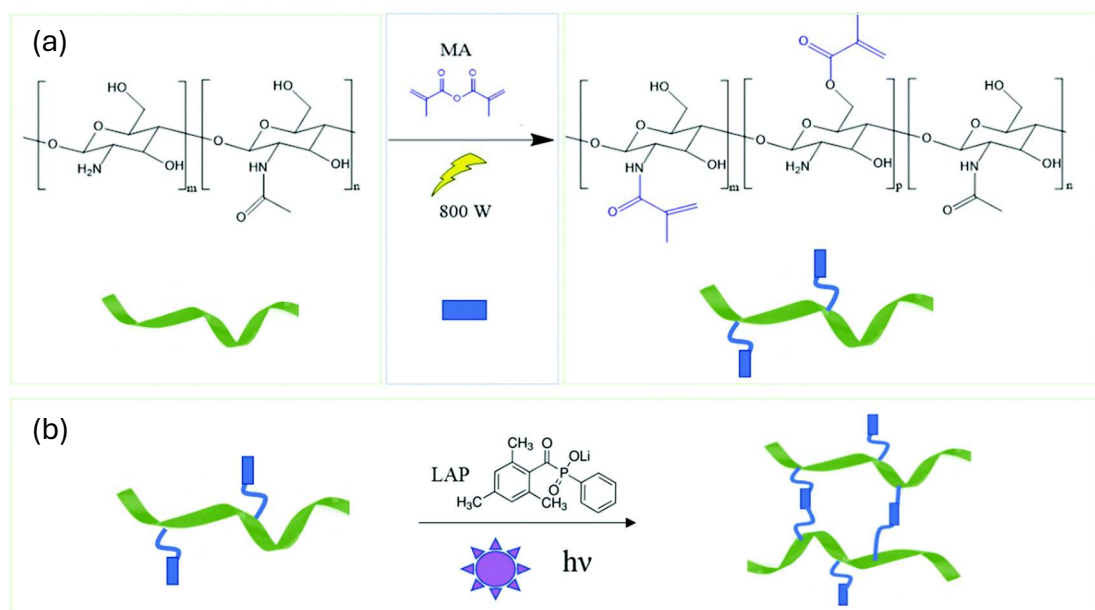


Figura 7. Rappresentazione della reazione di metacrilazione del chitosano (a) per produrre il chitosano metacrilato e della fotoreticolazione del chitosano metacrilato (b), utilizzando come fotoiniziatore il LAP [81].

Gli idrogeli a base di MCH risultano essere biocompatibili ed antibatterici, possono contenere elevati quantitativi d'acqua e sono caratterizzati da proprietà meccaniche regolabili in funzione dei parametri di processo di produzione [10, 51]. Inoltre, è stato riportato che ricorrendo alla sintesi organica assistita da microonde (MAOS) per far avvenire il processo di metacrilazione, vengono mantenute la proprietà di

biodegradabilità, non tossicità e bioadesività caratteristiche degli idrogeli di chitosano [81].

Il polietilene glicole diacrilato (PEGDA) è un polimero sintetico, ottenuto dalla funzionalizzazione del polietilenglicole (PEG) con gruppi acrilati (Figura 8) [82].

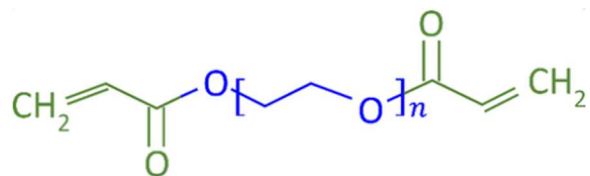


Figura 8. Struttura del PEGDA con una catena di PEG (in blu) e due gruppi terminali acrilici (in verde) [83].

Analogamente a quanto è stato osservato per il chitosano metacrilato, il PEGDA può essere dissolto in acqua ed è fotoreticolabile (Figura 9) [83].

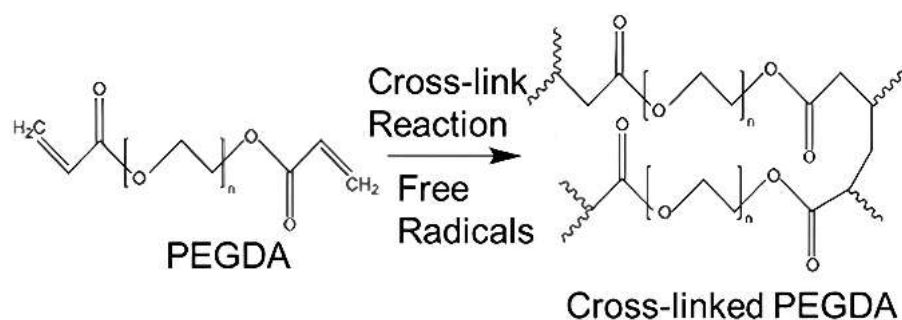


Figura 9. Rappresentazione del meccanismo di fotoreticolazione del PEGDA [82].

È inoltre riportato che gli idrogel in PEGDA sono biocompatibili e non tossici [82].

Il PEGDA, puro o combinato con il MCH, è stato utilizzato in questo lavoro di Tesi come costituente della rete polimerica tridimensionale dell'idrogel, reticolato covalentemente mediante fotopolimerizzazione radicalica. La presenza del MCH rende il materiale più sostenibile, essendo un polimero bio-based, e migliora la flessibilità e la resistenza meccanica dell'idrogel [10].

1.1.3.1 Stampa 3D basata sulla fotopolimerizzazione in vasca

La stampa 3D è una tecnologia di produzione additiva di interesse per la possibilità di ottenere componenti personalizzate e complesse, con una riduzione sostanziosa degli scarti. Il processo prevede la realizzazione di un oggetto tramite la deposizione stratificata del materiale, a partire da un modello 3D del componente realizzato con un software CAD (Computer-Aided Design): il modello 3D viene esportato come file STL, un formato leggibile da software specializzati nel sezionamento dell'oggetto in una serie di strati bidimensionali con spessore definito; dopodiché, il software genera un codice (es. G-code) leggibile dalla stampante e contenente le istruzioni necessarie per la realizzazione dell'oggetto strato per strato [84].

I possibili impieghi di questa tecnologia sono molteplici e riguardano ambiti di applicazione come i dispositivi biomedici, l'elettronica flessibile e la robotica morbida [85].

Ad oggi, sono disponibili diverse tecniche di stampa 3D, tra cui le tecnologie di estrusione, le tecnologie a letto di polvere e le tecnologie che si basano sulla fotopolimerizzazione in vasca [86].

Tra queste, le tecnologie basate sulla fotopolimerizzazione in vasca si distinguono per l'accuratezza dimensionale degli oggetti realizzati e l'elevata risoluzione di particolari di dimensioni ridotte [87, 88]. Durante questa tipologia di processo è prevista la polimerizzazione di una resina fotopolimerizzabile contenuta in una vasca a seguito dell'esposizione ad una sorgente luminosa [84]. Esistono tre principali varianti del processo di fotopolimerizzazione in vasca, ovvero la SLA (Stereolithography), la DLP (Digital Light Processing) e la CLIP (Continuous Light Interface Production) [86].

1.1.3.1.1 Tecnologia DLP (Digital Light Processing)

La DLP è una tecnica di stampa 3D basata sulla fotopolimerizzazione che sfrutta una luce di proiezione per polimerizzare l'intera sezione trasversale di ciascuno strato, con una riduzione dei tempi di stampa rispetto alla scansione puntiforme tipica della SLA [86].

L'apparecchiatura di una stampante DLP presenta una sorgente luminosa, un proiettore di luce, una piattaforma di costruzione che si muove lungo l'asse Z ed una vasca con il fondo trasparente contenente la resina liquida (Figura 10) [85]. Il componente distintivo è rappresentato dal proiettore digitale, dotato di un dispositivo a microspecchi digitali (DMD). I singoli specchi, tipicamente dell'ordine di alcuni μm per lato, possono essere ruotati di $\pm 10\text{--}12^\circ$ riflettendo o deviando la luce in modo da generare i pixel dell'immagine [87].

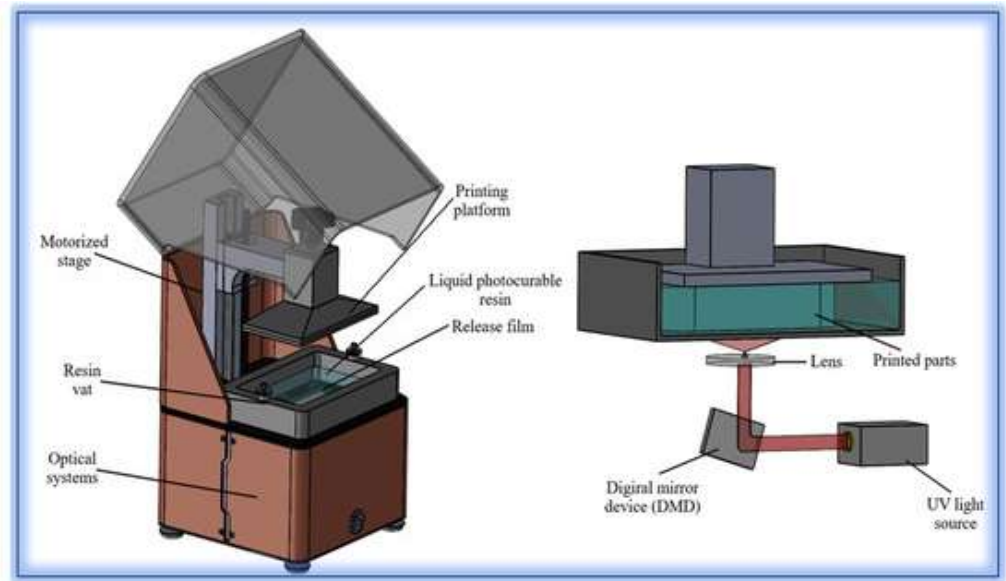


Figura 10. Apparecchiatura della stampante DLP e rappresentazione del principio di funzionamento [88].

La modalità di funzionamento più comune prevede il movimento della piattaforma di costruzione dall'alto con immersione nella resina e la proiezione dal basso della luce attraverso il fondo trasparente del serbatoio, in modo da far avvenire la solidificazione dello strato sul fondo della vasca [86]. Durante il processo la piattaforma si muove sull'asse Z man mano che vengono costruiti gli strati, affinché ci sia sempre della resina liquida tra il fondo della vasca e gli strati solidificati [87].

La stampa DLP è una tecnologia di interesse per l'elevata velocità di stampa, che può arrivare a 1000 mm min^{-1} , l'elevata risoluzione, che ha raggiunto il μm , e il basso costo [85]. Inoltre, offre la possibilità di realizzare componenti complessi e dimensionalmente accurati, che possono ampliare notevolmente l'applicazione degli idrogeli o dei loro ibridi in vari settori, come il biomedicale e l'elettronica morbida [85]. In particolare, questa tecnologia è adatta allo sviluppo di materiali funzionali, in quanto, operando con una formulazione liquida, è possibile progettare l'aggiunta di opportuni nano-riempitivi che portino ad un miglioramento della resistenza meccanica e della conducibilità elettrica dei componenti stampati [89].

1.1.4 Idrogeli ibridi

Il termine idrogeli ibridi si riferisce alla combinazione di diversi polimeri e/o di nanoparticelle nella rete tridimensionale piuttosto che all'incorporazione di componenti con caratteristiche chimiche, funzionali e morfologiche distinte come proteine biologicamente attive, peptidi e nano o microstrutture [90]. Gli idrogeli ibridi così ottenuti presentano proprietà fisico-chimiche e biologiche migliorate [91].

L'integrazione di questi elementi costitutivi può avvenire mediante interazioni deboli tra i componenti (ibridi di classe I), come legami a idrogeno, interazioni elettrostatiche e forze di Van der Waals, oppure può basarsi su interazioni forti (ibridi di classe II) come i legami covalenti [92].

È stato osservato che l'introduzione di nanostrutture nella rete degli idrogeli dà origine a strutture ibride non omogenee. All'interfaccia tra matrice polimerica e nanostruttura si genera uno stress di disallineamento meccanico in risposta ad uno stimolo anche contenuto. Tale stress determina un cambiamento di forma o volume dell'idrogel, consentendo di rilevare la deformazione indotta dallo stimolo in termini di segnali misurabili. Inoltre, le nanostrutture contribuiscono anche a rafforzare le proprietà meccaniche della rete polimerica, rendendo gli idrogeli ibridi particolarmente adatti per applicazioni nel campo della sensoristica [7].

Parallelamente, l'impiego di polimeri conduttivi negli idrogeli destinati alla rilevazione di deformazioni offre vantaggi specifici, in quanto tali polimeri possono trasportare ioni disciolti nel solvente, garantendo una buona conducibilità elettrica con resistenze contenute degli idrogeli, ed inoltre, a differenza delle nanostrutture rigide, le loro catene sono flessibili e altamente compatibili con altre macromolecole presenti nella rete idrogel, favorendo così una notevole capacità di estensione e deformazione, caratteristiche richieste nel campo della sensoristica flessibile. In tale ambito si distinguono cinque famiglie di idrogeli più comunemente utilizzati (Figura 11): idrogeli incorporanti nanoparticelle, idrogeli contenenti polimeri conduttivi ed idrogeli che includono polielettroliti, sali inorganici o biomolecole [7].

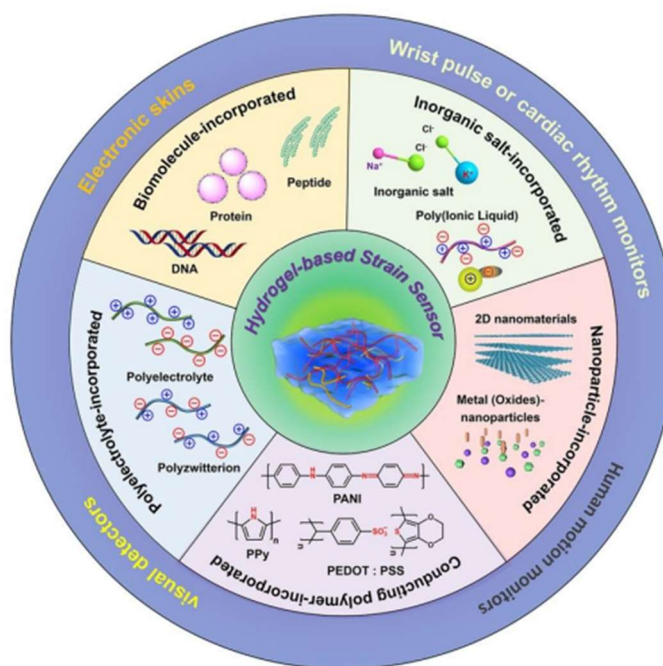


Figura 11. Panoramica delle cinque famiglie di sensori di deformazione a base di idrogel [7].

1.2 Materiali 2D

I materiali bidimensionali (2D) sono una famiglia di nanomateriali cristallini caratterizzati da uno spessore di pochi strati atomici [93] e da proprietà fisiche e chimiche che differiscono da quelle del materiale bulk [94]. Questi materiali sono infatti caratterizzati da un elevato rapporto tra area superficiale e volume, che massimizza l'influenza degli atomi in superficie sulle proprietà del materiale, da un gap energetico ampliato rispetto al corrispondente materiale 3D e da proprietà meccaniche migliorate. Inoltre, a causa dello spessore nanometrico, presentano il fenomeno del confinamento quantistico degli elettroni, che fa sì che gli elettroni interagiscano con la luce in modo differente rispetto al materiale bulk [95]. I metodi di fabbricazione dei materiali 2D si distinguono in approccio *top-down*, come l'esfoliazione meccanica, l'ablazione laser e la nanolitografia, e approcci *bottom-up*, che comprendono i metodi idrotermali, i metodi sol-gel e la filatura [93, 95]. Oltre al grafene, questa classe di materiali include i dicalcogenuri dei metalli di transizione (TMD) e carburi e nitruri metallici (MXeni) come i materiali più esplorati nell'ambito della ricerca [94, 96]. Tra questi, i TMD sono dei materiali 2D stratificati che hanno ricevuto una notevole attenzione, grazie alla presenza di deboli forze di Van der Waals tra gli strati cristallini sovrapposti, che consentono una facile esfoliazione del materiale, ed alla possibilità di ingegnerizzare il band gap passando dal materiale bulk al monostrato [97, 98]. La famiglia dei dicalcogenuri dei metalli di transizione, con formula chimica MX_2 , dove M indica l'elemento del metallo di transizione, mentre X indica S, Se o Te, include ad esempio il disolfuro di molibdeno (MoS_2), il diseleniuro di molibdeno ($MoSe_2$), il disolfuro di tungsteno (WS_2) ed il diseleniuro di tungsteno (WSe_2) [98].

1.2.1 Disolfuro di molibdeno (MoS_2)

Il disolfuro di molibdeno (MoS_2), in particolare, è un materiale 2D che trova applicazione in diversi ambiti come l'accumulo di energia, la produzione di idrogeno e la degradazione di contaminanti [99].

In questo lavoro di Tesi si è proceduto sintetizzando il 2D MoS_2 mediante un approccio bottom-up di sintesi idrotermale. Questo processo parte da opportuni precursori in soluzione acquosa e, mediante reazioni che avvengono a temperatura e pressione moderate all'interno di autoclavi, consente di produrre materiali 2D cristallini. Tipicamente come precursori si impiegano fonti di molibdeno sicure, come Na_2MoO_4 o $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, mentre come fonte di zolfo si usa ad esempio tiourea o L-cisteina, considerata un'alternativa green [100].

Durante la sintesi idrotermale del MoS_2 può essere osservato un fenomeno di autoassemblaggio dei nanosheets 2D prodotti con la formazione di nanoflowers a causa della tendenza a ridurre l'energia superficiale del materiale e dell'azione delle forze di Van der Waals presenti tra gli strati [9].

1.2.1.1 Proprietà chimiche, fisiche e strutturali

Il MoS_2 prevede una disposizione degli atomi di Mo e S tale per cui, in un singolo strato, un piano di atomi di molibdeno risulta racchiuso tra due piani di atomi di zolfo con 6 atomi di S che circondano un atomo di Mo.

Esistono per questo materiale due possibili strutture cristalline, che si distinguono per il differente impilamento degli strati. La struttura prismatica trigonale (Figura 12) presenta una simmetria AbA , dove A rappresenta il piano

del Mo e b il piano del S, per cui gli atomi di zolfo di diversi piani atomici sono perpendicolarmente coincidenti [99].

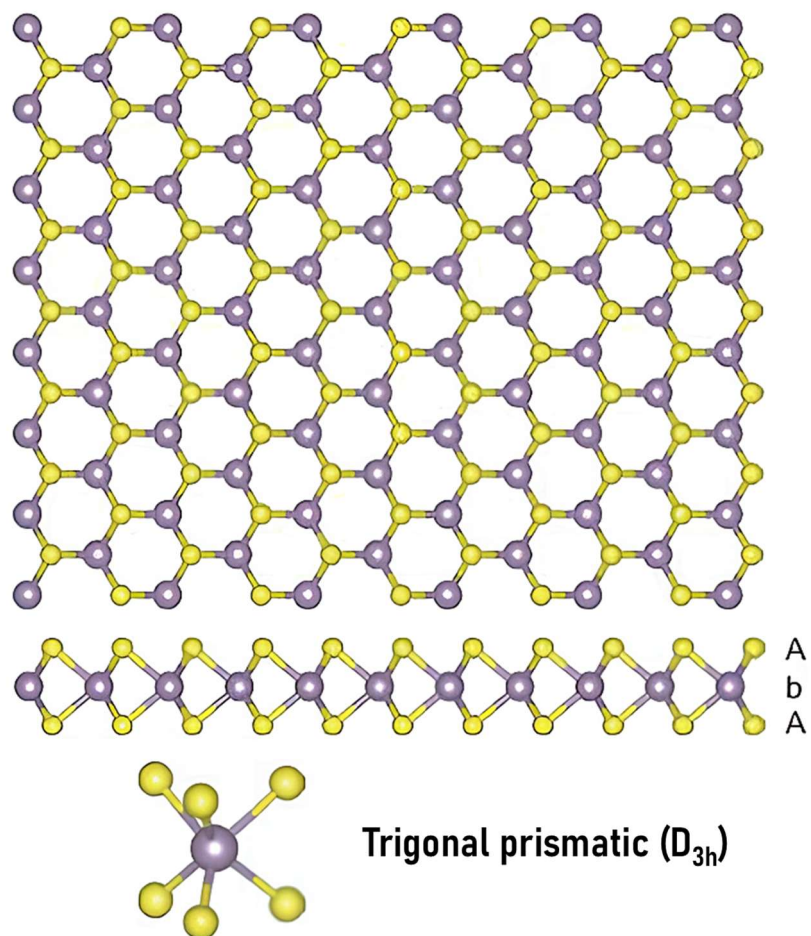


Figura 12. Vista in sezione di un TMD monostrato con coordinazione trigonale prismatica. L'etichetta AbA rappresenta la sequenza di impilamento, dove le lettere maiuscole e minuscole rappresentano rispettivamente i calcogeni (in giallo) ed i metallici (in viola) [101].

Invece la struttura ottaedrica (Figura 13) è definita da una simmetria AbC con uno slittamento del secondo piano dei calcogeni [99].

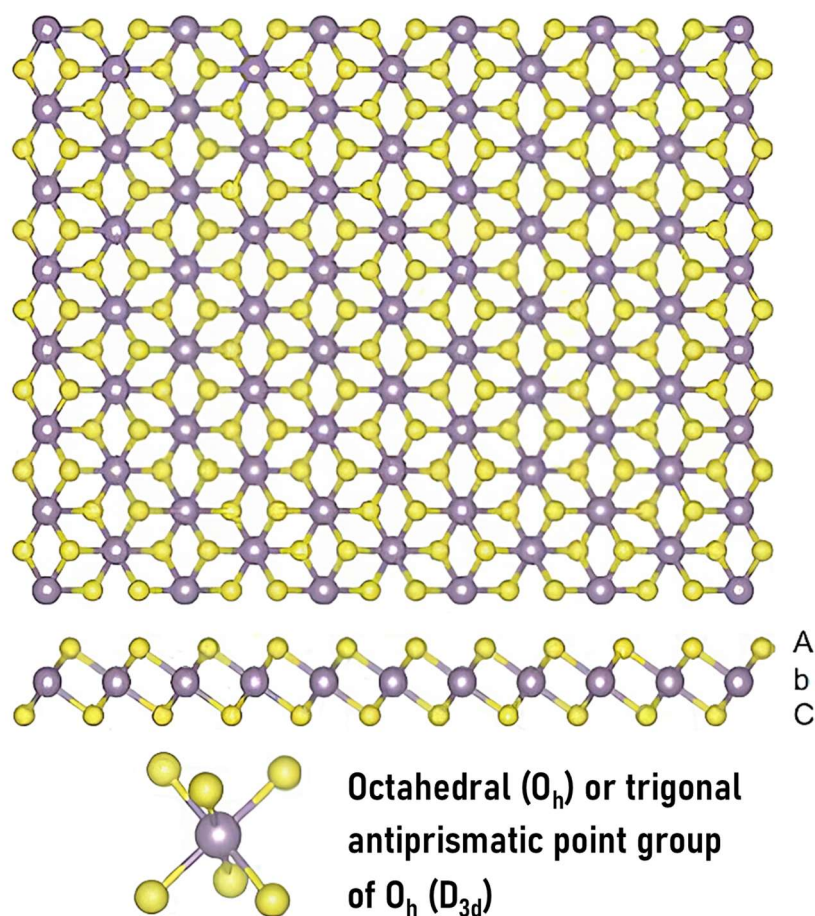


Figura 13. Vista in sezione di un TMD monostrato con coordinazione ottaedrica. L'etichetta AbC rappresenta la sequenza di impilamento, dove le lettere maiuscole e minuscole rappresentano rispettivamente i calcogeni (in giallo) ed i metallici (in viola) [101].

I possibili arrangiamenti degli atomi nella struttura determinano tre tipologie diverse di polimorfismi (Figura 14), ovvero la fase 2H, che presenta due strati per unità di ripetizione orientati in simmetria esagonale con coordinazione trigonale prismatica e corrisponde alla fase termodinamicamente stabile del MoS_2 , la fase 3R, con tre strati per unità di ripetizione in simmetria romboedrica con coordinazione trigonale prismatica, e la fase 1T, che mostra uno strato per unità di ripetizione e simmetria tetragonale con coordinazione ottaedrica [102]. È riportato che un singolo foglio bidimensionale di 2H- MoS_2 presenta uno spessore di 6,50 Å e che la cella elementare a nido d'ape esagonale è caratterizzata da un parametro di cella di 3,16 Å con una separazione verticale tra gli strati di zolfo di 3,17 Å ed una lunghezza del legame covalente Mo-S di 2,41 Å [102, 103].

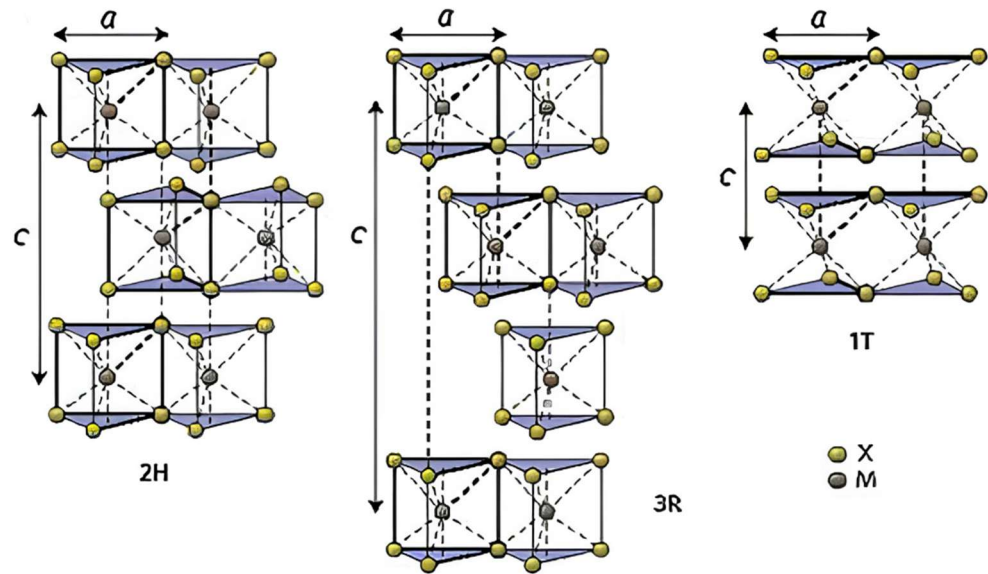


Figura 14. Rappresentazione dei polimorfismi strutturali del MoS₂: 2H (simmetria esagonale, due strati per unità di ripetizione e coordinazione trigonale prismatica), 3R (simmetria romboedrica, tre strati per unità di ripetizione, coordinazione trigonale prismatica) e 1T (simmetria tetragonale, uno strato per unità di ripetizione, coordinazione ottaedrica) [102].

La struttura elettronica del MoS₂ bulk nella fase 2H (2H-MoS₂) mostra un band gap indiretto di 1,2 eV tra il punto massimo della banda di valenza (VB) Γ ed il punto minimo della banda di conduzione che si trova tra i punti Γ e K (Figura 15). Al diminuire del numero di strati si osserva un aumento del band gap indiretto, che nel caso del 2H-MoS₂ monostrato supera il band gap diretto posto nel punto K. Il passaggio da materiale bulk a monostrato mostra quindi una transizione da band gap indiretto a band gap diretto ed un aumento del band gap fino a 1,9 eV [102]. Inoltre, una diminuzione del numero di strati corrisponde anche ad un aumento della fotoluminescenza [99].

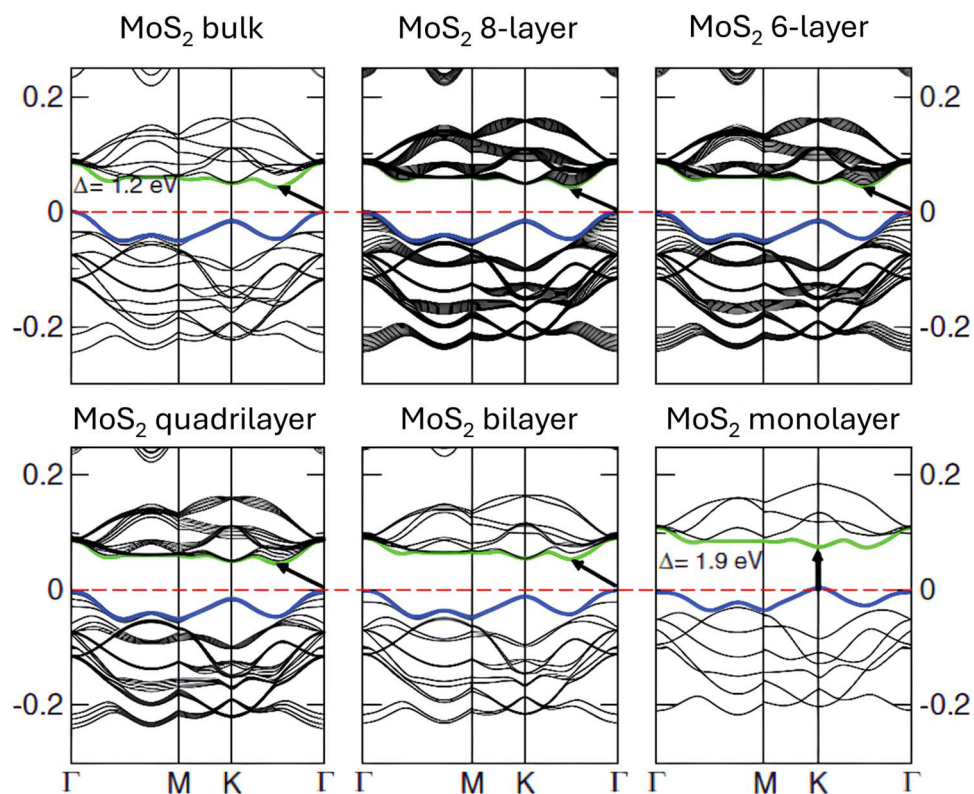


Figura 15. Struttura a bande del MoS₂ bulk e di diversi strati di MoS₂ [104].

La fase 2H quindi mostra proprietà di un materiale semiconduttore (Figura 16), mentre nel caso della fase 1T (1T-MoS₂) è stato osservato un comportamento metallico del monostrato ed una maggiore conduttività elettrica, grazie alla presenza di più siti attivi esposti [99].

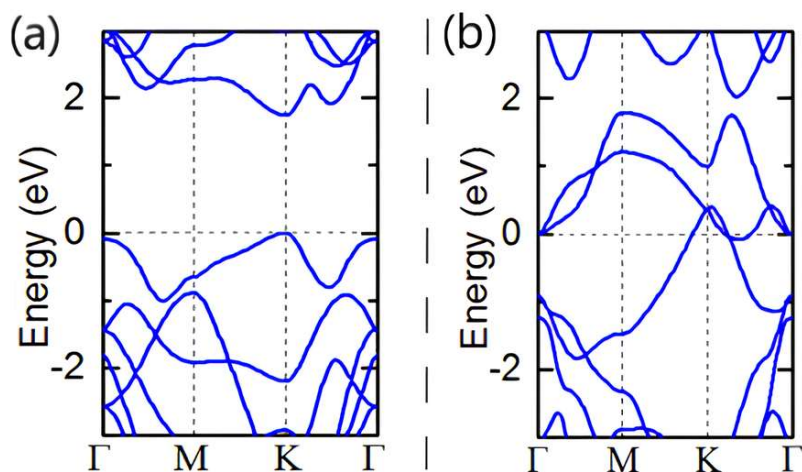


Figura 16. Struttura a bande del (a) 2H-MoS₂ e del (b) 1T-MoS₂ [105].

Tuttavia, la fase 1T è termodinamicamente instabile e con il tempo o il calore può evolvere nella fase 2H. A tal proposito, è stato dimostrato che la

funzionalizzazione covalente della fase 1T rallenta la transizione di fase a temperatura ambiente [106]. I possibili siti di reazione per la funzionalizzazione includono il bordo del materiale, caratterizzato da legami pendenti che possono fungere da siti attivi, i difetti di vacanza, i difetti di bordi di grano ed il piano basale, che nel caso della fase 1T del MoS₂ risulta reattivo [107, 108].

L'aggiunta radicalica dei sali di diazonio al materiale MoS₂ 2D è uno dei metodi di funzionalizzazione del piano basale più diffuso [107]: il sale di diazonio si trasforma in una radicale arilico con rilascio di una molecola di N₂, ad esempio mediante riduzione chimica, usando KI (Figura 17), ferrocene o cobaltocene; dopodiché il radicale forma un legame C–S covalente con il piano basale [108, 109]. Nella Figura 17 è rappresentato il meccanismo di funzionalizzazione del MoS₂ con sale di diazonio usando KI.

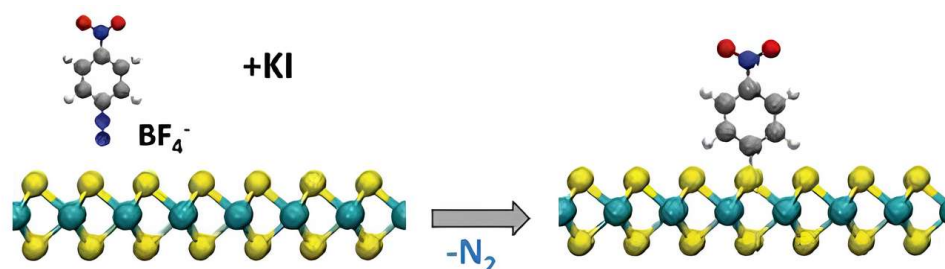


Figura 17. Rappresentazione del meccanismo di funzionalizzazione covalente del MoS₂ con sali di diazonio mediante riduzione chimica [108].

Infine, in letteratura è riportato che la maggior parte dei sali di diazonio è termicamente instabile, poiché a temperature superiori a 5 °C in soluzione acquosa si verifica la decomposizione del sale e la formazione di azoto gassoso; questo processo può essere accelerato in presenza di agitazione, in quanto i sali di diazonio risultano sensibili alle sollecitazioni meccaniche [110]. Queste considerazioni saranno poi utili per procedere con la funzionalizzazione del MoS₂ 2D sintetizzato, sfruttando l'instabilità del sale di diazonio a temperatura ambiente in presenza di agitazione magnetica. Complessivamente, la funzionalizzazione del MoS₂ 2D passiva la superficie del materiale introducendo uno strato organico, che migliora la compatibilità tra il nanomateriale e la rete polimerica dell'idrogel in cui verrà inglobato [6].

1.3 Idrogeli ibridi con MoS₂ 2D

L'incorporazione dei nanosheets di MoS₂ [9], prodotti mediante sintesi idrotermale, all'interno della rete polimerica degli idrogeli porta alla formazione di idrogeli ibridi con migliori proprietà meccaniche, garantendo il mantenimento di caratteristiche desiderabili come la flessibilità, la morbidezza e la biocompatibilità. Inoltre, la presenza del MoS₂ 2D conferisce al materiale proprietà peculiari, come una buona conducibilità elettrica [6].

Grazie a queste caratteristiche, gli idrogeli con MoS₂ trovano applicazione in diversi ambiti, come la sensoristica flessibile ed indossabile, in quanto la presenza del MoS₂ aumenta la capacità di rilevare deformazioni e segnali vitali [6, 111], nella guarigione delle ferite, sfruttando la biocompatibilità e la risposta fototermica del MoS₂ per sviluppare sistemi antibatterici [112], e nel campo dell'energia come elettrodi flessibili per supercapacitori e batterie [9].

I metodi principali per incorporare il MoS₂ 2D all'interno della matrice di un idrogel si distinguono in approccio *ex-situ*, che tipicamente prevede la dispersione del materiale 2D pre-sintetizzato nella soluzione di monomero prima della fotopolimerizzazione [113, 114], ed approccio *in-situ*, basato sulla formazione del MoS₂ 2D direttamente all'interno della matrice a partire da opportuni precursori [9]. L'*incorporazione reattiva*, in particolare, si verifica se si ricorre ad una modifica superficiale del materiale bidimensionale, consentendone l'incorporazione nell'idrogel mediante legami covalenti [115].

In questo lavoro di tesi, la pre-funzionalizzazione covalente con sali di diazonio del 1T-MoS₂, ottenuto mediante sintesi idrotermale, garantisce una corretta incorporazione *ex-situ* del MoS₂ all'interno della rete tridimensionale dell'idrogel mediante la formazione di legami covalenti con la componente polimerica.

1.3.1 Incorporazione di polimeri conduttivi

I polimeri conduttivi (CP) sono una classe di materiali organici caratterizzati dalla capacità di condurre corrente elettrica, grazie alla presenza di catene coniugate π (alternanza di legami covalenti singoli e doppi), che permettono la delocalizzazione degli elettroni lungo la struttura polimerica [7].

L'importanza dei polimeri conduttivi risiede nella loro combinazione unica di proprietà, quali processabilità tipica dei polimeri, flessibilità e conducibilità elettrica modulabile.

Questa classe di polimeri comprende tra i più utilizzati il polipirrolo (PPy) e la polianilina (PANI) [7]. Il polipirrolo (PPy) è un polimero eterociclico derivato dal pirrolo, che presenta buona stabilità chimica e biocompatibilità e può raggiungere conduttività fino a 10³ S/cm. La polianilina (PANI) invece è un polimero aromatico coniugato costituito da unità benzeniche e legami imminici. Per questo polimero sono possibili diversi stati di ossidazione (Figura 18): una base di pernigranilina completamente ossidata, una base di emeraldina semiossidata e una base di leucoemeraldina completamente ridotta. Tra queste, la forma smeraldina verde del PANI, a seguito del drogaggio acido (tipicamente si utilizza HCl o derivati dell'acido solfonico [116]) con formazione del corrispondente sale, mostra proprietà elettroconduttive interessanti, con valori di conduttività elettrica fino a 10² S/cm, biocompatibilità e maggiore stabilità [11, 12, 117, 118].

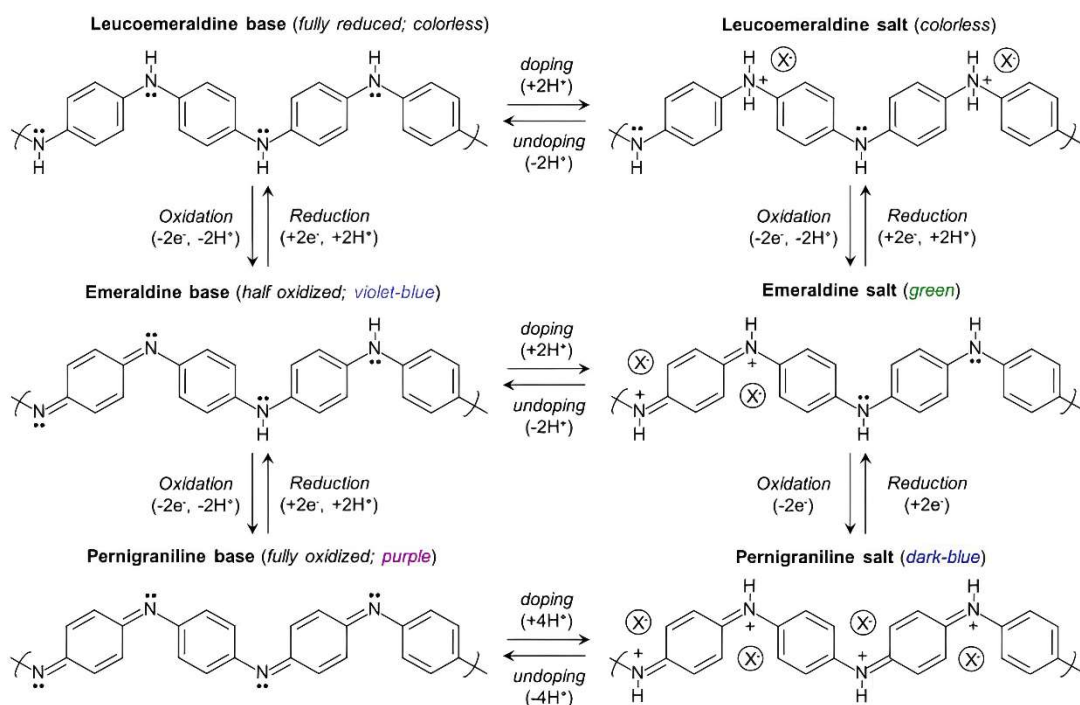


Figura 18. Stati di ossidazione e drogaggio delle varie forme di polianilina [118].

In questo lavoro, è stato sintetizzato un semi-IPN attraverso l'incorporazione *in-situ* di catene di polianilina (PANI) nella rete dell'idrogel. Questo polimero fornisce all'idrogel conduttività elettrica, aumentando la resistenza e la stabilità meccanica del materiale grazie alla formazione dell'architettura ibrida [31].

La polimerizzazione *in situ* del polimero conduttivo all'interno della matrice polimerica dell'idrogel è da preferire rispetto a metodi che prevedono l'aggiunta di particelle conduttive oppure di monomeri polimerici conduttivi all'interno della formulazione fotopolimerizzabile, in quanto è riportato che la presenza del polimero conduttivo può ridurre il grado di reticolazione della rete tridimensionale dell'idrogel e può rendere la miscela opaca alla luce UV [6, 119].

Complessivamente, l'integrazione della fase 1T del MoS₂ nel reticolo polimerico dell'idrogel e la successiva incorporazione del PANI garantisce una elevata flessibilità, elevata conducibilità elettrica e potenziale biocompatibilità dell'idrogel [4, 8]. Questa combinazione di proprietà si presta dunque ad applicazioni nel campo della sensoristica.

1.3.1.1 Applicazione come sensori piezoresistivi

Nel caso degli idrogeli ibridi contenenti MoS₂ e PANI, la rete reticolata dell'idrogel conferisce flessibilità e morbidezza, la rete semi-IPN conduttiva rafforza meccanicamente la struttura e forma percorsi elettronici continui in corrispondenza della rete polimerica, mentre il MoS₂ 2D rinforza la struttura e migliora la conduttività elettrica del materiale. Questo approccio coniuga quindi le proprietà meccaniche e funzionali richieste per la realizzazione di sensori di deformazione flessibili [3].

I sensori così ottenuti presentano un comportamento piezoresistivo, in quanto, a seguito dell'applicazione di una deformazione meccanica, mostrano una variazione della resistenza elettrica. Questa modifica è legata ad un fenomeno descritto precedentemente (Capitolo 1, 1.1.4 *Idrogeli ibridi*), in base al quale una deformazione del materiale riduce la distanza tra le nanostrutture incorporate nell'idrogel con passaggio da contatti superficie-spigolo a contatti estesi superficie-superficie (Figura 19). Di conseguenza, la deformazione induce una riduzione della resistenza dell'idrogel ed un miglioramento della sua sensibilità di rilevamento [7].

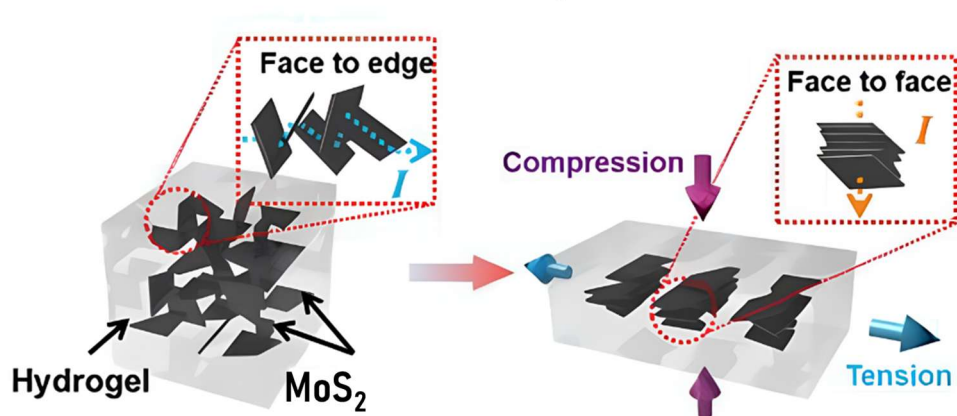


Figura 19. Raffigurazione del passaggio da contatti superficie-spigolo a contatti estesi superficie-superficie tra i nanosheets di MoS₂ incorporati nell'idrogel, indotto dalla deformazione del materiale. L'immagine è stata adattata al MoS₂, potendo ipotizzare che il fenomeno avvenga come descritto anche nel caso del materiale 2D di interesse per questo elaborato. Immagine modificata da Zhang *et al.*, 2020 [7].

Dunque dal punto di vista progettuale, per lo sviluppo di sensori piezoresistivi risulta conveniente incorporare MoS₂ 2D funzionalizzato, per favorire legami con la matrice e garantire il comportamento piezoresistivo, e considerare architetture semi-IPN, che consentano la presenza di catene lineari del polimero conduttivo PANI, in modo da garantire l'estensibilità e la flessibilità del sensore, contribuendo al contempo al miglioramento della conducibilità elettrica e delle proprietà meccaniche dell'idrogel ibrido.

2. Materiali e metodi

2.1 Materiali

In questo lavoro di tesi sono stati impiegati i seguenti materiali: il molibdato di sodio ($\geq 98\%$), la L-Cisteina (97%), il 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (98%), il fenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfinato di litio (LAP, $\geq 95\%$), il 2-idrossi-4'-(2-idrossietossi)-2-metilpropiofenone) (Irgacure 2959, 98%), il polietilenglicole diacrilato (PEGDA, $M_n = 700$), il chitosano a basso peso molecolare (CH, $M_w = 50$ kDa, grado di deacetilazione $\geq 75\%$), l'anidride metacrilica (MA, 94%), l'acido acetico (96%), l'acido cloridrico (37%), il persolfato di potassio (KPS, $\geq 99.0\%$), l'anilina (per sintesi, $\geq 99.0\%$) ed il cloruro di calcio anidro ($\geq 93.0\%$) sono stati acquistati da Sigma-Aldrich. L'acqua utilizzata era di grado Milli-Q, mentre l'esano e l'etanolo erano di qualità HPLC.

2.2 Metodi

2.2.1 Sintesi

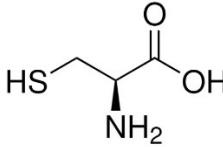
2.2.1.1 Preparazione del materiale 2D MoS₂

Il MoS₂ 2D è stato sintetizzato mediante metodo idrotermale e poi funzionalizzato covalentemente con sali di diazonio.

2.2.1.1.1 Sintesi idrotermale del MoS₂

I precursori utilizzati per la sintesi idrotermale del MoS₂ in fase 1T (1T-MoS₂) e le relative strutture chimiche sono riportate nella Tabella 1.

Tabella 1. Precursori utilizzati per la sintesi idrotermale del 1T-MoS₂ e relativa struttura chimica.

Materiale	Struttura chimica
Molibdato di sodio	Na_2MoO_4
L-cisteina	

La sintesi del MoS₂ in fase 1T è stata realizzata mediante un metodo idrotermale. Innanzitutto, si è iniziato sciogliendo il molibdato di sodio (360 mg, 1,75 mmol) e la L-cisteina (720 mg, 5,94 mmol) in 40 mL di acqua di grado Milli-Q. La miscela ottenuta è stata trasferita in un'autoclave in acciaio inossidabile con camera interna in teflon da 50 mL. Si è quindi proceduto sigillando l'autoclave, che è stata riscaldata in stufa a 180 °C per 24 ore. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, il materiale sintetizzato è stato prima raccolto mediante filtrazione su un filtro Omnipore in PTFE (taglio dei pori 0,2 μm), utilizzando un portafiltro a

membrana sottovuoto, e successivamente lavato prima con acqua e poi con etanolo (5 + 100 mL). Infine, le polveri di 1T-MoS₂ ottenute sono state fatte essiccare sottovuoto. Il materiale essiccato quindi è stato pesato ed è stato misurato un peso totale di sintesi pari a 366 mg. Una rappresentazione schematica degli step eseguiti per la produzione delle polveri di 1T-MoS₂ è mostrata in Figura 20.

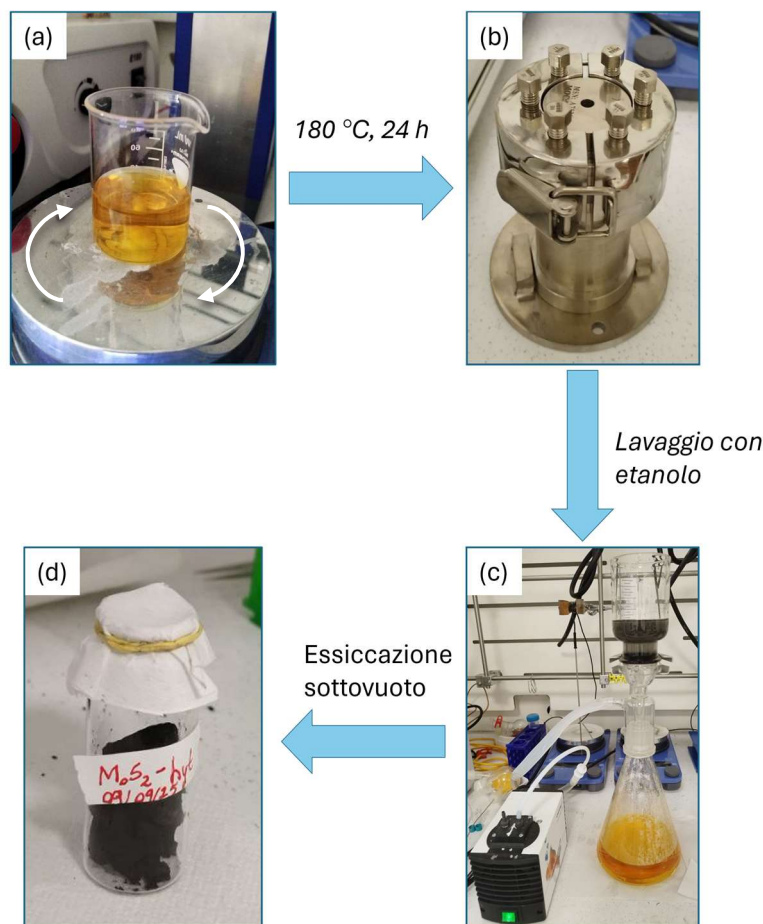


Figura 20. Rappresentazione schematica della produzione delle polveri di 1T-MoS₂ con (a) miscelazione dei precursori (molibdato di sodio e L-cisteina) in acqua di grado Milli-Q; (b) sintesi idrotermale utilizzando un autoclave in acciaio inossidabile; (c) filtraggio della miscela ottenuta e lavaggio delle polveri raccolte con acqua ed etanolo; (d) essiccazione sottovuoto delle polveri di 1T-MoS₂ ricavate mediante sintesi idrotermale.

Poiché i nanosheets di MoS₂ tendono ad agglomerarsi durante la sintesi, le polveri di 1T-MoS₂ sono state disperse in acqua e sottoposte ad un'ora di trattamento utilizzando un sonicatore ad ultrasuoni (1T-MoS₂-tip) con punta Bandelin Sonoplus (Figura 21a) [120] all'56% della potenza per ottenere la rottura degli aggregati e la dispersione dei nanosheets di MoS₂ [121]. La miscela ed il corrispondente contenitore sono stati inseriti in un bagno di acqua ghiacciata e si è proceduto con la sonicazione (Figura 21b).

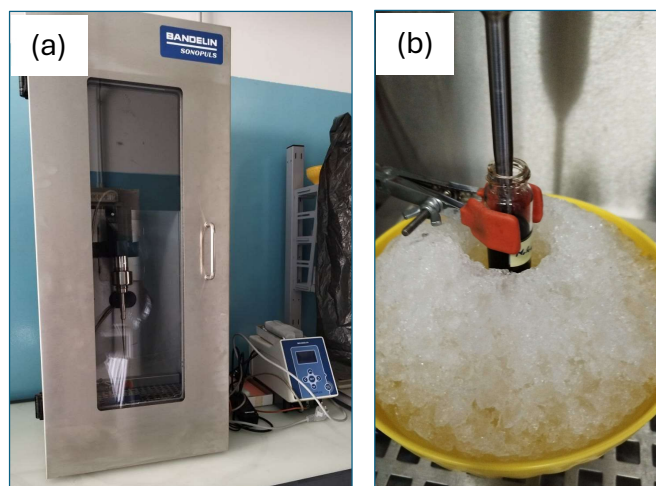


Figura 21. Rappresentazione del trattamento effettuato utilizzando un sonicatore ad ultrasuoni con (a) Omogeneizzatore ad ultrasuoni SONOPULS HD 4050 e (b) dispersione delle polveri di 1T-MoS₂ in acqua mediante una sonda ad ultrasuoni.

2.2.1.1.2 Funzionalizzazione con sali di diazonio

I composti chimici impiegati per la funzionalizzazione del 1T-MoS₂-tip e le relative strutture chimiche sono riportate nella Tabella 2.

Tabella 2. Rappresentazione dei composti chimici impiegati la funzionalizzazione del 1T- MoS₂ e relativa struttura chimica.

Materiale	Struttura chimica
4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate	

Per la funzionalizzazione del MoS₂ 2D con sali di diazonio si è proceduto dissolvendo il 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate (50 mg, 0,23 mmol) in 5 mL di acqua di grado Milli-Q. Successivamente sono stati dispersi 100 mg di 1T-MoS₂-tip in 100 mL di acqua di grado Milli-Q. Si è proceduto quindi aggiungendo goccia a goccia la soluzione di sali di diazonio e lasciando la sospensione in agitazione per 12h a temperatura ambiente (Figura 22). Infine, la miscela è stata filtrata, come descritto nel paragrafo precedente, ed il disolfuro di molibdeno funzionalizzato (*f*-MoS₂) raccolto in forma di polvere è stato fatto essiccare sottovuoto.

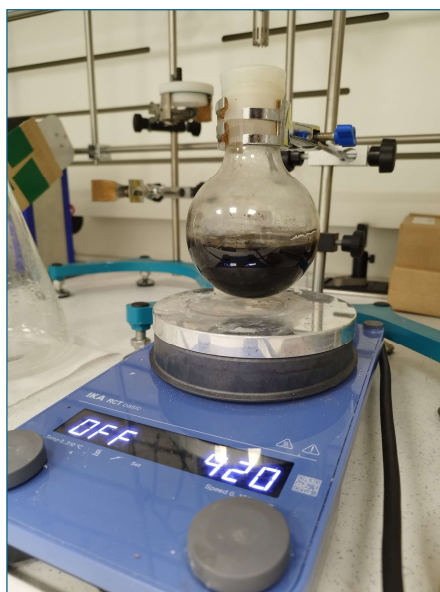


Figura 22. Funzionalizzazione del 1T-MoS₂-tip con il sale di diazonio 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate mediante agitazione magnetica a temperatura ambiente.

2.2.1.2 Preparazione dell'idrogel

Per la produzione degli idrogeli è stato sintetizzato il chitosano metacrilato, scelto come componente del network polimerico insieme al PEGDA. Dopodiché si è proceduto con la sintesi degli idrogeli, mediante la reticolazione chimica indotta dalla luce UV, e l'impregnazione con PANI, in modo da formare un reticolo semi-interpenetrante con maggiore resistenza meccanica e conducibilità elettrica. Infine, per stabilizzare il contenuto d'acqua degli idrogeli è stato sperimentato il caricamento con il CaCl₂.

2.2.1.2.1 Sintesi del chitosano metacrilato

I precursori utilizzati per la sintesi del chitosano metacrilato e le relative strutture chimiche sono riportate nella Tabella 3.

Tabella 3. Precursori utilizzati per la sintesi del chitosano metacrilato e relativa struttura chimica.

Materiale	Struttura chimica
Chitosano	
Anidride metacrilica	
Acido acetico	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

Il chitosano metacrilato (MCH) è stato sintetizzato partendo dalla metodologia del gruppo di ricerca del gruppo di ricerca *GLANCE* associato al professore M. Sangermano [122].

La metacrilazione del chitosano è stata eseguita disciogliendo il CH in una soluzione di acido acetico al 2 %p/v, in modo da ricavare una soluzione con una concentrazione di CH dell'1,5 %p/v. Si è poi proceduto aggiungendo goccia a goccia l'MA alla soluzione secondo il rapporto tra gruppi amminici ($-\text{NH}_2$) e MA pari a 1:20. La reazione è stata condotta per 4 ore a 50 °C in condizioni di agitazione. Successivamente la soluzione ottenuta è stata dializzata in acqua distillata per 4 giorni utilizzando un tubo per dialisi con membrana in cellulosa (MWCO = 14 kDa) e quindi liofilizzata per ottenere MCH.

Una rappresentazione del processo di metacrilazione del chitosano per produrre il chitosano metacrilato è riportata in Figura 23 ed in questo caso sembra interessare i soli gruppi amminici, tuttavia è stato valutato che anche i gruppi idrossilici possano essere interessati dalla reazione [122].

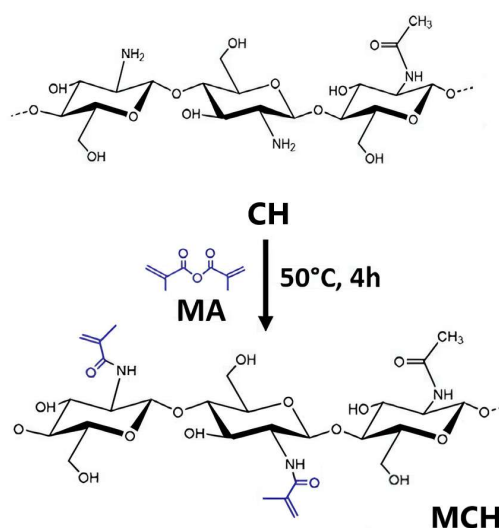
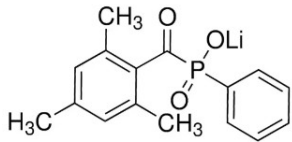
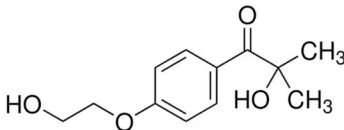
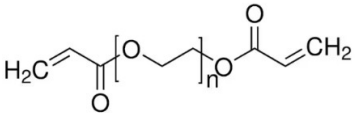
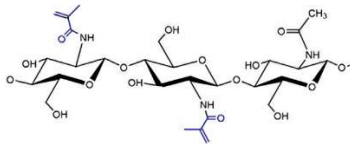


Figura 23. Rappresentazione della reazione di metacrilazione del chitosano per produrre il chitosano metacrilato [123].

2.2.1.2.2 Sintesi degli idrogeli ibridi

I materiali utilizzati per la produzione degli idrogeli e le relative strutture chimiche sono riportate nella Tabella 4.

Tabella 4. Rappresentazione dei materiali utilizzati per la produzione degli idrogeli e le relative strutture chimiche.

Materiali	Struttura chimica
Fenil-(2,4,6-trimetilbenzoin)fosfinato di litio (LAP)	
2-idrossi-4'-(2-idrossietossi)-2-metilpropiofenone (Irgacure 2959)	
Polietilenglicole diacrilato (PEGDA)	
Chitosano metacrilato (MCH)	
Acido acetico	CH ₃ CO ₂ H
Disolfuro di molibdeno funzionalizzato (<i>f</i> -MoS ₂)	<i>p</i> -OCH ₃ Ph-MoS ₂

Per poter utilizzare il MCH sintetizzato, 344 mg di materiale sono stati disciolti in 28 ml di acido acetico al 2% in peso. Gli altri materiali invece sono stati aggiunti alla formulazione fotopolimerizzabile senza ulteriori trattamenti.

Gli idrogeli contenenti *f*-MoS₂ e PEGDA sono stati prodotti aggiungendo a 6 mL di acqua di grado Milli-Q 10 mg di *f*-MoS₂, 2,5 mL di PEGDA e 7,5 mg di Irgacure 2595. Per quanto riguarda invece la formulazione in cui è stato utilizzato anche il MCH, a 6 mL di acqua di grado Milli-Q sono stati aggiunti 10 mg di *f*-MoS₂, 2 mL di PEGDA, 5,5 mL di MCH e 11,3 mg di Irgacure 2595.

Per garantire un'adeguata reticolazione, le formulazioni sono state omogenizzate in un bagno ad ultrasuoni per 10 minuti e sono poi state poste sotto una sorgente luminosa LIGHTINGCURE LC8 della serie L9588 (irradiazione UV massima: 4500 mW/cm² a 365nm) (Figura 24) schermata [124].



Figura 24. Rappresentazione della sorgente luminosa LIGHTINGCURE LC8 della serie L9588 [124].

Il set-up sperimentale adottato per la produzione degli idrogeli è rappresentato in Figura 25. La sorgente è stata posta in posizione verticale ad una distanza di circa 13 cm dal campione ed utilizzata ad un'intensità del 100%, corrispondente a 21 mW/cm^2 , considerando che l'effettivo valore dell'intensità della sorgente dipende dalla distanza tra sorgente e campione.

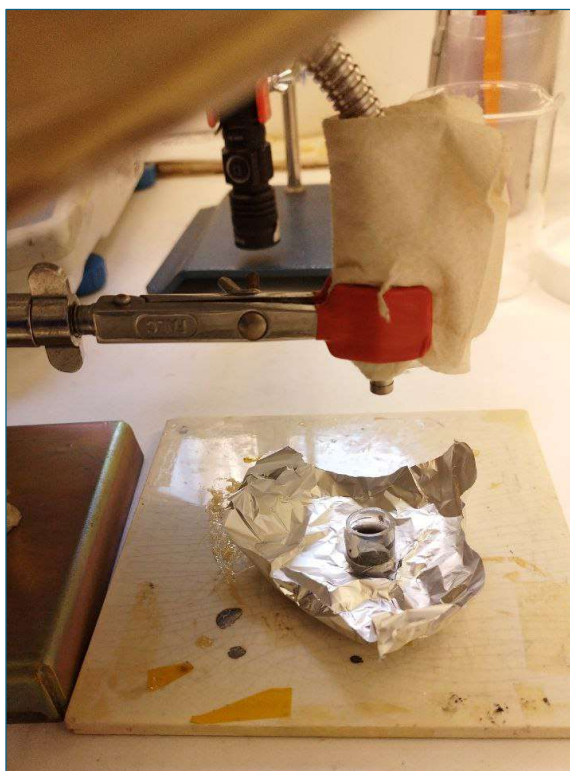


Figura 25. Set-up sperimentale adottato per la produzione degli idrogeli ibridi.

Nel caso degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}$, questi sono stati irradiati per 3 minuti, portando alla formazione di un materiale compatto di colore scuro, mentre gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}$ sono stati tenuti sotto la lampada UV per 5 minuti,

portando alla formazione di un materiale sempre di colore scuro ma che al tatto è risultato più morbido. Altri idrogeli di colore scuro sono poi stati ottenuti semplicemente sostituendo il fotoiniziatore Irgacure 2959 con lo stesso quantitativo di fotoiniziatore LAP. I tempi di reticolazione però in questo caso sono risultati ridotti, attestandosi attorno a 1 minuto e 30 secondi per gli idrogeli f -MoS₂/PEGDA e 3 minuti per gli idrogeli f -MoS₂/PEGDA/MCH, poiché il LAP consente una maggiore velocità di polimerizzazione come discusso nel Capitolo 1, 1.1.3 *Sintesi degli idrogeli mediante fotoreticolazione*.

Per quanto riguarda invece la stampa 3D degli idrogeli, si è deciso di utilizzare sia il PEGDA che il MCH, date le migliori proprietà meccaniche e la migliore flessibilità degli campioni così composti [10]. La formulazione quindi è stata ottenuta miscelando 1 mL di acqua di grado Milli-Q con 5 mg di f -MoS₂, 2,5 mL di PEGDA, 2,5 mL di MCH e 5 mg di LAP (0,1%p/p).

In questo caso è stato utilizzato solo il fotoiniziatore LAP, in quanto la reticolazione è risultata difficoltosa con l'utilizzo del fotoiniziatore Irgacure 2959, come verrà approfondito nel Capitolo 3, 3.2 3.2 *Stampa dell'idrogel ibrido f -MoS₂/PEGDA/MCH*.

Lo strumento utilizzato per la produzione additiva degli idrogeli f -MoS₂/PEGDA/MCH-3DP, che si presentano sempre come campioni di colore scuro, è la stampante UV MAX 385 (Asiga) (Figura 26), che possiede una risoluzione dei pixel sul piano X-Y di 27 μ m. Questa stampante si basa sulla tecnologia DLP (*Capitolo 1, 1.1.3.1.1 Elaborazione digitale della luce (DLP)*) ed è dotata di una sorgente luminosa a LED centrata su 385 nm. La piattaforma di crescita del materiale misura 51,8 mm $\times$ 29,2 mm $\times$ 75 mm [117].

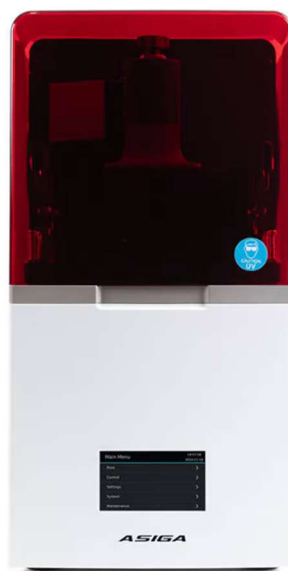


Figura 26. Stampante 3D UV MAX 385 (Asiga) con tecnologia DLP [125].

I parametri di stampa sono stati impostati in modo da avere uno spessore del singolo layer di 50 μ m, utilizzando un'intensità della luce di 35 mW/cm² con tempi di esposizione per ogni layer di 20 s per i 2 strati di burn-in, necessari per ottenere l'adesione del componente alla piattaforma di costruzione, 60 s per i 4 strati

successivi ed infine 45 s per i restanti 44 strati. Di conseguenza, il tempo di stampa complessivo è risultato della durata di 30 minuti e 40 secondi.

Il modello 3D realizzato per la stampa consiste in un cilindro con altezza di 2,5 mm e diametro di 5 mm, disposto sulla piattaforma di stampa in modo da ottenere 6 unità come mostrato in Figura 27.

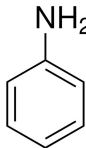


Figura 27. Disposizione dei 6 cilindri di $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/MCH-3DP}$ sulla piattaforma di stampa.

2.2.1.2.3 Impregnazione con PANI

I composti chimici adoperati per l'incorporazione del polimero conduttivo PANI e le relative strutture chimiche sono riportate nella Tabella 5.

Tabella 5. Composti chimici adoperati per l'incorporazione del polimero conduttivo PANI e relativa struttura chimica.

Materiale	Struttura chimica
Acido cloridrico	HCl
Persolfato di potassio	$\text{KO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{S}-\text{OK}$
Anilina	
Esano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

L'impregnazione con PANI è stata eseguita immergendo prima gli idrogeli in una soluzione di HCl 1 M (50 mL) contenente persolfato di potassio (0,05 g, 0,19 mmol) per 2 ore. Successivamente i campioni sono stati trasferiti in una soluzione di anilina 0,025 M in esano per 16 ore (Figura 28); dopodiché sono stati lavati prima mediante immersione in HCl 1 M per 1 ora e poi con acqua di grado Milli-Q per un'altra ora, prima di procedere con la caratterizzazione.

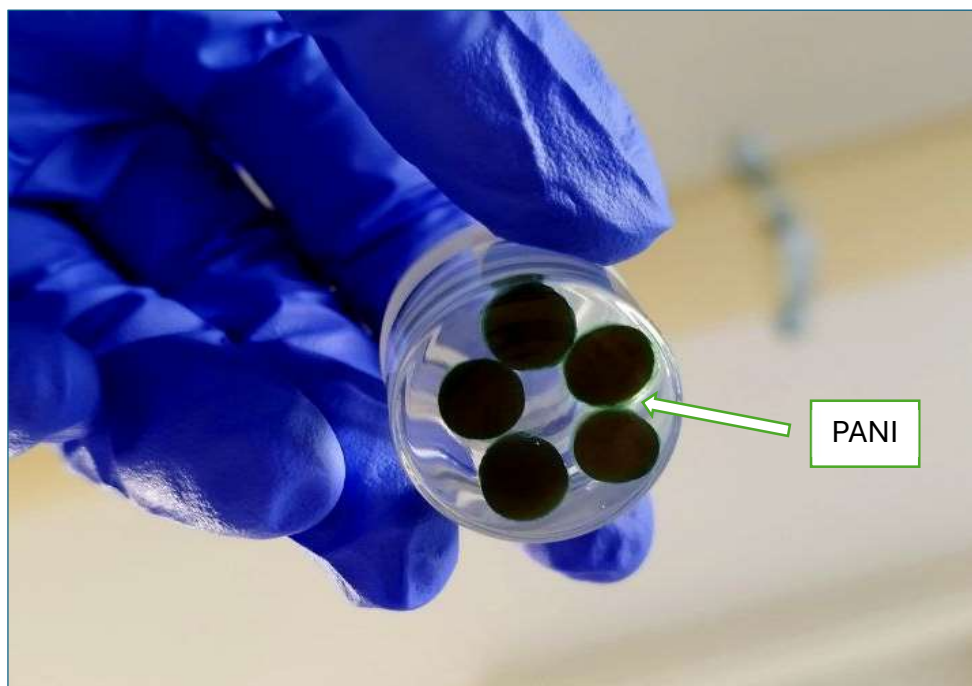


Figura 28. Evidenza della colorazione verde dell'idrogel, indicativa della formazione del sale emeraldino del PANI a seguito dell'immersione degli idrogeli prodotti nella soluzione di anilina in esano.

2.2.1.2.4 Incorporazione del cloruro di calcio (CaCl_2)

Sono state preparate due soluzioni di dicloruro di calcio (CaCl_2) in acqua di grado Milli-Q al 50% e 75% di saturazione, in riferimento alla saturazione del sale in acqua a temperatura ambiente (72,8 g di CaCl_2 per 100 g di acqua).

L'incorporazione del CaCl_2 negli idrogeli quindi è stata effettuata facendo rigonfiare i campioni, precedentemente essiccati, in una delle due soluzioni a diversa concentrazione preparate.

2.2.2 Tecniche di misura e caratterizzazione

Di seguito sono riportate le diverse tecniche di analisi utilizzate per caratterizzare le polveri di MoS₂ 2D sintetizzate e funzionalizzate e gli idrogeli prodotti.

2.2.2.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

L'identificazione della fase cristallina delle polveri di 1T-MoS₂, 1T-MoS₂-tip e di *f*-MoS₂ prodotte è stata effettuata mediante l'analisi XRD, collocando le polveri essiccate nella cavità di un portacampione piatto, in modo che la superficie risultasse allineata alla circonferenza focale del supporto (Figura 29). Gli esperimenti sono stati condotti con geometria Bragg-Bretano, utilizzando il diffrattometro PANalytical X'Pert ed una sorgente di radiazione Cu K α (con lunghezza d'onda di 1,54187 Å ed una tensione ed una corrente del tubo rispettivamente di 40 kV e 40 mA). Durante l'analisi è stato fatto variare l'angolo 2 Θ tra 5° e 70°, con uno step di 0,026°. Il software X'Pert HighScore è stato poi utilizzato per analizzare gli spettri ottenuti dall'analisi.



Figura 29. Collocazione delle polveri essiccate nella cavità di un portacampione piatto utilizzato per effettuare l'analisi XRD.

La spaziatura interplanare del reticolo è stata calcolata usando la legge di Bragg (Equazione (1)):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

Dove λ indica la lunghezza d'onda della radiazione, n è un numero intero, che tipicamente assume valore pari ad 1, d_{hk} corrisponde al valore della spaziatura interplanare e Θ è l'angolo di incidenza [126].

2.2.2.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è stata utilizzata per confermare l'ottenimento della fase 1T delle polveri di MoS₂ sintetizzate e per valutare la stabilità della fase 1T con la funzionalizzazione del materiale.

Gli spettri Raman delle polveri di 1T-MoS₂ e di *f*-MoS₂ prodotte sono stati raccolti a temperatura ambiente con uno spettrometro Renishaw InVia, impiegando un laser a 532 nm e un ingrandimento di 50x ed utilizzando le seguenti impostazioni strumentali: 6 s di tempo di integrazione, 60 co-addizione e una potenza laser di 0,1 mW.

2.2.2.3 Spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-Vis)

Gli spettri di assorbimento UV-visibile delle polveri di 1T-MoS₂ prodotte e disperse in acqua sono stati registrati su uno spettrometro Goebel Uvikon, utilizzando una cuvetta (contenitore) di quarzo con lunghezza ottica di 1 cm da 350 a 1000 nm con un intervallo di scansione di 0,25 nm.

2.2.2.4 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR) è stata utilizzata per confermare la riuscita della sintesi del MoS₂ e l'avvenuta funzionalizzazione delle polveri di MoS₂. Le misure sono state condotte in aria sulle polveri essiccate di MoS₂ e *f*-MoS₂, utilizzando uno spettrometro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, Milano, Italia) dotato di un accessorio ATR con cristallo di diamante sul quale è stato posizionato il campione (Figura 30). Gli spettri ATR sono stati raccolti con una risoluzione di 4 cm⁻¹ nell'intervallo 4000-600 cm⁻¹ ed ogni curva è stata acquisita tre volte.



Figura 30. Disposizione del campione sul cristallo di diamante dell'accessorio ATR dello spettrofotometro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS50.

2.2.2.5 Microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM)

L'osservazione delle polveri di 1T-MoS₂, 1T-MoS₂-tip e *f*-MoS₂, disperse in etanolo, è stata effettuata in HRTEM con un microscopio elettronico a trasmissione senza correzione delle aberrazioni (TALOS F200X, ThermoScientific, Eindhoven, Paesi Bassi) operante ad una tensione di accelerazione di 200 kV. Dalle immagini acquisite poi è stata calcolata la spaziatura interplanare tra due piani reticolari paralleli del reticolo cristallino, utilizzando il software ImageJ.

2.2.2.6 Misura del potenziale Zeta (ζ)

Per investigare ulteriormente la funzionalizzazione del MoS₂ è stato misurato il potenziale ζ sulla superficie delle polveri di 1T-MoS₂ e di *f*-MoS₂, disperdendole in acqua ed utilizzando un analizzatore elettrocinetico (Litesizer DLS 500 Anton Paar) dotato di un'unità di titolazione automatica. Per l'analisi la soluzione è stata inserita nelle "omega cuvette" dello strumento utilizzato. Sono stati misurati cinquanta punti per ogni numero di prove e ogni misurazione è stata eseguita in triplicato.

2.2.2.7 Microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM)

Per la caratterizzazione superficiale degli idrogeli prodotti, le immagini SEM sono state acquisite utilizzando un Zeiss Gemini SEM 560 con una tensione di accelerazione di 3 kV e un'apertura di 20,0 μm . Invece, l'analisi EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy), utilizzato per l'analisi della composizione chimica superficiale degli idrogeli, è stata svolta con rivelatore Ultimex di Oxford Instruments, impiegando una tensione di accelerazione di 5 kV e un'apertura di 75,0 μm .

Nel caso dell'imaging degli idrogeli conduttivi, i campioni sono stati completamente essiccati per poter essere analizzati.

2.2.2.8 Prove di rigonfiamento

Le prove di rigonfiamento consentono di valutare la capacità distintiva di rigonfiamento degli idrogeli in acqua. Queste misure vengono svolte a partire dagli idrogeli allo stato secco, che vengono pesati, per registrare il peso in assenza di acqua, e poi immersi in acqua per un tempo complessivo di 24 h. Si procede quindi rimuovendo brevemente i campioni dall'acqua per pesarli durante il processo di rigonfiamento, in modo da monitorare il loro peso in funzione del tempo di rigonfiamento.

Inoltre, è stata sperimentata l'incorporazione di CaCl₂ negli idrogeli per stabilizzare i materiali nei confronti del processo di essiccazione, che si verifica a temperatura ambiente. Per valutare la stabilità degli idrogeli contenenti CaCl₂, ottenuti come descritto nel *Capitolo 2, 2.2.1.2.4 Incorporazione del cloruro di calcio (CaCl₂)*, è stato misurato il rilascio d'acqua in aria ed il rigonfiamento in acqua dei campioni. Per valutare il rilascio d'acqua, gli idrogeli umidi sono stati inizialmente pesati, per registrare il peso in presenza di acqua, dopodiché i campioni sono stati esposti in aria per un tempo totale di 24 h. Si

procede quindi rimuovendo brevemente gli idrogeli dall'acqua per pesarli durante il fenomeno di rigonfiamento, in modo da monitorare il peso dei campioni in funzione del tempo di rigonfiamento. Per le prove di rigonfiamento in acqua, invece, si è proceduto come già descritto precedentemente, misurando l'aumento di peso dei campioni che sono stati immersi in acqua per un tempo di 24h.

La percentuale di rigonfiamento in acqua di grado Milli-Q degli idrogeli ibridi prodotti è stato valutato pesando i campioni a temperatura ambiente in 24 ore ed è stato calcolato utilizzando l'equazione (2):

$$\text{Rigonfiamento (\%)} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \cdot 100 \quad (2)$$

Dove W_s è il peso dell'idrogel gonfiato e W_d è il peso dell'idrogel essiccato.

La percentuale di acqua rilasciata in aria, allo stesso modo, è stata determinata pesando i campioni a temperatura ambiente in 24 ore ed utilizzando l'equazione (3):

$$\text{Rilascio d'acqua (\%)} = 100 + \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \cdot 100 \quad (3)$$

2.2.2.9 Prove elettrochimiche

Le prove elettrochimiche sono state condotte per valutare e confrontare la risposta piezoresistiva degli idrogeli f -MoS₂/PEGDA/PANI e f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI. Gli idrogeli prodotti sono stati analizzati a temperatura ambiente impiegando il potenziostato portatile CompactStat 2h, controllato tramite il software IviumSoft. È stato utilizzato un set-up (Figura 31) a due elettrodi in rame, applicando sugli idrogeli diversi pesi corrispondenti a 0,08 kPa, 0,11 kPa, 1,25 kPa e 2,50 kPa.

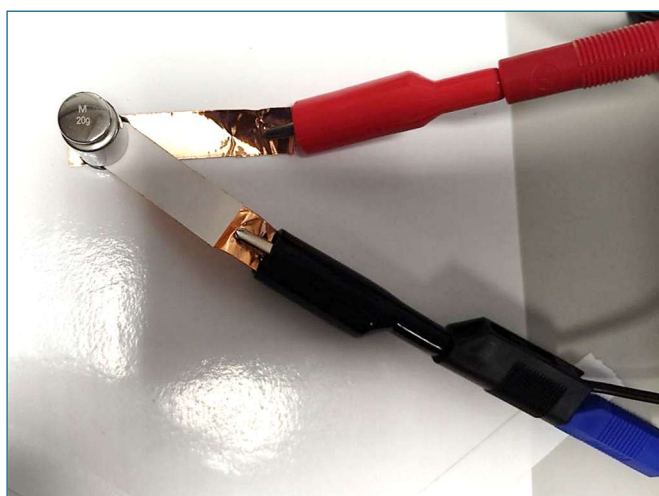


Figura 31. Set-up sperimentale per effettuare le prove elettrochimiche, basato sull'utilizzo di due elettrodi in rame e sull'applicazione di differenti pesi sull'idrogel per valutarne la risposta piezoresistiva.

2.2.2.9.1 Cronoamperometria

La risposta elettrica degli idrogeli è stata valutata tramite cronoamperometria, applicando una tensione pari a 0 V. Durante la misura il campione è stato caricato e scaricato con un singolo peso, quindi è stata registrata la risposta elettrica alla presenza e all'assenza di peso. Le misurazioni sono riportate nel momento in cui il sistema sembrava essersi stabilizzato. Per valutare l'effetto della pressione per i diversi pesi utilizzati, la corrente è stata registrata alternando intervalli di 50 s con peso applicato e 50 s senza peso. Questo procedimento è stato eseguito fino al termine della misura per ciascun peso considerato.

2.2.2.9.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

La misura di voltammetria a scansione lineare è stata eseguita facendo variare il potenziale da -0,3 V a 0,3V con incrementi di 10 mV, usando una velocità di scansione di $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ con un tempo di campionamento 0,2 s. In questo caso il singolo peso è stato applicato sul campione e mantenuto in posizione per tutta la durata della misura e questo procedimento è stato eseguito per ciascun peso considerato.

Dalle curve corrente-tensione (I-V) registrate è possibile calcolare la resistenza del campione applicando la legge di Ohm (Equazione (4)) nel tratto lineare a polarizzazione positiva di una curva:

$$\Delta V = R \cdot I \quad (4)$$

Dove V indica la differenza di potenziale applicata agli elettrodi in Volt (V), R fa riferimento alla resistenza in Ohm (Ω) e I è l'intensità di corrente elettrica misurata in Ampere (A) [127].

2.2.2.10 Prove elettromeccaniche

La risposta elettromeccanica degli idrogeli stampati in 3D è stata caratterizzata mediante prove di compressione a gradini su un dinamometro Instron 3365 dotato di una cella di carico da 10 N, abbinato a misurazioni di corrente su un misuratore di corrente Keithley 2621B. In questa routine, lo spostamento è stato applicato alla velocità di 2 mm/min fino al 20% di deformazione e rilasciato fino a 50 mN.

Per entrambe le routine di prova, è stata applicata una tensione di 1 V al campione durante tutta la prova, attraverso due elettrodi paralleli sulla superficie inferiore del campione, a una distanza di circa 3 mm, ed è stata misurata la corrispondente corrente nel piano.

3. Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione delle polveri

La riuscita della sintesi dei nanosheets del MoS₂ nella fase metallica 1T con metodo *bottom-up* idrotermale, utilizzando come precursori Na₂MoO₄ e L-cisteina, e l'avvenuta funzionalizzazione dei nanosheets di 1T-MoS₂-tip con il sale di diazonio 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate possono essere valutati mediante diverse caratterizzazioni fisiche e chimiche.

3.1.1 Diffrazione dei raggi X (XRD)

La figura 32 mostra i diffrattogrammi delle polveri di 1T-MoS₂, 1T-MoS₂-tip e *f*-MoS₂.

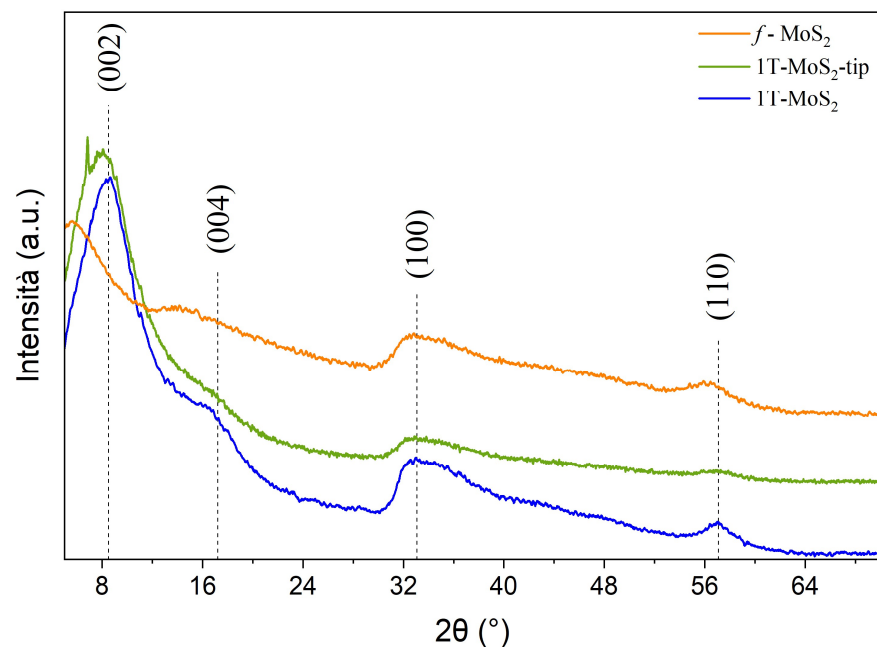


Figura 32. Diffrattogramma delle polveri di 1T-MoS₂ (in blu), 1T-MoS₂-tip (in verde) e *f*-MoS₂ (in arancione).

La polveri di 1T-MoS₂ sono state analizzate mediante XRD per determinare la struttura cristallina del MoS₂ 2D sintetizzato. Nel diffrattogramma acquisito dall'analisi XRD delle polveri di 1T-MoS₂, prodotte mediante sintesi idrotermale, sono individuabili due picchi a 8,49° e 17,21°, relativi rispettivamente al piano (002) e (004) della fase metallica 1T del MoS₂ [128]. Il picco (002) caratteristico della fase 2H attorno ai 14° non è stato osservato, mentre è emerso il picco a valori di 2θ inferiori, indicando una espansione interstrato rispetto alla spaziatura interplanare caratteristica della fase 2H (0,63 nm) [129], come sarà valutato applicando la legge di Bragg. Sono poi evidenti altri due picchi di diffrazione caratteristici della fase 1T del MoS₂ a 33,07° e 57,46° corrispondenti in ordine ai piani (100) e (110) [129].

La presenza di picchi molto ampi indica la formazione di cristalliti di 1T-MoS₂ di dimensione nanometrica [130]. Inoltre, la spaziatura interplanare di 1,04 nm (10,42 Å) calcolata con la legge di Bragg per il picco (002) a 8,49° (2θ) risulta coerente

con i risultati riportati in letteratura, relativi alla fase cristallina metallica 1T del MoS₂ [131].

La presenza dei gruppi funzionali, che saranno rilevata con l'analisi ART-FTIR, e di ioni ospiti è stata associata alla elevata distanza interplanare (d) valutata per il piano (002) nel reticolo cristallino del 1T-MoS₂ [132].

L'assenza nel diffrattogramma acquisito dall'analisi XRD delle polveri di 1T-MoS₂ dei picchi caratteristici di MoO₂ o MoO₃ indica che l'ossigeno è stato incorporato nel MoS₂, come sarà osservato con l'analisi ATR-FTIR, tuttavia non si è verificata la formazione della fase cristallina delle due sostanze [132].

Complessivamente, i risultati dell'analisi XRD hanno confermato la sinterizzazione della fase 1T del MoS₂, mentre i picchi caratteristici della fase 2H non sono stati individuati. Questo potrebbe essere dovuto alla sinterizzazione della sola fase 1T oppure alla vicinanza dei picchi caratteristici delle due fasi [133], sarà quindi necessario procedere con l'analisi Raman per valutare l'eventuale presenza della fase 2H semiconduttrice.

La polveri di 1T-MoS₂-tip poi sono state analizzate mediante XRD per valutare gli effetti del trattamento con il sonificatore a punta sulla struttura cristallina del materiale 2D. A seguito del trattamento con la punta ad ultrasuoni, i picchi del materiale 2D risultato spostati ad angoli inferiori. In particolare, i picchi relativi al piano (002) e (004) sono stati individuati ad angoli rispettivamente di 7,93° e 16,48°. Sono poi riscontrabili gli altri due picchi di diffrazione della fase 1T del MoS₂ a 33,03° e 56,99° corrispondenti ai piani (100) e (110) [134].

L'equazione di Scherrer stabilisce che i picchi di diffrazione caratterizzati da un valore di ampiezza a metà altezza (β) maggiore hanno domini cristallini più piccoli [126]; di conseguenza, confrontando i diffrattogrammi del 1T-MoS₂ e del 1T-MoS₂-tip si deduce che con il trattamento si verifica una riduzione della dimensione delle cristalliti del MoS₂, infatti il diffrattogramma mostra un aumento della larghezza del picco (002). Quanto osservato è indicativo dell'avvenuta esfoliazione del campione, in quanto il piano (002) è individuato lungo la direzione di impilamento degli strati di MoS₂ [135], per cui la riduzione della dimensione delle cristalliti lungo questo piano implica un minor numero di strati di MoS₂ sovrapposti [136]. Inoltre, applicando la legge di Bragg, è possibile riscontrare un aumento della distanza interplanare a valori di 1,12 nm (11,15 Å) per il piano (002) per l'1T-MoS₂-tip; la maggiore distanza interplanare valutata relativamente al piano (002) potrebbe essere ricondotta ad un fenomeno di intercalazione del solvente [137]. Tutti questi risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura da Sahu *et al.*, in merito all'effetto del trattamento con il sonificatore ad ultrasuoni [136].

Le polveri di *f*-MoS₂, infine, sono state analizzate per determinare gli effetti della funzionalizzazione sulla struttura cristallina del materiale 2D. La funzionalizzazione del MoS₂ 2D con il sale di diazonio 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate ha comportato uno spostamento dei picchi ad angoli minori rispetto a quelli valutati per l'1T-MoS₂. Per il *f*-MoS₂, infatti, sono stati individuati quattro picchi di diffrazione caratteristici della fase metallica del MoS₂ a 5,64°, 14,18°, 32,41° e 56,05°, assegnati in ordine ai piani (002), (004) (100) e (110). Complessivamente, la spaziatura interplanare del piano (002), calcolata con la legge di Bragg, assume un valore di 1,57nm (15,67 Å), per cui risulta aumentata rispetto a quanto è stato calcolato per l'1T-MoS₂. Ciò potrebbe indicare che il sale di diazonio si è legato covalentemente non solo sulla superficie, ma anche tra gli strati di MoS₂ [138].

3.1.2 Spettroscopia Raman

L'analisi Raman è stata effettuata per valutare la sinterizzazione della fase 1T pura o coesistente con la fase 2H nelle polveri di 1T-MoS₂ ed *f*-MoS₂. Gli spettri Raman acquisiti, presentati in Figura 33, mostrano diversi picchi distintivi corrispondenti alle modalità di vibrazioni del MoS₂.

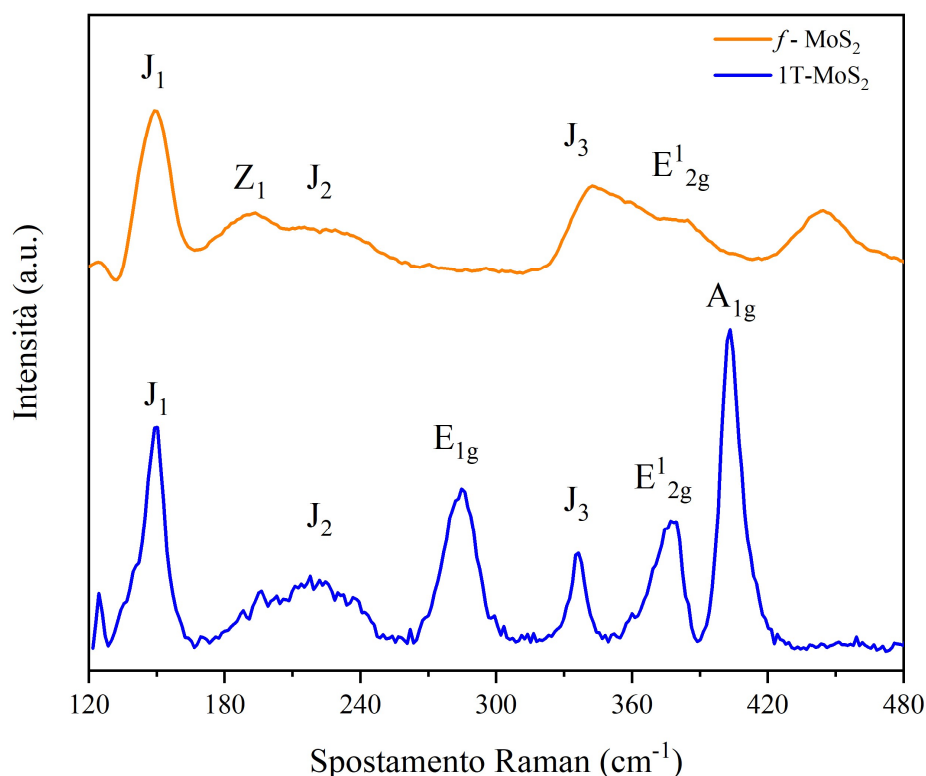


Figura 33. Spettri Raman delle polveri di 1T-MoS₂ (in blu) e *f*-MoS₂ (in arancione).

Nello spettro Raman relativo al materiale 1T-MoS₂ i picchi individuati a 150 cm⁻¹, 234 cm⁻¹ e 336 cm⁻¹ sono rispettivamente attribuibili alle modalità di vibrazione fononiche J₁, J₂, e J₃, indicative della fase metallica 1T del MoS₂ [107]. È stato inoltre osservato un picco 285 cm⁻¹ corrispondente alla modalità di vibrazione E_{1g}, attribuita alla vibrazione degli atomi di zolfo in direzione opposta nel piano di un singolo strato S–Mo–S ed in fase con lo strato adiacente (Figura 34) [139]. Questo modo di vibrazione può essere rilevato sia con la fase 2H che con la fase 1T, caso in cui risulta più evidente. Inoltre, è stata riscontrata la presenza dei picchi caratteristici della fase 2H a 378 cm⁻¹ e 403 cm⁻¹, assegnati in ordine alle modalità di vibrazione E_{2g}¹, relativa alle vibrazioni nel piano degli atomi di zolfo e molibdeno in direzioni opposte, ed A_{1g}, associata alle vibrazioni fuori dal piano degli atomi di zolfo in direzioni opposte [139]. La differenza di energia tra i picchi A_{1g} ed E_{2g}¹ è di circa 25 cm⁻¹. Essendo nell'intervallo ~24,2–25,8 cm⁻¹, indica che il MoS₂ 2D sintetizzato è costituito da 5–6 strati di materiale, confermando la produzione di nanosheets di MoS₂ [140].

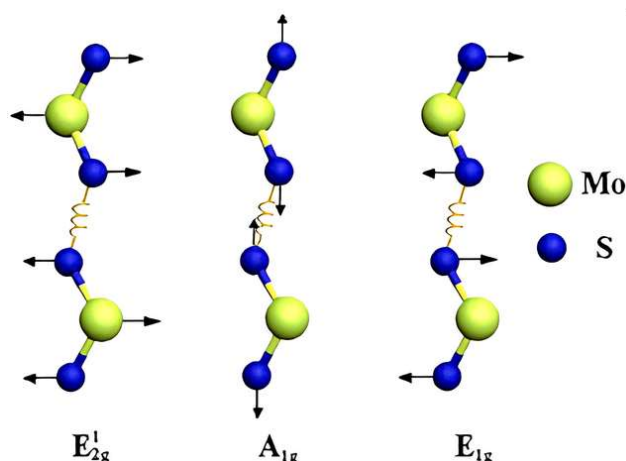


Figura 34. Rappresentazione delle modalità di vibrazione E_{2g}^1 , A_{1g} ed E_{1g} del MoS₂ [139].

La presenza delle bande tipiche della fase 2H potrebbe indicare la coesistenza di una fase mista 1T/2H, considerando che il processo di sintesi può non raggiungere una resa del 100% verso la produzione della fase 1T nelle condizioni di processo adottate [132], ma potrebbe essere ricondotta anche alla conversione della fase 1T nella fase 2H, a seguito dell'interazione con una potenza laser di 0,1 mW [141]. I risultati delle analisi Raman, quindi, indicano la coesistenza della fase 1T con la fase 2H del MoS₂, come sarà evidenziato anche dall'analisi TEM delle polveri di 1T-MoS₂.

Nel caso invece dello spettro Raman relativo al materiale *f*-MoS₂, i picchi individuati a 150 cm⁻¹, 193 cm⁻¹, 234 cm⁻¹ e 344 cm⁻¹ sono rispettivamente attribuibili alle modalità di vibrazione fononiche J_1 , Z_1 , J_2 , e J_3 , indicative della presenza della fase metallica 1T di MoS₂ nei campioni funzionalizzati [139]. È stato inoltre osservato un picco 386 cm⁻¹, corrispondente alla modalità di vibrazione E_{2g}^1 della fase 2H e caratterizzato da una intensità ridotta rispetto a quanto osservato nel caso dello spettro del 1T-MoS₂ [139].

Considerando che in letteratura è riportato che le bande Raman (E_{2g}^1 ed A_{1g}) restano invariate a seguito della funzionalizzazione [142], in particolare, il mancato riscontro della presenza del picco associato alla modalità di vibrazione A_{1g} caratteristica della fase 2H, che invece è stato precedentemente individuato nello spettro Raman delle polveri di 1T-MoS₂, supporta la considerazione fatta in base alle quali i picchi associati alla fase 2H, individuati nello spettro Raman del campione 1T-MoS₂, fossero dovuti anche all'interazione del materiale con la sorgente laser.

In particolare, l'alta intensità dei picchi associati alla fase 1T (J_1 , Z_1 , J_2 , e J_3), rispetto all'intensità inferiore del picco E_{2g}^1 individuato per la fase 2H nel campione *f*-MoS₂, dà conferma della prevalenza della fase 1T nel campione [143].

Si può dunque ipotizzare che con la funzionalizzazione si forma sulla superficie del materiale uno strato organico passivante, che limita così l'interazione delle polveri con il laser, stabilizzando la fase 1T del MoS₂.

3.1.3 Spettroscopia ultravioletta-visibile (UV-Vis)

Lo spettro ottenuto dall'analisi UV-Vis delle polveri di MoS₂ prodotte e disperse in acqua (Figura 35) consente di individuare la zona di assorbimento UV-Vis delle polveri di MoS₂. Dagli spettri di assorbimento UV-Vis si può osservare che il materiale mostra un elevato assorbimento nella regione ultravioletta, in particolare tra i 200 ed i 300 nm; assorbimento che poi si estende nella regione visibile. In realtà, dopo i 300 nm è individuabile una diminuzione monotona dell'assorbimento della luce all'aumentare della lunghezza d'onda, osservazione che risulta in accordo con quanto è riportato in letteratura in merito all'assorbimento della fase metallica 1T del MoS₂ [144].

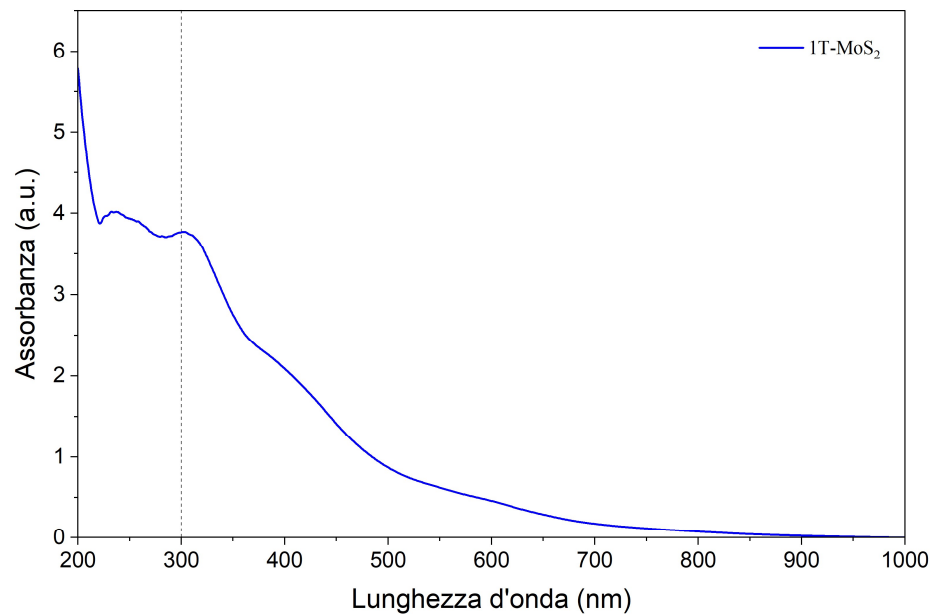


Figura 35. Spettro UV-Vis delle polveri di 1T- MoS₂.

3.1.4 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in modalità di riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR)

L'analisi ATR-FTIR è stata effettuata per le polveri di 1T-MoS₂ ed *f*-MoS₂, al fine di dimostrare l'avvenuta funzionalizzazione del MoS₂. Gli spettri FTIR acquisiti, presentati in Figura 36, mostrano diversi picchi caratteristici del MoS₂ e del sale di diazonio utilizzato per la funzionalizzazione.

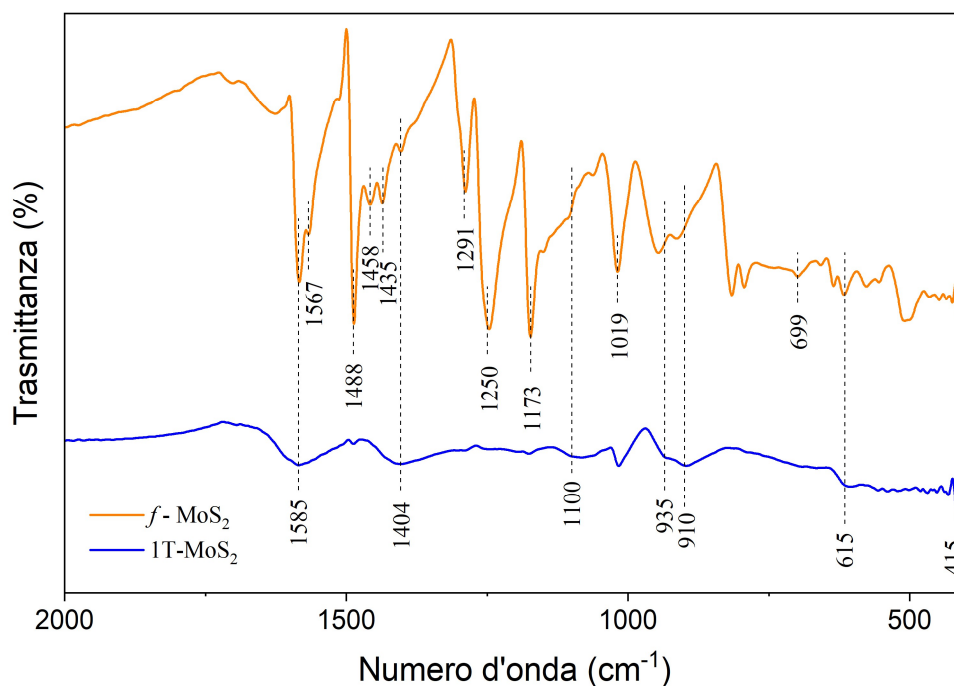


Figura 36. Spettro FTIR delle polveri di 1T-MoS₂ (in blu) e *f*-MoS₂ (in arancione).

Dallo spettro ricavato dall'analisi del campione 1T-MoS₂ sono individuabili diversi picchi corrispondenti al MoS₂ ed indicativi anche la presenza di gruppi funzionali sulla superficie del materiale: a 1585 cm⁻¹ e a 1404 cm⁻¹ si hanno i picchi relativi in ordine alla vibrazione asimmetrica e simmetrica del legame C=O (specie adsorbita -COO⁻) [145]); il picco a 1100 cm⁻¹ è associato alla specie -SO₃⁻ [134]; a 935/900 cm⁻¹ e 615 cm⁻¹ sono presenti rispettivamente i picchi relativi alle vibrazioni del legame Mo=O e Mo-O [134]; la banda tra 540 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹ è associata alle vibrazioni del legame S-S [100] e, infine, il picco vibrazionale a 415 cm⁻¹ è relativo allo stiramento del legame Mo-S [134].

Pertanto, i risultati FTIR hanno confermato la presenza di carbossilati e di zolfo ossidato adsorbito sulla superficie del MoS₂ [134], quindi il materiale risulta caratterizzato da una carica negativa in superficie.

Inoltre, l'individuazione di legami Mo-O e Mo=O, osservati nello spettro ATR-FTIR del 1T-MoS₂, indica l'introduzione di ossigeno nel reticolo di MoS₂ durante la sintesi [146].

L'analisi FTIR eseguita invece sulle polveri di *f*-MoS₂ ha consentito di trovare conferma dell'avvenuta funzionalizzazione. Nello spettro ottenuto dalla misura è possibile individuare, oltre ai picchi caratteristici del MoS₂, i modi di vibrazione del sale di diazonio. In particolare, è riportato che l'anello benzenico, contenuto nella struttura chimica del sale di diazonio, presenta quattro modalità caratteristiche di

vibrazione, di cui due deformazioni quadranti intorno a $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ e due deformazioni semicircolari intorno a $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ [107].

Nella Tabella 6 sono riportati i modi di vibrazione corrispondenti ai picchi individuati nello spettro FTIR.

Tabella 6. Modi di vibrazione corrispondenti ai picchi individuati nello spettro FTIR delle polveri di MoS_2 funzionalizzate [107, 147].

Posizione (cm^{-1})	Modo di vibrazione	Classe
1585	Deformazione quadrante	Ph
1567	Deformazione quadrante	Ph
1488	Deformazione semicircolare	Ph
1458	C-O stretching simmetrico	OCH_3
1435	C-O stretching asimmetrico	OCH_3
1291	C-O stretching simmetrico	OPh
1250	C-O stretching asimmetrico	OPh
1173	C-O rocking mode	OCH_3
1019	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3$ stretching	PhOCH_3
699	C-S stretching	PhMoS_2

Questi risultati indicano che l'anello benzenico del sale di diazonio si è effettivamente legato al piano basale del MoS_2 mediante la formazione di legami covalenti C-S.

3.1.5 Microscopia elettronica in trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM)

Le immagini HR-TEM del campione 1T-MoS₂ sono presentate in Figura 37. Nella Figura 37a è possibile osservare i nanosheets di MoS₂. Dalla Figura 37b è stata valutata una spaziatura interstrato che assume un valore di circa 1,02 ($\pm 0,05$) nm per il piano (002), in accordo con quanto riportato in letteratura per la fase mista 1T/2H (Chen *et al.*, 2024) [148]. Infine, dall'immagine TEM presente in Figura 37c è possibile individuare l'area del reticolo tetragonale della fase 1T, con sei atomi di S che circondano un atomo di Mo, ma anche l'area del reticolo esagonale della fase 2H, con tre atomi di S che circondano un atomo di Mo [149], confermando la sinterizzazione del MoS₂ a fase mista e, di conseguenza, una resa non del 100% nei confronti della fase 1T.

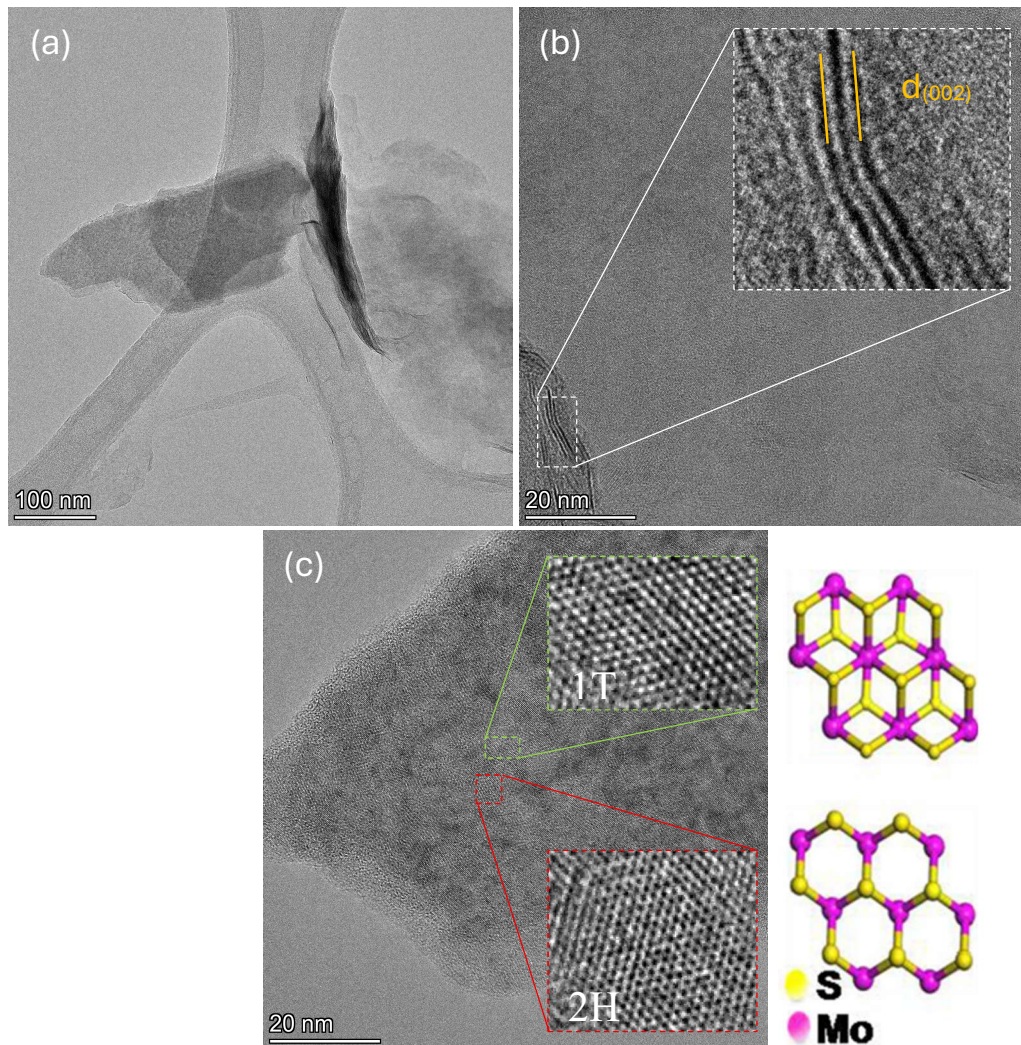


Figura 37. (a, b, c) Immagini HR-TEM delle polveri di 1T-MoS₂ [149].

Le immagini TEM del 1T-MoS₂-tip e del *f*-MoS₂ sono presentate in Figura 38. A seguito del trattamento delle polveri di MoS₂ con la sonda ad ultrasuoni, è possibile osservare aggregati irregolari con una dimensione compresa tra gli 80 ed i 400 nm (Figura 38a) ed una struttura a nanoflower multistrato (Figura 38b) con una orientazione casuale dei nanosheets nello spazio [150]. Infine, in questo caso i nanosheets risultano più facilmente visibili e la spaziatura interstrato assume un valore di circa 1,18 ($\pm$ 0,12) nm per il piano (002). Le immagini del materiale funzionalizzato, invece, mostrano aggregati irregolari (Figura 38c) con una dimensione maggiore, anche micrometrica, ed una struttura a nanoflower multistrato (Figura 38d).

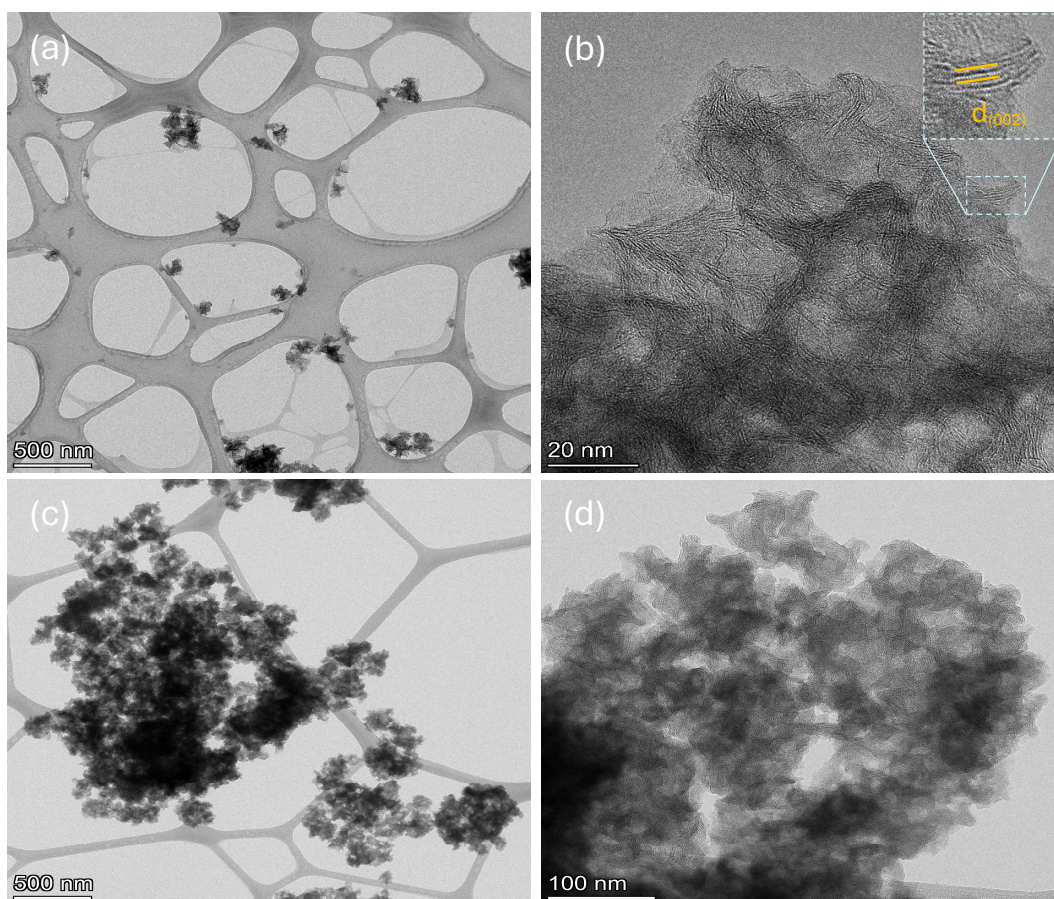


Figura 38. Immagini HR-TEM (a,b) delle polveri di 1T-MoS₂-tip e (c,d) delle polveri di *f*-MoS₂.

3.1.6 Misura del potenziale Zeta (ζ)

La distribuzione del potenziale Zeta valutata per le polveri di 1T-MoS₂ e *f*-MoS₂ è riportata rispettivamente in Figura 39a e 39b.

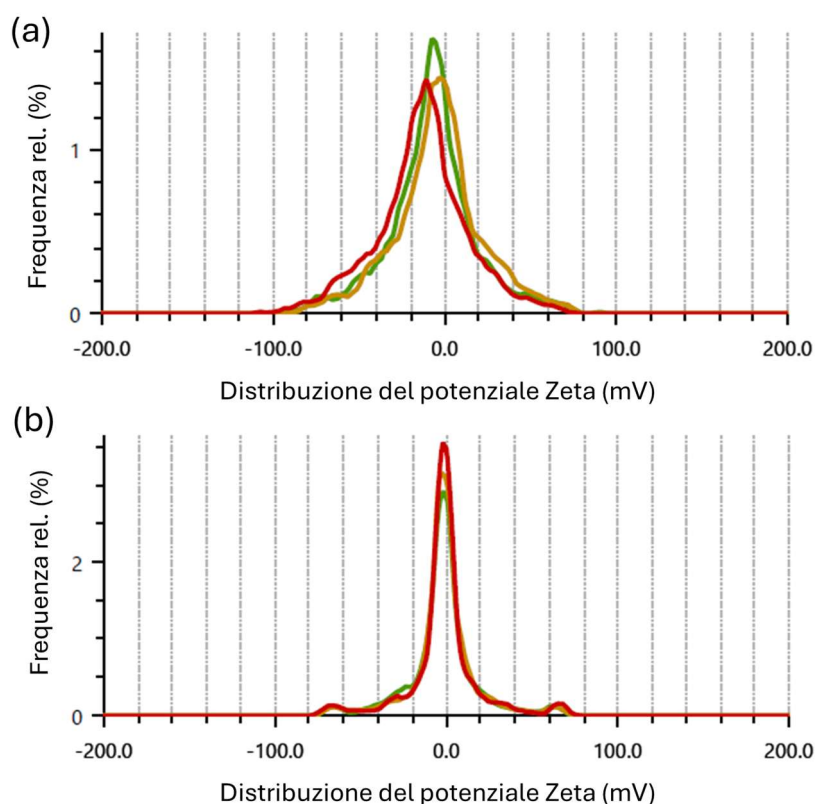


Figura 39. Distribuzione del potenziale Zeta (a) delle polveri di 1T-MoS₂ e (b) delle polveri di *f*-MoS₂.

Le polveri di 1T-MoS₂ disperse in acqua sono risultate debolmente cariche negativamente, in quanto è stato misurato un valore di potenziale Zeta medio di -7 ± 4 mV, più elevato rispetto al valore riportato in letteratura di $-28,8 \pm 1,6$ mV [134]. Il valore ottenuto di $|7|$ mV, rientra nel range relativo alla flocculazione limitata (da $|5|$ a $|15|$ mV [132]), di conseguenza la sospensione non può essere considerata stabile.

Per le polveri di *f*-MoS₂ è stato invece misurato un valore di potenziale Zeta medio di -2 ± 1 mV, inferiore al valore ricavato nel caso del 1T-MoS₂. Il valore ottenuto di $|2|$ mV, rientra nel range relativo alla flocculazione massima (da $|3|$ a $|5|$ mV) [132], di conseguenza la sospensione è instabile. La riduzione in valore assoluto del potenziale Zeta, che si è verificato con la funzionalizzazione, è dovuta all'introduzione di gruppi organici neutri sulla superficie del MoS₂, che schermano la carica superficiale negativa del materiale 2D, in modo analogo a quanto è stato osservato con la funzionalizzazione covalente del MoS₂ con gruppi -CH₂COOH [151]. A causa della neutralizzazione della carica superficiale le particelle tendono quindi ad agglomerarsi e questo è stato osservato visivamente dalla precipitazione del *f*-MoS₂ in acqua di grado Milli-Q, in accordo con quanto è stato riportato da Knirsch *et al.* [152].

3.2 Stampa dell'idrogel ibrido $f\text{-MoS}_2$ /PEGDA/MCH

La decisione di produrre gli idrogeli mediante stampa 3D basata sulla tecnologia DLP è stata motivata dalla possibilità di realizzare componenti con dimensioni contenute, caratterizzate da una superficie piatta e da uno spessore definito. Gli obiettivi principali erano la riduzione del quantitativo di fotoiniziatore da utilizzare, pur garantendo la riuscita della stampa dei campioni, e l'aggiunta nella formulazione del chitosano metacrilato come componente polimerica bio-based. A tal proposito, si è partiti da una formulazione che si era già dimostrata stampabile, contenente 10 mL di acqua di grado Milli-Q, 50 mg di $f\text{-MoS}_2$, 1,78 mL di PEGDA e 70 mg di fotoiniziatore Irgacure 2959 (0,6% p/p). Nella formulazione utilizzata in questo lavoro di tesi, invece, è stato aggiunto un quantitativo non trascurabile di componente polimerica bio-based (66% p/p di MCH) ed è stato ridotto il quantitativo di fotoiniziatore al 0,1% p/p, che è risultato sufficiente per il completamento della stampa.

In realtà, la fabbricazione additiva degli idrogeli ha avuto successo utilizzando il fotoiniziatore LAP, mentre con il fotoiniziatore Irgacure 2959 non si è riusciti a procedere con la stampa degli strati contenenti $f\text{-MoS}_2$, nonostante il tentativo di aumentare i tempi di esposizione dei singoli layer. È stato ipotizzato dunque che in questo caso la riuscita della stampa sia stata influenzata negativamente dalla minore solubilità dell'Irgacure 2959 in acqua rispetto al LAP e dalla minore assorbimento della luce che si verifica utilizzando il fotoiniziatore Irgacure 2959 piuttosto che il LAP alla lunghezza d'onda della stampante 3D (385 nm) [76].

Inoltre, le polveri di $f\text{-MoS}_2$, inizialmente utilizzate nella formulazione, sono risultate troppo disperse, in quanto prima di essere funzionalizzate sono state trattate con il sonicatore a punta, ostacolando la riuscita della stampa. Questo fenomeno può essere spiegato considerando che il $f\text{-MoS}_2$ si presenta come un materiale nero e conferisce questa colorazione alla formulazione in cui viene aggiunto anche se in piccole quantità (Figura 40).



Figura 40. Colorazione nera della formulazione fotoreticolabile contenente il $f\text{-MoS}_2$.

Di conseguenza, la sua aggiunta alla formulazione potrebbe determinare un effetto schermante (effetto ombra), già osservato per nanomateriali come il WS_2 [153] ed il $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [154], in base al quale il $f\text{-MoS}_2$ assorbe parte della radiazione UV, riducendo così l'intensità

luminosa effettiva disponibile per la resina. Quindi complessivamente la migliore dispersione del materiale 2D, che si ottiene trattando le polveri di 1T-MoS₂ con il sonificatore a punta, potrebbe ostacolare maggiormente la fotopolimerizzazione del singolo strato proprio a causa della maggiore rilevanza dell'effetto ombra, considerando che una migliore dispersione espone più area superficiale del materiale. Inoltre, è stato valutato che la migliore dispersione può influenzare negativamente la viscosità della formulazione e modificare altre proprietà di stampabilità [155]. Di conseguenza, si è deciso di non procedere con il trattamento con la sonda ad ultrasuoni, bensì di funzionalizzare direttamente l'1T-MoS₂, in modo da inserire nella formulazione un materiale 2D *f*-MoS₂, che presentasse la più bassa interazione possibile con la luce utilizzata per far avvenire la reticolazione chimica dell'idrogel ibrido e che consentisse dunque la riuscita della stampa.

3.3 Caratterizzazione degli idrogeli ibridi

Gli idrogeli ibridi prodotti utilizzando come fotoiniziatore l'Irgacure 2959 sono stati il risultato di uno studio preliminare volto all'introduzione del chitosano metacrilato nella formulazione fotoreticolabile. Invece, il fotoiniziatore LAP, date le sue vantaggiose proprietà rispetto all'Irgacure 2959 [76], è stato utilizzato in una fase successiva che ha previsto poi la caratterizzazione degli idrogeli ibridi fabbricati. La caratterizzazione è uno step fondamentale per determinare la capacità di rigonfiamento degli idrogeli, in modo da agire eventualmente sulla stabilizzazione del contenuto d'acqua, e per valutare il comportamento piezoresistivo degli idrogeli e, di conseguenza, l'applicabilità degli idrogeli ibridi prodotti nell'ambito della sensoristica flessibile.

3.3.1 Microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM)

Dalle immagini SEM degli idrogeli ibridi prodotti (Figura 41) si può osservare la superficie irregolare e porosa del materiale, derivante della presenza di $f\text{-MoS}_2$. Infatti, la presenza di gruppi organici sulla superficie del MoS_2 2D, indotta dal processo di funzionalizzazione, migliora il legame tra la componente polimerica ed il MoS_2 durante la reticolazione chimica, contribuendo alla stabilità strutturale dell'idrogel. Durante l'essiccazione del campione, effettuata per poter analizzare gli idrogeli ibridi, come indicato nel Capitolo 2, 2.2.2.7 Microscopia elettronica a scansione a emissione di campo (FE-SEM), l'acqua contenuta nel reticolo tridimensionale dell'idrogel viene persa e questo dovrebbe comportare un cedimento strutturale dell'idrogel, che sarebbe individuato da una superficie priva di porosità nelle immagini FE-SEM [6]. L'osservazione, invece, di una superficie porosa, individuata per gli idrogeli ibridi prodotti, indica che il collasso della struttura interna dell'idrogel è stato limitato, probabilmente dall'incorporazione del $f\text{-MoS}_2$, che ha quindi rafforzato la rete tridimensionale del materiale. Queste osservazioni sono supportate dalle valutazioni effettuate Domenici *et al.* [6], in merito all'effetto del MoS_2 nell'idrogel.

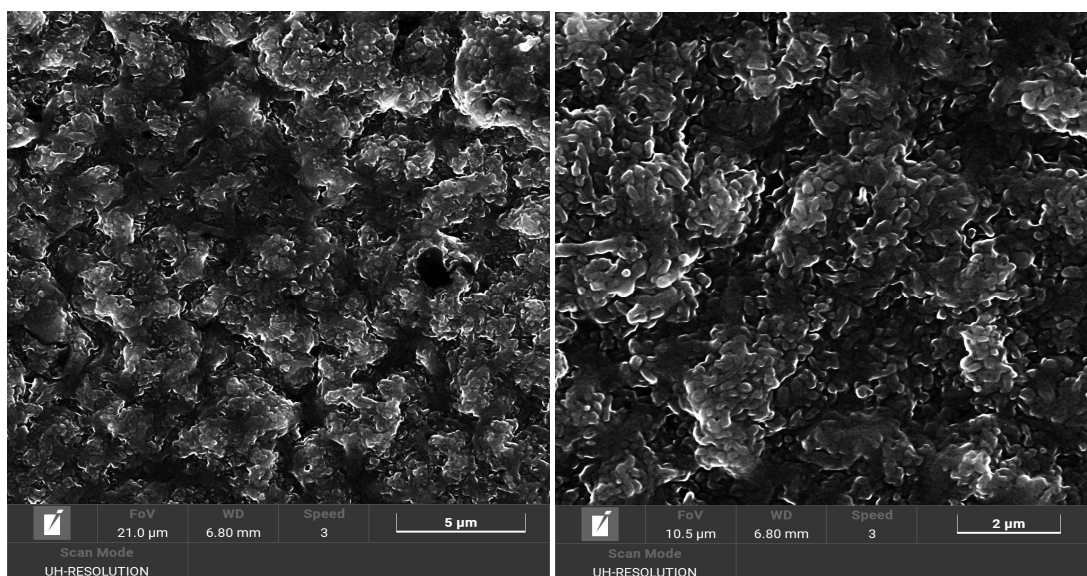


Figura 41. Immagini SEM della superficie dell'idrogel ibrido $f\text{-MoS}_2$ /PEGDA/PANI.

Le immagini di mappatura degli elementi (Figura 42) poi rivelano una distribuzione omogenea degli elementi Mo e S nella porzione di campione analizzato, suggerendo

la buona dispersione del f -MoS₂ e la buona compatibilità tra f -MoS₂ e la matrice dell'idrogel. Infatti, la presenza dei gruppi organici sulla superficie del MoS₂, ha consentito l'instaurarsi di legami covalenti tra il MoS₂ e la componente polimerica dell'idrogel e, dunque, l'integrazione del materiale 2D nella rete tridimensionale dell'idrogel, portando alla formazione di idrogeli ibridi di classe II (Capitolo 1, 1.1.4 Idrogeli ibridi). In particolare, è stato suggerito l'attacco dei radicali polimerici in posizione *orto* rispetto al gruppo metossi (-OCH₃) legato all'anello benzenico del sale di diazonio [6].

Inoltre, la presenza del Cl e del N è indicativa dell'incorporazione del polimero conduttivo PANI nell'idrogel. Il meccanismo proposto prevede che la presenza del HCl determina la protonazione dei monomeri di anilina, che diventano più idrofili, mentre il KPS, che agisce come agente ossidante, genera specie ossidanti in soluzione acida; queste specie ossidano i monomeri di anilina, portando alla polimerizzazione interfacciale, che inizia all'interfaccia tra esano e idrogel e prosegue all'interno dell'idrogel. Infatti, i monomeri idrofili diffondono dalla soluzione organica alla fase acquosa dell'idrogel con polimerizzazione in corrispondenza della rete tridimensionale idrofila del materiale, costituita da PEGDA puro o combinato con MCH, generando una rete semi-interpenetrante. Inoltre, il PANI può interagire con i nanosheets di MoS₂ mediante interazioni π - π [6].

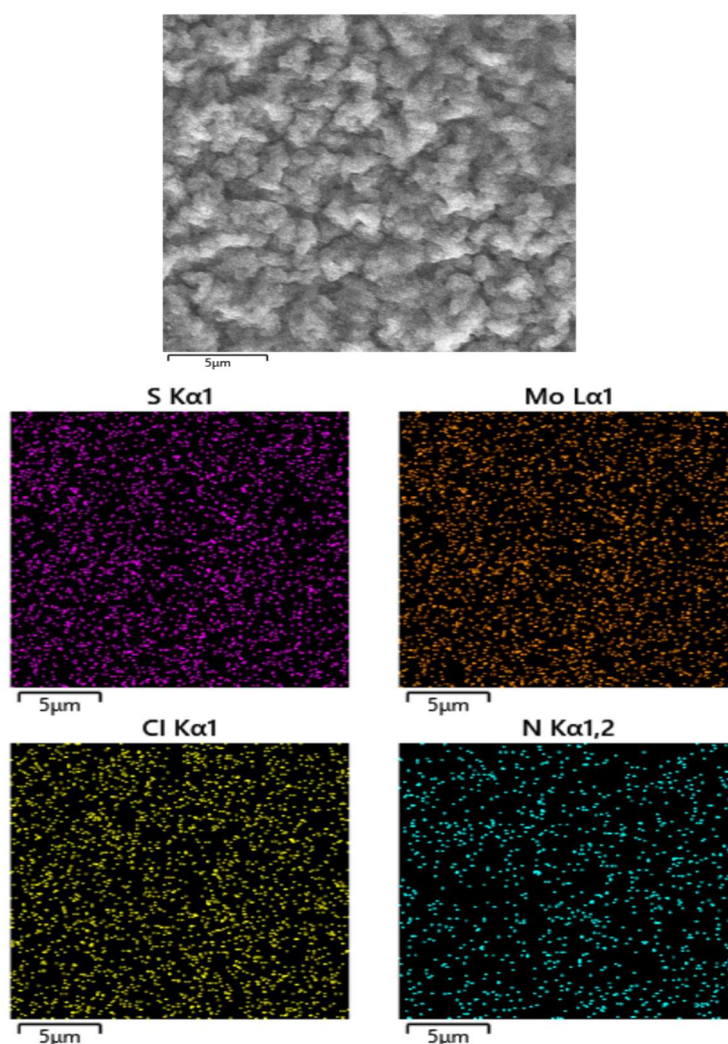


Figura 42. Mappatura elementare EDX della superficie dell'idrogel ibrido f -MoS₂/PEGDA/PANI.

3.3.2 Prove di rigonfiamento

Le curve di rigonfiamento degli idrogeli prodotti f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI, f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI-3DP e f -MoS₂/PEGDA/PANI sono mostrate in Figura 43. I risultati indicano che gli idrogeli raggiungono un contenuto d'acqua superiore al 90% a 24h di immersione in acqua di grado Milli-Q, a dimostrazione della loro elevata capacità di trattenere una elevata quantità di acqua all'interno della matrice. Gli idrogeli contenenti MCH e PEGDA come componenti polimeriche sembrano raggiungere un livello di equilibrio del contenuto d'acqua già dopo 90 minuti di immersione, mentre gli idrogeli contenenti solo PEGDA mostrano un aumento del grado di rigonfiamento anche oltre questo tempo.

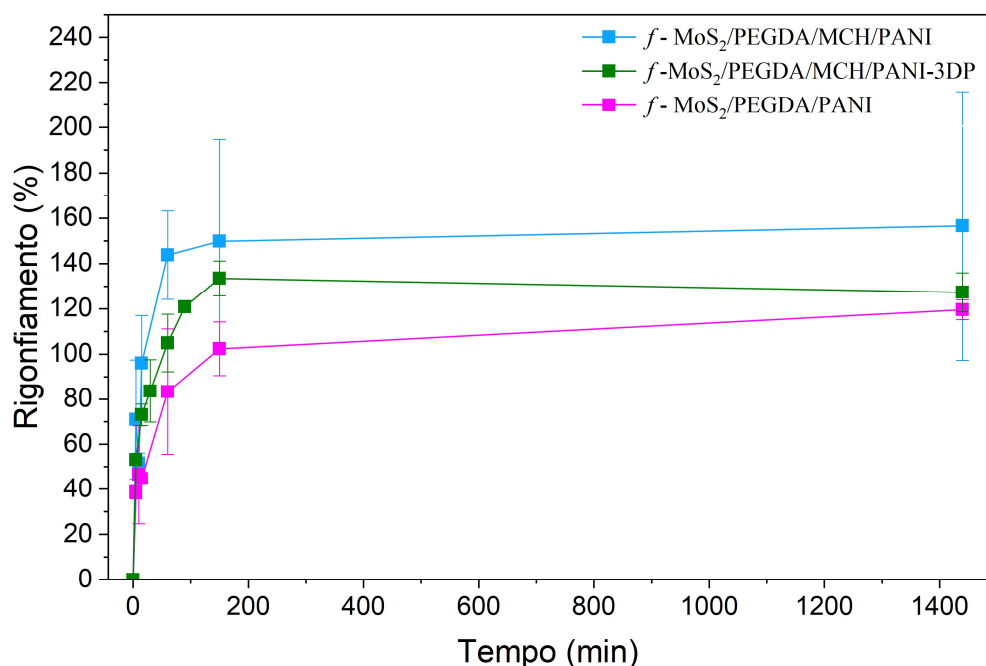


Figura 43. Curve di rigonfiamento degli idrogeli f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI (in azzurro), f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI-3DP (in verde) e f -MoS₂/PEGDA/PANI (in fucsia) per un tempo di immersione di 24h in acqua di grado Milli-Q.

Per gli idrogeli f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI, f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI-3DP e f -MoS₂/PEGDA/PANI è stato registrato un valore di rigonfiamento del $156,53 \pm 59,29\%$, $127,28 \pm 8,57\%$ e $119,52 \pm 4,41\%$ rispettivamente dopo 24h di immersione in acqua di grado Milli-Q (Figura 44). In particolare, gli idrogeli con una rete tridimensionale costituita da MCH in combinazione con il PEGDA presentano dopo le 24h di immersione un grado di rigonfiamento più elevato rispetto agli idrogeli contenenti solo PEGDA, analogamente a quanto è stato riportato in letteratura [156]. A tal proposito, il MCH presenta lungo la catena polimerica gruppi idrofilici idrossilici (-OH) ed amminici (-NH₂) non reagiti, che possono formare legami a idrogeno con l'acqua, mentre il PEGDA presenta lungo la catena atomi di ossigeno, che conferiscono al polimero la capacità di legarsi con l'acqua. Complessivamente, la presenza del MCH in combinazione con il PEGDA garantisce un maggiore grado di rigonfiamento, in quanto probabilmente la presenza del PEGDA puro come componente polimerica comporta una elevata densità di reticolazione dell'idrogel, con conseguente limitazione della penetrazione delle molecole d'acqua nel campione. Si può, invece, ipotizzare che la presenza del MCH riduce la concentrazione dei gruppi funzionali reattivi (legame C=C) nella formulazione fotoreticolabile, riducendo di

conseguenza la densità di reticolazione dell'idrogel e consentendo una maggiore penetrazione dell'acqua nella rete tridimensionale [157].

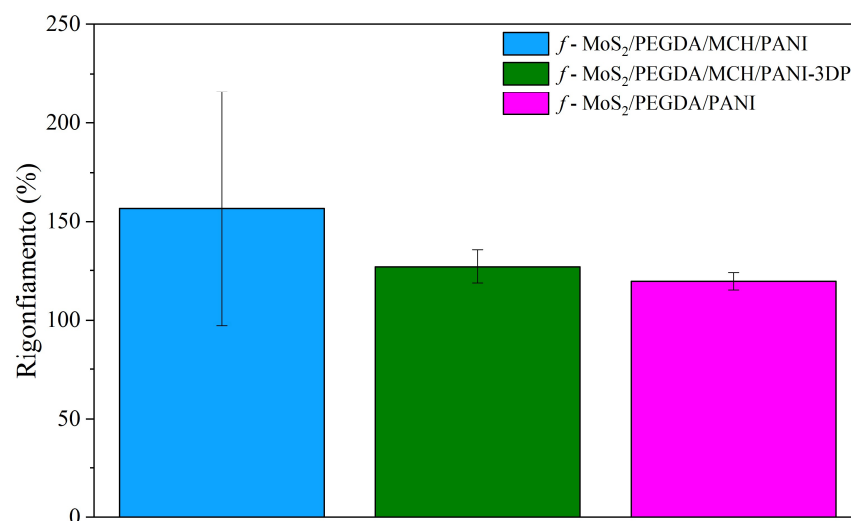


Figura 44. Confronto del grado di rigonfiamento dopo 24h di immersione in acqua di grado Milli-Q degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ (in azzurro), $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI-3DP}$ (in verde) e $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ (in fucsia).

Di seguito sono rappresentate le variazioni dimensionali tra lo stato rigonfiato ed essiccato degli idrogeli ibridi prodotti. Nel caso degli idrogeli ibridi $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ (Figura 45) con l'essiccazione si osserva una riduzione delle dimensioni del campione di 0,27 cm (da 1,44 cm nello stato rigonfiato a 1,17 cm nello stato essiccato).

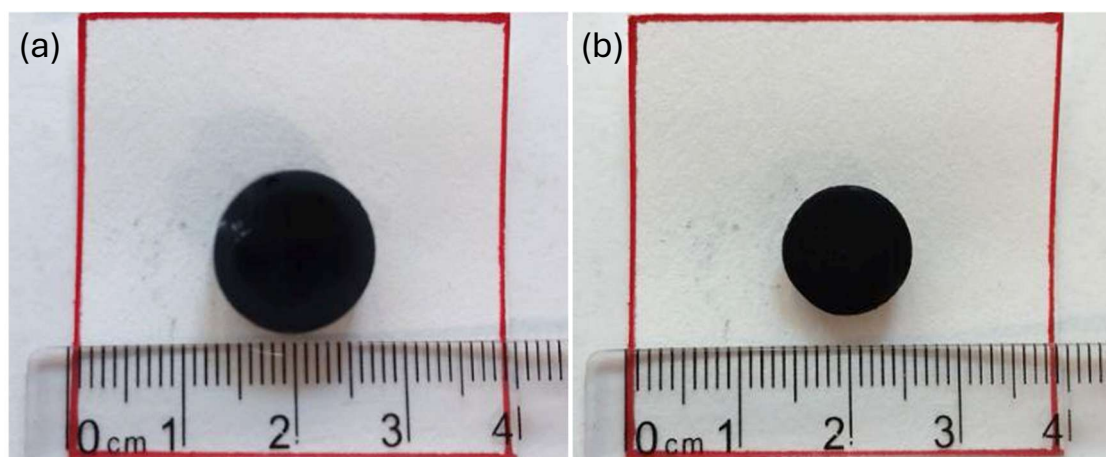


Figura 45. Confronto (a) dello stato rigonfiato e (b) dello stato essiccato dell'idrogel $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$.

Per gli idrogeli ibridi $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI-3DP}$, invece, la variazione dimensionale è di 0,14 cm (da 0,71 cm misurati nello stato rigonfiato a 0,57 cm nello stato essiccato) (Figura 46).

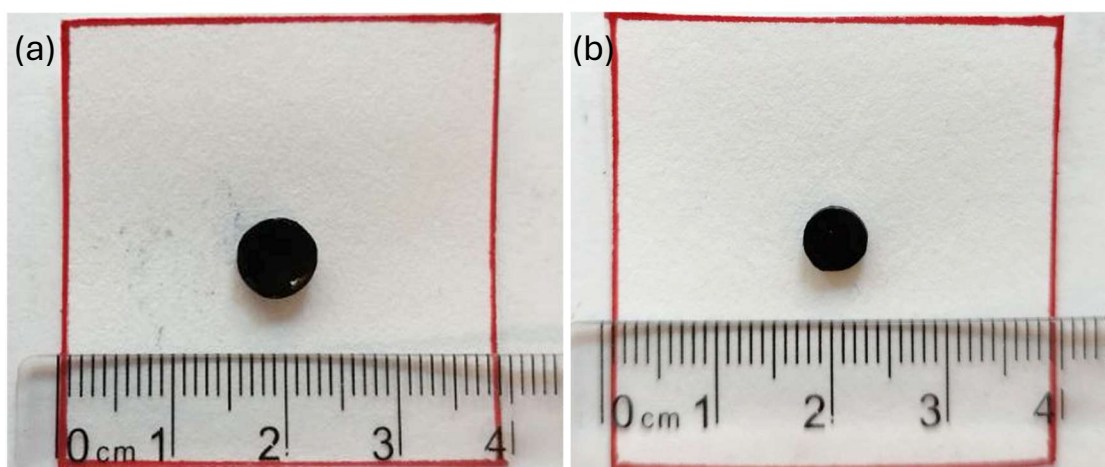


Figura 46. Confronto (a) dello stato rigonfiato e (b) dello stato essiccato dell'idrogel $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI-3DP}$.

Gli idrogeli ibridi $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$, infine, presentano una differenza di dimensione di 0,41 cm tra lo stato rigonfiato e lo stato essiccato (da 1,435 cm a 1,030 cm) (Figura 47).

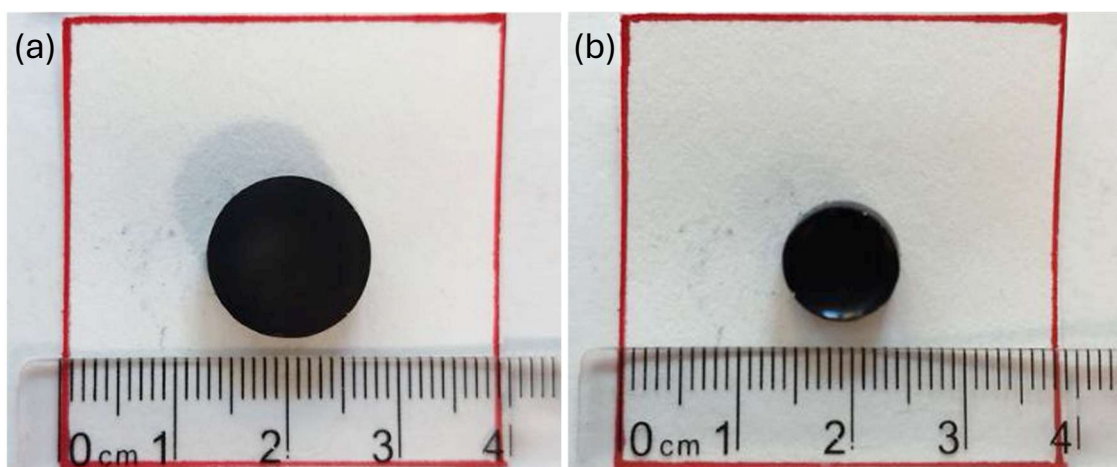


Figura 47. Confronto (a) dello stato rigonfiato e (b) dello stato essiccato dell'idrogel $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$.

Complessivamente, gli idrogeli ibridi contenenti PEGDA ha mostrato quindi la maggiore variazione dimensionale tra lo stato rigonfiato e lo stato essiccato, mentre gli idrogeli contenenti anche MCH hanno presentato una differenza dimensionale più contenuta, indicando una maggiore capacità di trattenere l'acqua contenuta nella rete tridimensionale del materiale.

Infine, per stabilizzare il contenuto d'acqua degli idrogeli è stata sperimentata l'incorporazione del sale CaCl_2 , secondo la procedura riportata nel Capitolo 2, 2.2.1.2.4 *Incorporazione del cloruro di calcio (CaCl_2)*. Per valutare la stabilità degli idrogeli contenenti CaCl_2 , è stato misurato il rilascio d'acqua in aria ed il rigonfiamento in acqua dei campioni. Le curve ottenute sono state confrontate con

quelle dei campioni senza CaCl_2 , ottenute nelle condizioni definite precedentemente. I grafici di confronto relativi al rilascio di acqua sono riportati in Figura 48a e 48b rispettivamente per gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ e $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$.

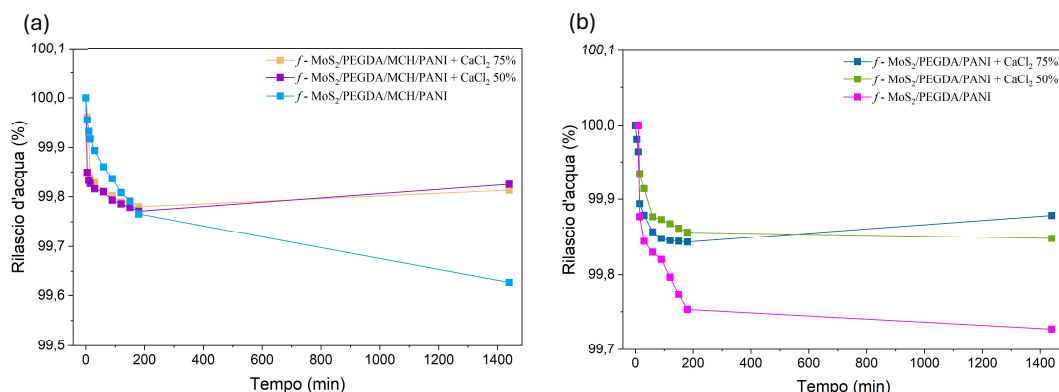


Figura 48. (a) Curve di rilascio dell'acqua per un tempo di 24h degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ (in cobalto), $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ caricato con CaCl_2 in una soluzione al 50% rispetto alla saturazione (in viola) e $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ caricato con CaCl_2 in una soluzione al 75% rispetto alla saturazione (in senape). (b) Curve di rilascio dell'acqua per un tempo di 24h degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ (in blu), $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ caricato con CaCl_2 in una soluzione al 50% rispetto alla saturazione (in rosa) e $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ caricato con CaCl_2 in una soluzione al 75% rispetto alla saturazione (in verde).

È interessante notare che gli idrogeli senza sale mostrano un rilascio d'acqua continuo nel tempo, mentre gli idrogeli contenenti CaCl_2 dopo 200 minuti di esposizione in aria mostrano un aumento progressivo del quantitativo d'acqua contenuto nella rete polimerica dell'idrogel. Questo fenomeno può essere attribuito alla presenza del CaCl_2 nell'idrogel, che conferisce buone caratteristiche igroscopiche al materiale.

I grafici di confronto relativi invece al rigonfiamento in acqua sono riportati in Figura 49a e 49b rispettivamente per gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ e $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$.

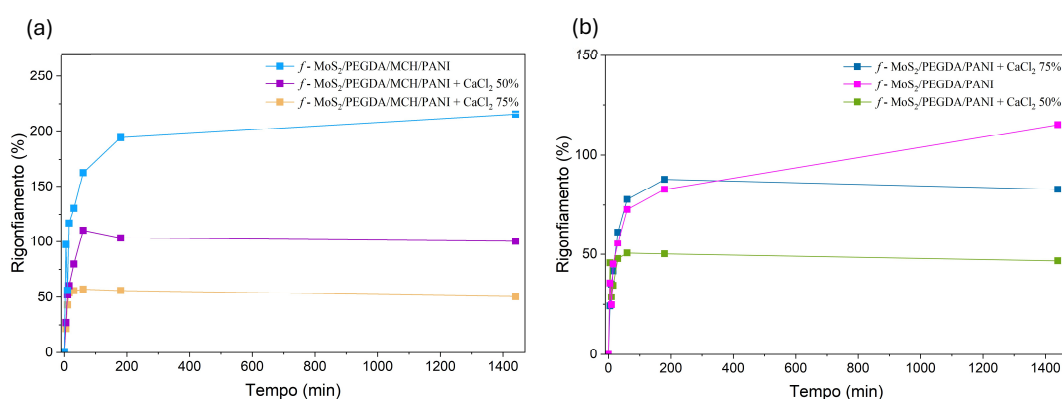


Figura 49. (a) Curve di rigonfiamento per un tempo di immersione di 24h degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ in acqua di grado Milli-Q (in cobalto), $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ in una soluzione satura di CaCl_2 saturata al 50% (in viola) e $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ in una soluzione di CaCl_2 saturata al 75% (in senape). (b) Curve di rigonfiamento per un tempo di immersione di 24h degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ in acqua di grado Milli-Q (in blu), $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ in una soluzione satura di CaCl_2 saturata

al 50% (in rosa) e *f*-MoS₂/PEGDA/PANI caricato con CaCl₂ in una soluzione al 75% rispetto alla saturazione (in verde) per un tempo di immersione di 24h in acqua di grado Milli-Q.

Gli idrogeli con CaCl₂ risultano caratterizzati da un grado di rigonfiamento inferiore rispetto agli idrogeli senza sale dopo le 24h di immersione in acqua di grado Milli-Q, di conseguenza, è possibile dedurre che l'incorporazione del sale negli idrogeli potrebbe comportare la stabilizzazione del materiale nei confronti del processo di evaporazione e di assorbimento dell'acqua, nell'ottica di garantire la stabilità di rilevazione dei sensori flessibili basati sugli idrogeli ibridi prodotti.

Poiché gli idrogeli ibridi sono risultati dotati di caratteristiche igroscopiche, si potrebbe ipotizzare l'utilizzo di tali idrogeli in dispositivi indossabili traspiranti, al fine di sfruttare l'assorbimento dell'umidità dell'aria ed il ridotto grado di rigonfiamento per stabilizzare il funzionamento dei sensori relativamente al processo di essiccazione che si verificherebbe in aria.

3.3.3 Prove elettrochimiche

La caratterizzazione elettrochimica degli idrogeli $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/MCH/PANI}$, $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/PANI}$ ed $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/MCH/PANI-3DP}$ è volta a valutare l'applicabilità degli idrogeli prodotti come sensori piezoresistivi ed è stata effettuata mediante cronoamperometria e voltometria a scansione lineare (LSV).

3.3.3.1 Cronoamperometria

La cronoamperometria è stata adoperata per valutare la sensibilità e la stabilità degli idrogeli ibridi prodotti nei confronti di un processo di caricamento e scaricamento di un peso nel tempo. Dai dati cronoamperometrici si può valutare che sia gli idrogeli $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/MCH/PANI}$ che gli idrogeli $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/PANI}$ sono risultati sensibili a pressioni applicate dai 0,08 ai 2,50 kPa per un tempo totale di 300 s (Figura 50a e 50b).

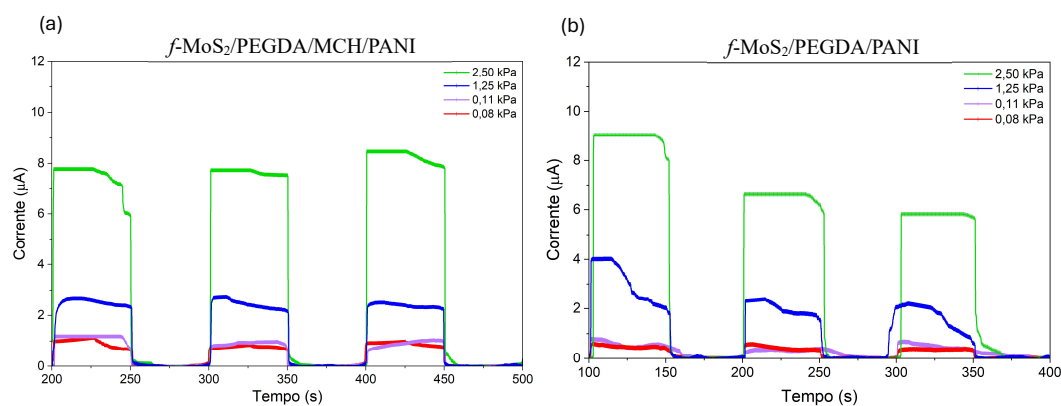


Figura 50. Dati cronoamperometrici degli idrogeli (a) $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/MCH/PANI}$ e (b) $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/PANI}$ in funzione della pressione applicata.

In particolare, per entrambi i campioni è stato registrato un incremento di corrente all'aumentare della pressione applicata. Tuttavia, nel caso degli idrogeli contenenti solo PEGDA è possibile osservare un trend in base al quale la corrente diminuisce nel tempo, soprattutto per pesi più elevati, mentre gli idrogeli contenenti anche MCH mostrano un andamento della corrente nel tempo più riproducibile, risultando dunque più stabili. Inoltre, gli idrogeli $f\text{-MoS}_2\text{/PEGDA/MCH/PANI}$ risultano essere molto più sensibili a valori inferiori di pressione di 0,08 e 0,11 kPa rispetto agli idrogeli contenenti solo PEGDA (Figura 51a e 51b).

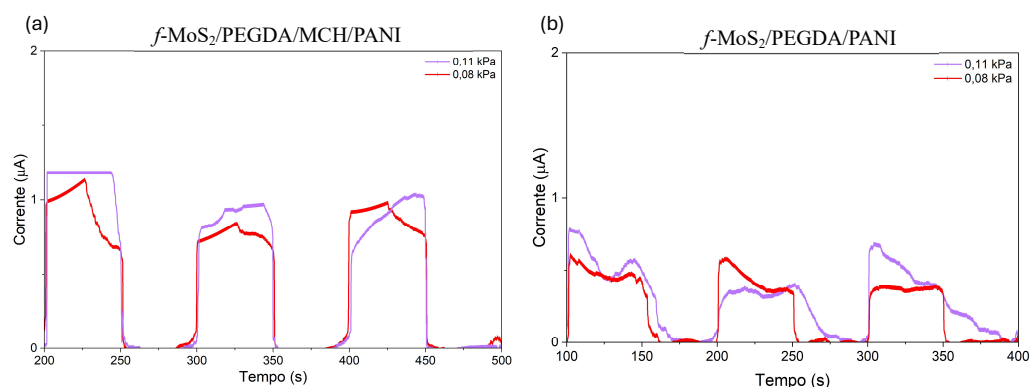


Figura 51. Dati cronoamperometrici degli idrogeli (a) *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI e (b) *f*-MoS₂/PEGDA/PANI a pressioni inferiori.

La maggiore sensibilità dell'idrogel *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI potrebbe essere legata alla minore densità di reticolazione del materiale, che, come precedentemente ipotizzato, si ottiene combinando il PEGDA al MCH nella rete tridimensionale. Infatti, una minore densità di reticolazione porta alla formazione di un numero ridotto di legami incrociati nella rete polimerica ed è associata ad una minore rigidità dell'idrogel, che risulterà più sensibile alla deformazione [158]. Queste considerazioni possono spiegare la maggiore sensibilità osservata a bassi pesi applicati per gli idrogeli contenenti MCH e PEGDA, in modo analogo a quando è stato valutato in letteratura per il sensore di pressione a base di gomma di carrube (LBG), alcol polivinilico (PVA) e nanotubi di carbonio (CNT) [159]. Al contrario, nel caso degli idrogeli contenenti solo PEGDA, la maggiore densità di reticolazione ha conferito maggiore rigidità all'idrogel, rendendolo meno deformabile. Di conseguenza, gli idrogeli contenenti MCH si presentano come migliori candidati per applicazioni come sensori piezoresistivi, rispetto ai campioni contenenti solo PEGDA.

Gli idrogeli *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI-3DP, invece, sono risultati molto instabili, in quanto presentano una diminuzione improvvisa della corrente in poco tempo, a seguito dell'applicazione del peso (Figura 52). Inoltre, per un basso peso applicato (0,08 kPa) non sono stati in grado di distinguere la condizione di carico applicato dalla condizione di assenza di carico e sono risultati poco sensibili, in quanto è stata misurata una corrente inferiore (0,32 μA a 0,08 kPa) rispetto a quella rilevata con gli idrogeli prodotti con la lampada UV (1 μA e 0,50 μA a 0,08 kPa per gli idrogeli *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI e *f*-MoS₂/PEGDA/PANI rispettivamente).

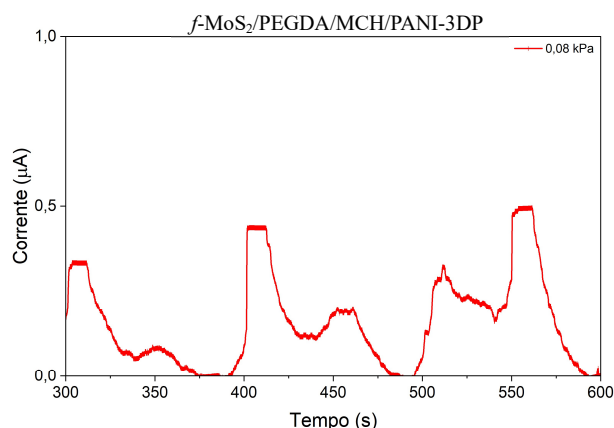


Figura 52. Dati cronoamperometrici degli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI-3DP}$.

Questa poca stabilità e sensibilità degli idrogeli ibridi prodotti mediante fabbricazione additiva può essere attribuita ad una densità di reticolazione elevata dei componenti, considerando che per minimizzare l'effetto ombra è stata utilizzata un'alta intensità luminosa ed uno spessore del singolo strato contenuto, e/o ad una disposizione anisotropa dei nanosheets parallelamente al piano del layer [160]. Una densità di polimerizzazione elevata, inoltre, ha come effetto secondario quello di limitare l'incorporazione dell'anilina e la corrispondente polimerizzazione all'interfaccia con la rete polimerica. In questo modo quindi non è stato ottenuto un miglioramento effettivo della conducibilità elettrica dei campioni.

3.3.3.2 Voltammetria a scansione lineare (LSV)

Le curve $I-V$ acquisite con pressioni da 0,08 a 2,50 kPa (Figura 53a e 53b) mostrano un comportamento di tipo Schottky (curve asimmetriche e non lineari) sia per gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ che per gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$. Questo andamento caratteristico è stato attribuito alla formazione di un'eterogiunzione tra il MoS_2 2D in fase metallica 1T, a cui sono state attribuite le caratteristiche tipiche di un semiconduttore di tipo n, e le catene di polimero conduttivo PANI avvolte attorno ad esso, che si comportano come un semiconduttore di tipo p [6, 148]. Il contatto tra questi due materiali comporta l'allineamento dei livelli di Fermi all'equilibrio termodinamico, che viene raggiunto grazie al flusso di lacune dal lato p al lato n ed elettroni dal lato n al lato p. Il flusso comporta la ricombinazione di elettroni e lacune, con formazione della zona di svuotamento e di uno strato di accumulo di elettroni sul lato PANI e di lacune sul lato MoS_2 . Questa regione di carica spaziale genera un campo elettrico, che causa la flessione della banda di energia e la creazione di una barriera di Schottky [148].

In particolare, si può osservare che, all'aumentare del peso applicato, la pendenza, ovvero la conduttanza (inverso della resistenza), della curva $I-V$ registrata aumenta.

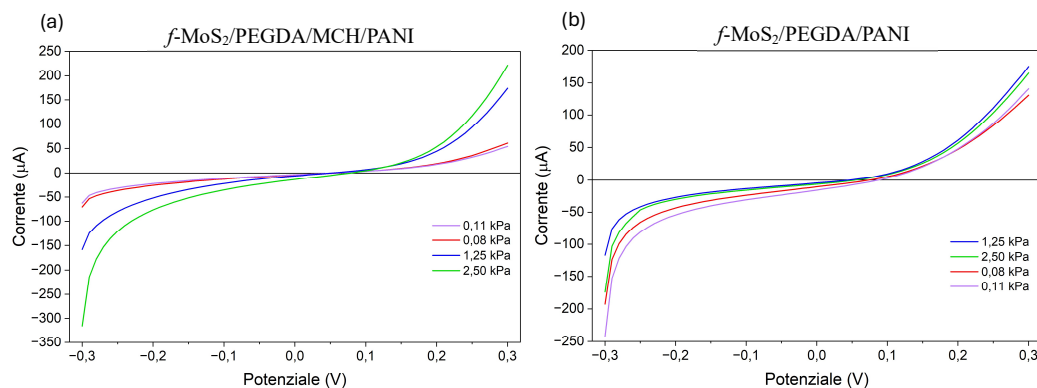


Figura 53. Caratteristiche I-V degli idrogeli (a) $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ e (b) $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ in funzione della pressione applicata.

La resistenza è stata calcolata dalle curve applicando la legge di Ohm (Equazione (4)). Sia gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ che gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ presentano, come dedotto dall'osservazione delle curve I - V , una riduzione della resistenza con l'aumento del carico applicato (Figura 54a e 54b), evidenziando deformazioni di diversa intensità. Questo andamento può essere attribuito al fenomeno descritto precedentemente (vedi Figura 19), in base al quale una deformazione del materiale riduce la distanza tra i fogli 2D di MoS_2 incorporati nell'idrogel, comportando un aumento dei punti di contatto tra i nanosheets e promuovendo anche la trasformazione dei punti di contatto da contatti faccia-bordare a contatti faccia-faccia. In particolare, è stato ipotizzato che, aumentando il carico applicato sul campione, viene favorita una disposizione più anisotropa dei nanosheets di MoS_2 , che con la progressiva deformazione si orientano parallelamente fra loro, e questo induce un aumento dei contatti superficiali tra i nanosheets, determinando una progressiva riduzione della resistenza del campione [6,150].

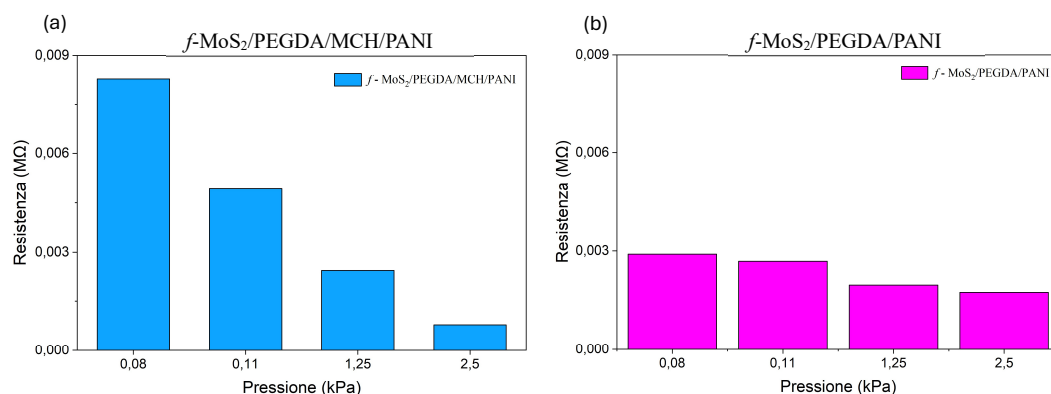


Figura 54. (a, b) Andamenti della resistenza degli idrogeli (a) $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ e (b) $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$ in funzione della pressione applicata.

Si può osservare che gli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{MCH}/\text{PANI}$ mostrano una diminuzione lineare della resistenza all'aumentare della pressione applicata rispetto agli idrogeli $f\text{-MoS}_2/\text{PEGDA}/\text{PANI}$, per i quali la resistenza varia poco. Questi risultati, dunque, confermano che nel caso degli idrogeli contenenti MCH e PEGDA, essendo meno rigidi, l'aumento della deformazione, indotta da

maggiori pressioni applicate, risultata più evidente. Di conseguenza, gli idrogeli f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI sono caratterizzati da un comportamento piezoresistivo migliore.

3.3.4 Prove elettromeccaniche

Le proprietà meccaniche degli idrogeli ibridi prodotti con la stampa 3D sono state valutate mediante prove elettromeccaniche di compressione. Dal grafico carico-deformazione ricavato (Figura 55), si osserva un primo tratto in cui bassi sforzi hanno indotto una deformazione importante (fino al 10%), in modo analogo al comportamento generalmente osservato per gli idrogeli, e ciò è attribuito ad una parziale espulsione dell'acqua libera contenuta nell'idrogel [161]. Dopodiché, si osserva un aumento della deformazione all'aumentare del carico applicato, con piccole rotture attorno al 10% ed al 20% di deformazione, ed una rottura del campione attorno al 30% di deformazione, in corrispondenza di un carico a rottura di 38,36 kPa.

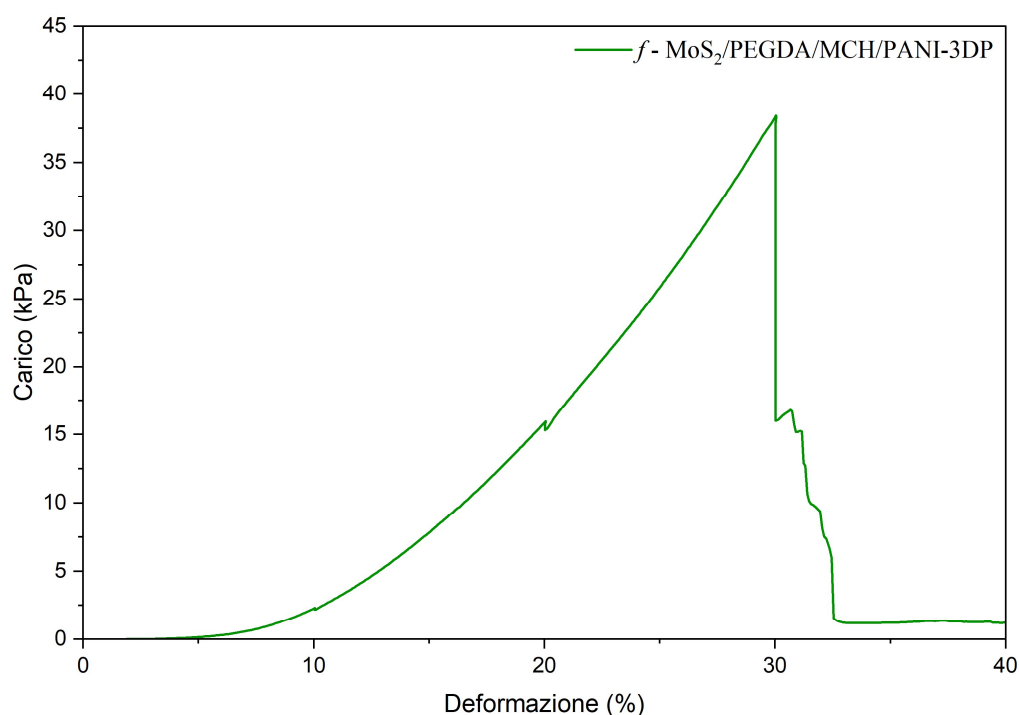


Figura 55. Curva sforzo-deformazione degli idrogeli f -MoS₂/PEGDA/MCH/PANI-3DP.

3.3.5 Prospettive future

I risultati ottenuti hanno confermato che il MoS₂ 2D, prodotto mediante sintesi idrotermale nella fase mista 1T/2H e funzionalizzato con il sale di diazonio 4-Methoxybenzenediazonium tetrafluoroborate per stabilizzare la fase 1T, ha consentito una risposta piezoresistiva dell'idrogel ibrido. A tal proposito, gli idrogeli ibridi *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI sviluppati hanno mostrato prestazioni rilevanti per l'applicazione come sensori piezoresistivi. I campioni, infatti, hanno presentato un comportamento piezoresistivo in un intervallo di pressione compreso tra 0,08 e 2,50 kPa, ovvero tra 0,60 e 18,75 mmHg, utile a dimostrare la sensibilità di questi materiali prodotti ai normali valori della pressione arteriosa (120 mmHg per la pressione sistolica e 80 mmHg per quella diastolica). Di conseguenza, i sensori *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI prodotti risultano integrabili in dispositivi indossabili per la misurazione della pressione arteriosa. Per quanto riguarda, invece, gli idrogeli *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI-3DP, sono necessari ulteriori studi per ottimizzare i parametri di stampa, riducendo la densità di reticolazione e/o aumentando lo spessore dei singoli layer, al fine di favorire una configurazione più isotropa dei nanosheets nei singoli layer di stampa e migliorare così la sensibilità alla deformazione dei campioni prodotti mediante DLP, garantendo anche in questo caso un adeguato comportamento piezoresistivo.

4. Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati prodotti e caratterizzati idrogel ibridi che incorporano nanosheets bidimensionali di MoS₂ nella fase mista 1T/2H, con l'obiettivo di verificarne l'idoneità per applicazioni in dispositivi indossabili. Il materiale 2D è stato ottenuto mediante sintesi idrotermale (1T-MoS₂) e successivamente è stato sottoposto ad un trattamento con il sonificatore ad ultrasuoni (1T-MoS₂-tip) per migliorare la dispersione del MoS₂ e ridurre la dimensione degli aggregati, con l'obiettivo di valutare il comportamento del materiale aggregato e del materiale sonicato nella matrice polimerica dell'idrogel. Infine, si è proceduto con la funzionalizzazione del materiale, utilizzando un sale di diazonio arilico (*f*-MoS₂), al fine di stabilizzare la fase 1T.

L'analisi diffrattometrica XRD e le analisi spettroscopiche UV-Vis e Raman hanno indicato la sinterizzazione della fase 1T metallica del MoS₂, coesistente con la fase 2H semiconduttrice. La funzionalizzazione del piano basale del MoS₂ con il sale di diazonio, invece, è stata confermata dall'analisi spettroscopica ATR-FTIR. Inoltre, la microscopia elettronica HR-TEM è stata adoperata per caratterizzare morfologicamente le polveri prodotte, consentendo una stima della distanza interplanare del reticolo, corrispondente a 1,02 ($\pm$ 0,05) nm e 1,18 ($\pm$ 0,12) nm per il piano (002) dell'1T-MoS₂ e dell'1T-MoS₂-tip rispettivamente. Infine, la valutazione del potenziale Zeta, che per il *f*-MoS₂ è risultato maggiore rispetto a quello misurato per l'1T-MoS₂, ha confermato la funzionalizzazione del piano basale con gruppi organici.

Successivamente sono stati fabbricati, utilizzando una lampada UV, gli idrogeli ibridi reticolati di colore scuro *f*-MoS₂/PEGDA/PANI, più compatti, e *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI, più morbidi al tatto. La stampa 3D DLP, invece, ha portato alla produzione degli idrogeli ibridi reticolati di colore scuro *f*-MoS₂/PEGDA/MCH-3DP.

È stato valutato il rapporto di rigonfiamento dei campioni ottenuti, che è risultato maggiore per gli idrogeli ibridi contenenti MCH, ed è stata sperimentata l'incorporazione del cloruro di calcio (CaCl₂), che si è mostrato efficace nello stabilizzare il contenuto d'acqua dei campioni.

Inoltre, è stata determinata la risposta elettrica degli idrogeli ibridi fabbricati alla presenza ed all'assenza di peso mediante cronoamperometria, mentre la resistenza degli idrogeli ibridi è stata valutata con la prova LSV, mantenendo il peso in posizione durante la misura. Complessivamente, gli idrogeli ibridi *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI e *f*-MoS₂/PEGDA/PANI hanno mostrato un comportamento piezoresistivo in un intervallo di pressione tra 0,08 kPa (0,60 mmHg) e 2,50 kPa (18,75 mmHg), utile a dimostrare la sensibilità di questi materiali ai normali valori della pressione arteriosa (120 mmHg per la pressione sistolica e 80 mmHg per quella diastolica). Tra questi, i campioni *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI sono risultati più sensibili all'applicazione del peso, in quanto a bassi pesi applicati è stata misurata una corrente maggiore (1 μ A a 0,08 kPa) rispetto agli idrogeli *f*-MoS₂/PEGDA/PANI (0,50 μ A a 0,08 kPa). Inoltre, hanno presentato un segnale della corrente più stabile nel tempo (300 s) ed un migliore comportamento piezoresistivo, poiché l'aumento della deformazione, indotta da maggiori pressioni applicate, è risultata più evidente rispetto a quanto è stato osservato per gli idrogeli contenenti solo PEGDA. Pertanto, gli idrogeli ibridi *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI sono i materiali più promettenti per la realizzazione di sensori piezoresistivi da integrare in dispositivi indossabili per il monitoraggio della pressione arteriosa. I campioni *f*-MoS₂/PEGDA/MCH/PANI-3DP, invece, hanno presentato una risposta elettrica instabile ed una bassa sensibilità (0,32 μ A a 0,08 kPa), rispetto agli idrogeli prodotti con la lampada UV. Di conseguenza, sono necessari ulteriori studi per ottimizzare i parametri di stampa, al fine di migliorare la sensibilità dei campioni di piccole dimensioni prodotti con la stampa 3D DLP, garantendo anche in questo caso un adeguato comportamento piezoresistivo.

5. Bibliografia

- [1] Ometov, A., Shubina, V., Klus, L., Skibińska, J., Saafi, S., Pascacio, P., Flueratoru, L., Gaibor, DQ, Chukhno, N., Chukhno, O., Ali, A., Channa, A., Svertoka, E., Qaim, WB, Casanova-Marqués, R., Holcer, S., Torres-Sospedra, J., Casteleyn, S., Ruggeri, G., ... Lohan, ES. Un'indagine sulla tecnologia indossabile: storia, stato dell'arte e sfide attuali. *Reti di computer*, 2021, 193, 108074. <https://doi.org/10.1016/j.comnet.2021.108074>
- [2] Qiu, C., He, M., Xu, S., Ali, AM, Shen, L. e Wang, J. Idrogel ibrido autoadesivo, conduttivo e multifunzionale per dispositivi elettronici flessibili/indossabili basato su sensori triboelettrici e piezoresistivi. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 269, 131825. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.131825>
- [3] Rahmani, P. e Shojaei, A. Una revisione delle caratteristiche, delle prestazioni e delle potenziali applicazioni dei sensori indossabili di pressione/deformazione basati su idrogeli. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 298, 102553. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102553>
- [4] Chen, Y., Lv, C., Ye, X., Ping, J., Ying, Y. e Lan, L. Sensori di pressione a base di idrogeli per sistemi elettronici cutanei. *Matter*, 2025, 8(3), 101992. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2025.101992>
- [5] Feng, Y., Liu, H., Zhu, W., Guan, L., Yang, X., Zvyagin, AV, Zhao, Y., Shen, C., Yang, B. e Lin, Q. Idrogeli conduttivi MXene ispirati ai muscoli con anisotropia e tolleranza alle basse temperature per sensori e array flessibili indossabili. *Materiali funzionali avanzati*, 2021, 31(46). <https://doi.org/10.1002/adfm.202105264>
- [6] Domenici, S., Micheli, S., Crisci, M., Rohnke, M., Hergert, H., Allione, M., Wang, M., Smarlsy, B., Klar, PJ, Lamberti, F., Cimetta, E., Ceseracciu, L., & Gatti, T. Idrogeli covalenti piezoresistivi ibridi 2D MoS₂/PEGDA/PANI per il rilevamento di pressioni da basse a medie. *Piccole strutture*, 2024, 5(10). <https://doi.org/10.1002/sstr.202400131>
- [7] Zhang, D., Ren, B., Zhang, Y., Xu, L., Huang, Q., He, Y., Li, X., Wu, J., Yang, J., Chen, Q., Chang, Y. e Zheng, J. Dalla progettazione alle applicazioni di sensori di deformazione in idrogeli sensibili agli stimoli. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(16), 3171–3191. <https://doi.org/10.1039/c9tb02692d>
- [8] Bharti, S., Tripathi, SK e Singh, K. Recenti progressi nelle nanostrutture di MoS₂ per applicazioni biomediche: approccio sperimentale e computazionale. *Analytical Biochemistry*, 2024, 685, 11sarasa404. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2023.115404>
- [9] Chao, Y., Ge, Y., Chen, Z., Cui, X., Zhao, C., Wang, C. e Wallace, GG. Sintesi idrotermale one-pot di compositi MoS₂/PEDOT:PSS processabili in soluzione per supercondensatori ad alte prestazioni. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6), 7285–7296. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21439>
- [10] Chidchai, P., Singpanna, K., Opanasopit, P., Patrojanasophon, P. e Pornpitchanarong, C. Sviluppo di un idrogel di chitosano-metacrilato fotoreticolato incorporato con ciprofloxacina come medicazione per ferite infette. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2024, 7, 100478. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100478>
- [11] Tomczykowa, M., e Plonska-Brzezinska, M. Polimeri conduttori, idrogeli e loro compositi: preparazione, proprietà e bioapplicazioni. *Polimeri*, 2019, 11(2), 350. <https://doi.org/10.3390/polym11020350>

- [12] Prabhakar, PK, Raj, S., Anuradha, PR, Sawant, SN e Doble, M. Studi di biocompatibilità su compositi poliuretanic rivestiti di polianilina e nanoparticelle di polianilina-argento. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 86(1), 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.03.033>
- [13] Ahmed, EM. Idrogel: preparazione, caratterizzazione e applicazioni: una revisione. *Journal of Advanced Research*, 2015, 6(2), 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
- [14] Karoyo, AH e Wilson, LD. Una revisione delle proprietà di progettazione e idratazione degli idrogeli a base di polimeri naturali. *Materials*, 2021, 14(5), 1095. <https://doi.org/10.3390/ma14051095>
- [15] Islam, MR e Oyen, ML. Caratterizzazione meccanica degli idrogeli. In *The Mechanics of Hydrogels*, 2022, pp. 1–24. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102862-9.00014-2>
- [16] Kirschner, CM e Anseth, KS. Idrogeli in ambito sanitario: da microambienti materiali statici a dinamici. *Acta Materialia*, 2013, 61(3), 931–944. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.037>
- [17] Revathi, D., Panda, S., Deshmukh, K., Khotele, N., Murthy, VRK e Pasha, SKK. Idrogeli intelligenti per la sensoristica e la biosensoristica: preparazione, comportamenti intelligenti e applicazioni emergenti. Una revisione completa. *Polymer Testing*, 2025, 150, 108912. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2025.108912>
- [18] Ying, B. e Liu, X. Dispositivi idrogeli simili alla pelle per sensori indossabili, robotica morbida e oltre. *iScience*, 2021, 24(11), 103174. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103174>
- [19] Koungkolos, G., Golzio, M., Laudebat, L., Valdez-Nava, Z., & Flahaut, E. Idrogeli con nanomateriali elettricamente conduttivi per applicazioni biomediche. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11(10), 2036–2062. <https://doi.org/10.1039/d2tb02019j>
- [20] Pinelli, F., Magagnin, L. e Rossi, F. Progressi negli idrogeli per applicazioni di sensoristica: una revisione. *Materials Today Chemistry*, 2020, 17, 100317. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100317>
- [21] Wu, Y., Joseph, S. e Aluru, NR. Effetto della reticolazione sulla diffusione di acqua, ioni e piccole molecole negli idrogeli. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(11), 3512–3520. <https://doi.org/10.1021/jp808145x>
- [22] Dargaville, BL, e Hutmacher, DW. L'acqua come mezzo spesso trascurato all'interfaccia tra materiali e biologia. *Nature Communications*, 2022, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31889-x>
- [23] Yuan, Y., Zhang, Q., Lin, S. e Li, J. Acqua: l'anima degli idrogeli. *Progress in Materials Science*, 2025, 148, 101378. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101378>
- [24] Hoffman, AS. Idrogeli per applicazioni biomediche. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, 64, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>
- [25] Gun'ko, V., Savina, I. e Mikhalovsky, S. Proprietà dell'acqua legata negli idrogeli. *Gel*, 2017, 3(4), 37. <https://doi.org/10.3390/gels3040037>
- [26] Zhan, Y., Fu, W., Xing, Y., Ma, X. e Chen, C. Progressi negli idrogeli polimerici anti-rigonfiamento versatili. *Scienza e Ingegneria dei Materiali: C*, 2021, 127, 112208. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112208>
- [27] Zhang, C., Wang, J., Li, S., Zou, X., Yin, H., Huang, Y., Dong, F., Li, P. e Song, Y. Costruzione e caratterizzazione di idrogeli ionici conduttivi altamente estensibili per sensori flessibili con buone

prestazioni antigelo. *European Polymer Journal*, 2023, 186, 111827. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111827>

[28] Ahmad, Z., Salman, S., Khan, SA, Amin, A., Rahman, ZU, Al-Ghamdi, YO, Akhtar, K., Bakhsh, EM e Khan, SB. Versatilità degli idrogeli: dalle strategie sintetiche, classificazione e proprietà alle applicazioni biomediche. *Gels*, 2022, 8(3), 167. <https://doi.org/10.3390/gels8030167>

[29] Walker, BW, Portillo Lara, R., Mogadam, E., Hsiang Yu, C., Kimball, W. e Annabi, N. Progettazione razionale di idrogeli elettroconduttivi microfabbricati per applicazioni biomediche. *Progress in Polymer Science*, 2019, 92, pp. 135–157. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.007>

[30] Li, Z., Chen, L., Liu, F. e Liu, X. Idrogel a base di chitosano con proprietà estensibili, autoriparanti e autoadesive per applicazioni di rilevamento flessibili. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 726, 138095. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.138095>

[31] Ho, T.-C., Chang, C.-C., Chan, H.-P., Chung, T.-W., Shu, C.-W., Chuang, K.-P., Duh, T.-H., Yang, M.-H. e Tyan, Y.-C. Idrogel: proprietà e applicazioni in biomedicina. *Molecules*, 2022, 27(9), 2902. <https://doi.org/10.3390/molecules27092902>

[32] Mehta, P., Mahadik, K., Kadam, S. e Dhapte-Pawar, V. Applicazioni avanzate di idrogeli verdi nei sistemi di somministrazione di farmaci. In *Applications of Advanced Green Materials*, 2021, pp. 89–130. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820484-9.00004-0>

[33] Mehta, P., Sharma, M. e Devi, M. Idrogeli: una panoramica delle loro classificazioni, proprietà e applicazioni. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2023, 147, 106145. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106145>

[34] Nanda, D., Behera, D., Pattnaik, SS e Behera, AK. Progressi negli idrogeli a base di polimeri naturali: sintesi, applicazioni e direzioni future in campo biomedico e ambientale. *Discover Polymers*, 2025, 2(1). <https://doi.org/10.1007/s44347-025-00017-5>

[35] Luo, M., Zhang, X., Wu, J. e Zhao, J. Modifiche di biomateriali a base di polisaccaridi in relazione struttura-proprietà per applicazioni biomediche. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 266, 118097. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118097>

[36] Chen, Y. Proprietà e sviluppo degli idrogeli. In *Hydrogels Based on Natural Polymers*, 2020, pp. 3–16. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816421-1.00001-x>

[37] Jiang, F., Xu, X.-W., Chen, F.-Q., Weng, H.-F., Chen, J., Ru, Y., Xiao, Q. e Xiao, A.-F. Estrazione, modifica e applicazione biomedica di idrogeli di agarosio: una revisione. *Marine Drugs*, 2023, 21(5), 299. <https://doi.org/10.3390/md21050299>

[38] Zhao, L., Zhou, Y., Zhang, J., Liang, H., Chen, X. e Tan, H. Idrogel a base di polimeri naturali: dai polimeri alle applicazioni biomediche. *Farmaceutica*, 2023, 15(10), 2514. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15102514>

[39] Zhang, N., Wang, J., Ye, J., Zhao, P. e Xiao, M. La modificazione mediante ossialchilazione come metodo promettente per la preparazione di agarosio a basso punto di fusione. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 117, 696–703. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.171>

[40] Nayak, AK e Das, B. Introduzione ai gel polimerici. In *Polymeric Gels*, 2018, pp. 3–27. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102179-8.00001-6>

- [41] Coppola, D., Oliviero, M., Vitale, GA, Lauritano, C., D'Ambra, I., Iannace, S., & de Pascale, D. Collagene marino da fonti alternative e sostenibili: estrazione, lavorazione e applicazioni. *Farmaci marini*, 2020, 18(4), 214. <https://doi.org/10.3390/md18040214>
- [42] Sarrigiannidis, SO, Rey, JM, Dobre, O., González-García, C., Dalby, MJ e Salmeron-Sanchez, M. Un'impresa difficile da realizzare: modifiche all'idrogel di collagene per migliorare le capacità meccaniche e di carico dei fattori di crescita. *Materials Today Bio*, 2021, 10, 100098. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2021.100098>
- [43] Chelu, M., Calderon Moreno, JM, Musuc, AM e Popa, M. Idrogeli rigenerativi naturali per la guarigione delle ferite. *Gel*, 2024, 10(9), 547. <https://doi.org/10.3390/gels10090547>
- [44] Andreazza, R., Morales, A., Pieniz, S. e Labidi, J. Idrogel a base di gelatina: potenziali biomateriali per la bonifica. *Polimeri*, 2023, 15(4), 1026. <https://doi.org/10.3390/polym15041026>
- [45] Bupphathong, S., Quiroz, C., Huang, W., Chung, P.-F., Tao, H.-Y. e Lin, C.-H. Idrogel di metacrilato di gelatina per applicazioni di ingegneria tissutale: una revisione delle modifiche dei materiali. *Pharmaceuticals*, 2022, 15(2), 171. <https://doi.org/10.3390/ph15020171>
- [46] Ali, K., Asad, Z., Agbna, GHD, Saud, A., Khan, A. e Zaidi, SJ. Progressi e innovazioni negli idrogeli per un'agricoltura sostenibile. *Agronomia*, 2024, 14(12), 2815. <https://doi.org/10.3390/agronomy14122815>
- [47] Nath, PC, Debnath, S., Sridhar, K., Inbaraj, BS, Nayak, PK e Sharma, M. Una revisione completa degli idrogeli alimentari: principi, meccanismi di formazione, microstruttura e applicazioni. *Gels*, 2022, 9(1), 1. <https://doi.org/10.3390/gels9010001>
- [48] Chen, Y., Zhou, Y., Hu, Z., Lu, W., Li, Z., Gao, N., Liu, N., Li, Y., He, J., Gao, Q., Xie, Z., Li, J., & He, Y. Film di idrogel metamateriale a base di gelatina con elevata conformabilità per il monitoraggio di tessuti ultra-molli. *Nano-Micro Letters*, 2023, 16(1). <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01225-z>
- [49] Román-Doval, R., Torres-Arellanes, SP, Tenorio-Barajas, AY, Gómez-Sánchez, A., & Valencia-Lazcano, AA. Chitosano: proprietà e sua applicazione in agricoltura nel contesto del peso molecolare. *Polimeri*, 2023, 15(13), 2867. <https://doi.org/10.3390/polym15132867>
- [50] Chen, Q., Qi, Y., Jiang, Y., Quan, W., Luo, H., Wu, K., Li, S. e Ouyang, Q. Progressi nella ricerca sulle tecnologie di modifica chimica del chitosano e sulle loro applicazioni. *Marine Drugs*, 2022, 20(8), 536. <https://doi.org/10.3390/md20080536>
- [51] Bucciarelli, A., Selicato, N., Coricciati, C., Rainer, A., Capodilupo, AL, Gigli, G., Moroni, L., Polini, A., & Gervaso, F. Modellazione delle proprietà dell'idrogel di chitosano metacrilato attraverso un approccio di progettazione sperimentale: dalla composizione alle proprietà del materiale. *Journal of Materials Chemistry B*, 2024, 12(40), 10221–10240. <https://doi.org/10.1039/d4tb00670d>
- [52] Wu, S., Wu, S., Zhang, X., Feng, T. e Wu, L. Idrogel a base di chitosano per la rilevazione bioelettronica: recenti progressi e applicazioni in biomedicina e sicurezza alimentare. *Biosensors*, 2023, 13(1), 93. <https://doi.org/10.3390/bios13010093>
- [53] Oun, AA, Shin, GH, Rhim, J.-W. e Kim, JT. Recenti progressi nei film compositi a base di alcol polivinilico e loro applicazioni nel packaging alimentare. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 34, 100991. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100991>
- [54] Liang, X., Zhong, H.-J., Ding, H., Yu, B., Ma, X., Liu, X., Chong, C.-M., & He, J. Idrogel a base di alcol polivinilico (PVA): recenti progressi nella fabbricazione, proprietà e applicazioni multifunzionali. *Polimeri*, 2024, 16 (19), 2755. <https://doi.org/10.3390/polym16192755>

- [55] Zhu, X., Zhu, L., Li, H., Zhang, C., Xue, J., Wang, R., Qiao, X. e Xue, Q. Miglioramento delle prestazioni di separazione dell'emulsione olio in acqua di una membrana nanofibrosa di idrogeli di alcol polivinilico mediante demulsificazione mediante spremitura della coalescenza. *Journal of Membrane Science*, 2021, 630, 119324. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119324>
- [56] Ji, J., Wu, S., Su, H., An, S., Ruan, J. e Zeng, D. Progressi della ricerca sui biosensori indossabili basati su idrogel conduttivo in PVA per il rilevamento del sudore. *Chemical Engineering Science*, 2024, 300, 120620. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120620>
- [57] Achilias, D. e Siafaka, P. Cinetica di polimerizzazione di idrogeli di poli(2-idrossietilmetacrilato) e materiali nanocompositi. *Processi*, 2017, 5(2), 21. <https://doi.org/10.3390/pr5020021>
- [58] Zare, M., Bigham, A., Zare, M., Luo, H., Rezvani Ghomi, E., e Ramakrishna, S. pHEMA: una panoramica per le applicazioni biomediche. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(12), 6376. <https://doi.org/10.3390/ijms22126376>
- [59] Shams, M., Karimi, M., Heydari, M., & Salimi, A. Scaffold nanocompositi composti da nanostrutture di apatite (apatite-calcite), poli (ϵ -caprolattone) e poli (2-idrossietilmetacrilato): l'effetto delle nanostrutture sulle proprietà fisico-meccaniche e sulla differenziazione osteogenica delle cellule staminali mesenchimali del midollo osseo umano in vitro. *Scienza e Ingegneria dei Materiali: C*, 2020, 117, 111271. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111271>
- [60] Payne, ME, Kareem, OO, Williams-Pavlatos, K., Wesdemiotis, C. e Grayson, SM. Indagine mediante spettrometria di massa sulla degradazione ossidativa del polietilenglicole. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183, 109388. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109388>
- [61] Peppas, NA, Keys, KB, Torres-Lugo, M., e Lowman, AM. Idrogeli contenenti poli(etilenglicole) nel rilascio di farmaci. *Journal of Controlled Release*, 1999, 62(1–2), 81–87. [https://doi.org/10.1016/s0168-3659\(99\)00027-9](https://doi.org/10.1016/s0168-3659(99)00027-9)
- [62] Wang, Z., Ye, Q., Yu, S. e Akhavan, B. Idrogeli a base di polietilenglicole (PEG) per la somministrazione di farmaci nella terapia del cancro: una revisione completa. *Advanced Healthcare Materials*, 2023, 12(18). <https://doi.org/10.1002/adhm.202300105>
- [63] Cao, H., Duan, L., Zhang, Y., Cao, J. e Zhang, K. Attuali progressi degli idrogel nella diversità delle applicazioni biomediche basate sulla risposta fisico-chimica e biologica. *Trasduzione del segnale e terapia mirata*, 2021, 6(1). <https://doi.org/10.1038/s41392-021-00830-x>
- [64] Lin, C.-C., & Anseth, KS. Idrogel PEG per il rilascio controllato di biomolecole nella medicina rigenerativa. *Pharmaceutical Research*, 2008, 26(3), 631–643. <https://doi.org/10.1007/s11095-008-9801-2>
- [65] Ribeiro, MM, Simões, M., Vitorino, C. e Mascarenhas-Melo, F. Reticolazione fisica di idrogeli: il potenziale dei legami dinamici e reversibili nella cura delle ustioni. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 542, 216868. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216868>
- [66] Nakamura, M., Nishimura, S., Higashi, N. e Koga, T. Idrogeli iniettabili termosensibili da copolimeri a blocchi lineari e a forma di stella composti da polimero vinilico derivato da amminoacidi e polietilenglicole per applicazioni biomediche. *Materials Advances*, 2024, 5(2), 665–674. <https://doi.org/10.1039/d3ma00954h>
- [67] parhi, R. Idrogel reticolato per applicazioni farmaceutiche: una revisione. *Bollettino farmaceutico avanzato*, 2017, 7(4), 515–530. <https://doi.org/10.15171/apb.2017.064>

- [68] Liu, J., Tian, B., Liu, Y. e Wan, J.-B. Idrogeli contenenti ciclodestrina: una revisione del metodo di preparazione, del rilascio del farmaco e del comportamento di degradazione. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(24), 13516. <https://doi.org/10.3390/ijms222413516>
- [69] Priya, AS, Premanand, R., Ragupathi, I., Bhaviripudi, VR, Aepuru, R., Kannan, K. e Shanmugaraj, K. Revisione completa della sintesi, caratterizzazione e applicazioni emergenti degli idrogeli. *Journal of Composites Science*, 2024, 8(11), 457. <https://doi.org/10.3390/jcs8110457>
- [70] Echaliier, C., Valot, L., Martinez, J., Mehdi, A. e Subra, G. Metodi di reticolazione chimica per l'incapsulamento cellulare in idrogeli. *Materials Today Communications*, 2019, 20, 100536. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.05.012>
- [71] Wang, Y., Zhang, S. e Wang, J. Idrogel fotoreticolabile e sue applicazioni biologiche. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(5), 1603–1614. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.11.073>
- [72] Tomal, W. e Ortyl, J. Fotoiniziatori idrosolubili in applicazioni biomediche. *Polimeri*, 2020, 12(5), 1073. <https://doi.org/10.3390/polym12051073>
- [73] Nowak, D., Ortyl, J., Kamińska-Borek, I., Kukuła, K., Topa, M., & Popielarz, R. Fotopolimerizzazione di monomeri ibridi. *Test sui polimeri*, 2017, 64, 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.10.020>
- [74] Ribas-Massonis, A., Cicujano, M., Duran, J., Besalú, E., & Poater, A. Fotopolimerizzazione radicalica per prodotti di polimerizzazione per il mercato dei rivestimenti di rifinitura. *Polymers*, 2022, 14(14), 2856. <https://doi.org/10.3390/polym14142856>
- [75] Dumur, F. Recenti progressi sui fotoiniziatori di polimerizzazione solubili in acqua. *European Polymer Journal*, 2023, 189, 111942. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.111942>
- [76] Elkhoury, K., Zuazola, J., e Vijayavenkataraman, S. Bioprinting del futuro usando la luce: una revisione su reazioni di fotoreticolazione, gruppi fotoreattivi e fotoiniziatori. *SLAS Technology*, 2023, 28(3), 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.slats.2023.02.003>
- [77] Sun, A., He, X., Ji, X., Hu, D., Pan, M., Zhang, L. e Qian, Z. Progressi attuali della ricerca sugli idrogel fotopolimerizzati nell'ingegneria tissutale. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(7), 2117–2126. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.01.048>
- [78] Fairbanks, BD, Schwartz, MP, Bowman, CN e Anseth, KS. Polimerizzazione fotoiniziata di PEG-diacrilato con litio fenil-2,4,6-trimetilbenzoilfosfinato: velocità di polimerizzazione e citocompatibilità. *Biomaterials*, 2009, 30(35), 6702–6707. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.08.055>
- [79] Andrzejewska, E. Fotopolimerizzazione radicalica di monomeri multifunzionali. In *Microfabbricazione tridimensionale mediante polimerizzazione a due fotoni*, 2020, pp. 77–99. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817827-0.00002-3>
- [80] Maiz-Fernández, S., Pérez-Álvarez, L., Silván, U., Vilas-Vilela, JL, & Lanceros-Mendez, S. Idrogeli fotoreticolabili e autoriparanti di chitosano e acido ialuronico. *Giornale internazionale di macromolecole biologiche*, 2022, 216, 291–302. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.004>
- [81] Zanon, M., Chiappone, A., Garino, N., Canta, M., Frascella, F., Hakkarainen, M., Pirri, CF e Sangermano, M. Metacrilazione assistita da microonde del chitosano per idrogeli stampabili in 3D nell'ingegneria tissutale. *Materials Advances*, 2022, 3(1), 514–525. <https://doi.org/10.1039/d1ma00765c>

- [82] Hakim Khalili, M., Zhang, R., Wilson, S., Goel, S., Impey, SA e Aria, AI. Produzione additiva e caratteristiche fisico-meccaniche degli idrogeli PEGDA: recenti progressi e prospettive per l'ingegneria tissutale. *Polymers*, 2023, 15(10), 2341. <https://doi.org/10.3390/polym15102341>
- [83] Rahimi Mamaghani, K., Morteza Naghib, S., Zahedi, A., e Mozafari, M. Sintesi e caratterizzazione microstrutturale di un idrogel ibrido GelMa/PEGDA contenente ossido di grafene per scopi biomedici. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(7), 15635–15644. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.173>
- [84] Zhou, L., Miller, J., Vezza, J., Mayster, M., Raffay, M., Justice, Q., Al Tamimi, Z., Hansotte, G., Sunkara, LD e Bernat, J. Produzione additiva: una revisione completa. *Sensors*, 2024, 24(9), 2668. <https://doi.org/10.3390/s24092668>
- [85] Ding, H., Dong, M., Zheng, Q. e Wu, ZL. Elaborazione digitale della luce per la stampa 3D di idrogeli: una mini-revisione. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2022, 7(9), 1017–1029. <https://doi.org/10.1039/d2me00066k>
- [86] Bagheri, A. e Jin, J. Fotopolimerizzazione nella stampa 3D. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>
- [87] Vladić, G., Banjanin, B., Kašiković, N., & Pavlović, Ž. Fotopolimerizzazione in vasca. In *Polimeri per la stampa 3D*, 2022, pp. 65–74. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818311-3.00018-5>
- [88] Alparslan, C., & Bayraktar, Ş. Progressi nella biostampa con elaborazione digitale della luce (DLP): una revisione dei biomateriali e delle sue applicazioni, innovazioni, sfide e prospettive future. *Polymers*, 2025, 17(9), 1287. <https://doi.org/10.3390/polym17091287>
- [89] Gonzalez, G., Chiappone, A., Roppolo, I., Fantino, E., Bertana, V., Perrucci, F., Scaltrito, L., Pirri, F., & Sangermano, M. Sviluppo di formulazioni stampabili in 3D contenenti CNT con proprietà elettriche migliorate. *Polymer*, 2017, 109, pp. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.051>
- [90] Rana, MM e De la Hoz Siegler, H. Evoluzione degli idrogeli ibridi: biomateriali di nuova generazione per il rilascio di farmaci e l'ingegneria tissutale. *Gels*, 2024, 10(4), 216. <https://doi.org/10.3390/gels10040216>
- [91] Zhao, F., Yao, D., Guo, R., Deng, L., Dong, A. e Zhang, J. Compositi di idrogeli polimerici e sistemi nanoparticellari per applicazioni biomediche e farmaceutiche. *Nanomaterials*, 2015, 5(4), 2054–2130. <https://doi.org/10.3390/nano5042054>
- [92] Gomez-Romero, P., Pokhriyal, A., Rueda-García, D., Bengoa, LN, & González-Gil, RM. Materiali ibridi: una metarevisione. *Chimica dei materiali*, 2023, 36(1), 8–27. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01878>
- [93] Naikoo, GA, Arshad, F., Almas, M., Hassan, IU, Pedram, MZ, Aljabali, AAA, Mishra, V., Serrano-Aroca, Á., Birkett, M., Charbe, NB, Goyal, R., Negi, P., El-Tanani, M., & Tambuwala, MM. Materiali 2D, sintesi, caratterizzazione e tossicità: una revisione critica. *Interazioni chimico-biologiche*, 2022, 365, 110081. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2022.110081>
- [94] Chen, J. e Warner, JH. Struttura atomica dei difetti nei dicalcogenuri di metalli di transizione mediante microscopia elettronica a trasmissione. In *2D Semiconductor Materials and Devices*, 2020, pp. 167–197. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816187-6.00006-6>
- [95] Ahire, SA, Bachhav, AA, Pawar, TB, Jagdale, BS, Patil, AV e Koli, PB. L'espansione dell'era della nanotecnologia: una breve rassegna dei concetti fondamentali della nanotecnologia e delle sue

applicazioni nella scienza e tecnologia dei materiali. *Results in Chemistry*, 2022, 4, 100633. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100633>

[96] Lin, Y.-C., Torsi, R., Younas, R., Hinkle, CL, Rigosi, AF, Hill, HM, Zhang, K., Huang, S., Shuck, CE, Chen, C., Lin, Y.-H., Maldonado-Lopez, D., Mendoza-Cortes, JL, Ferrier, J., Kar, S., Nayir, N., Rajabpour, S., van Duin, ACT, Liu, X., ... Robinson, JA. Recenti progressi nella teoria, sintesi, proprietà e applicazioni dei materiali 2D. *ACS Nano*, 2023, 17(11), 9694–9747. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12759>

[97] Shahbaz, I., Tahir, M., Li, L. e Song, Y. Progressi negli inchiostri bidimensionali a base di dicalcogenuri di metalli di transizione (TMD) per l'optoelettronica stampata: una revisione completa. *Materials Today*, 2024, 77, pp. 142–184. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2024.06.008>

[98] Joseph, S., Mohan, J., Lakshmy, S., Thomas, S., Chakraborty, B., Thomas, S. e Kalarikkal, N. Una revisione della sintesi, delle proprietà e delle applicazioni dei dicalcogenuri di metalli di transizione 2D e delle loro eterostrutture. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 297, 127332. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127332>

[99] Thomas, N., Mathew, S., Nair, KM, O'Dowd, K., Forouzandeh, P., Goswami, A., McGranaghan, G. e Pillai, SC.. MoS₂ 2D: struttura, meccanismi e applicazioni fotocatalitiche. *Materials Today Sustainability*, 2021, 13, 100073. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100073>

[100] Mulu, M., RamaDevi, D., Belachew, N. e Basavaiah, K. Sintesi idrotermale verde di nanosfoglie di MoS₂ per la riduzione dell'inquinamento e applicazioni antimicotiche. *RSC Advances*, 2021, 11(40), 24536–24542. <https://doi.org/10.1039/d1ra03815j>

[101] Presolski, S., & Pumera, M. Funzionalizzazione covalente di MoS₂. *Materials Today*, 2016, 19(3), 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.08.019>

[102] Huang, Y., Guo, J., Kang, Y., Ai, Y. e Li, CM. Nanosfoglie di MoS₂ bidimensionali atomicamente sottili e loro applicazioni di rilevamento. *Nanoscale*, 2015, 7(46), 19358–19376. <https://doi.org/10.1039/c5nr06144j>

[103] Li, M., Shi, J., Liu, L., Yu, P., Xi, N. e Wang, Y. Studio sperimentale e modellazione dell'attrito su scala atomica in orientamenti reticolari a zigzag e a poltrona di MoS₂. *Scienza e tecnologia dei materiali avanzati*, 2016, 17(1), 189–199. <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1165584>

[104] Ye, M., Winslow, D., Zhang, D., Pandey, R. e Yap, Y. Recenti progressi sulle proprietà ottiche dei film sottili bidimensionali di disolfuro di molibdeno (MoS₂). *Fotonica*, 2015, 2(1), 288–307. <https://doi.org/10.3390/photronics2010288>

[105] Zhu, X., Ding, R., Wang, Z., Wang, Y., Guo, X., Song, Z., Wang, Z. e Dong, M. Recenti progressi nella sintesi e nei biosensori di MoS₂ bidimensionale. *Nanotecnologia*, 2019, 30(50), 502004. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab42fe>

[106] Benson, EE, Zhang, H., Schuman, SA, Nanayakkara, SU, Bronstein, ND, Ferrere, S., Blackburn, JL e Miller, EM. Bilanciamento della reazione di evoluzione dell'idrogeno, dell'energetica superficiale e della stabilità di nanosfoglie metalliche di MoS₂ tramite funzionalizzazione covalente. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 140(1), 441–450. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11242>

[107] Jeong, JH, Kang, S., Kim, N., Joshi, R. e Lee, G.-H. Tendenze recenti nella funzionalizzazione covalente di materiali 2D. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(18), 10684–10711. <https://doi.org/10.1039/d1cp04831g>

- [108] Pinson, J., e Podvorica, FI. Principio, caratteristiche generali e portata della reazione, progressi recenti, prospettive future. In *Physical Chemistry in Action*, pp. 1–34. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-04398-7_1
- [109] Greenwood, J., Phan, TH, Fujita, Y., Li, Z., Ivasenko, O., Vanderlinden, W., Van Gorp, H., Frederickx, W., Lu, G., Tahara, K., Tobe, Y., Uji-i, H., Mertens, SFL e De Feyter, S. Modifica covalente di grafene e grafite mediante la chimica del diazonio: innesto sintonizzabile e nanomanipolazione. *ACS Nano*, 2015, 9(5), 5520–5535. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01580>
- [110] Sheng, M., Frurip, D. e Gorman, D. Rischi chimici reattivi dei sali di diazonio. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2015, 38, pp. 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.09.004>
- [111] Xu, W., Wang, W., Chen, S., Zhang, R., Wang, Y., Zhang, Q., Yuwen, L., Yang, WJ e Wang, L. Idrogel a base di nanosfoglie di disolfuro di molibdeno (MoS_2) con proprietà autoriparanti attivate dalla luce per sensori flessibili. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586, pp. 601–612. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.128>
- [112] Yin, W., Yu, J., Lv, F., Yan, L., Zheng, LR, Gu, Z. e Zhao, Y. Nano- MoS_2 funzionalizzato con attività catalitica della perossidasi e fototermica nel vicino infrarosso per applicazioni antibatteriche sicure e sinergiche per le ferite. *ACS Nano*, 2016, 10(12), 11000–11011. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05810>
- [113] Lee, KM, Oh, Y., Yoon, H., Chang, M. e Kim, H. Ruolo multifunzionale del MoS_2 nella preparazione di idrogeli compositi: inizio radicalico e reticolazione. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(7), 8642–8649. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19567>
- [114] Ding, X., Yu, Y., Li, W. e Zhao, Y. Impalcatura idrogel gelificante accelerata con MoS_2 mediante biostampa 3D in situ per promuovere la guarigione delle ferite diabetiche croniche. *Matter*, 2023, 6(3), 1000–1014. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2023.01.001>
- [115] Pan, J., Zhou, X., Gong, H., Lin, Z., Xiang, H., Liu, X., Chen, X., Li, H., Liu, T. e Liu, S. Gelazione di idrogeli con MoS_2 funzionalizzato covalentemente per il rilevamento flessibile della deformazione. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(30), 36636–36646. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c03234>
- [116] Arteshi, Y., Aghanejad, A., Davaran, S. e Omid, Y. Biomateriali biocompatibili ed elettroconduttivi a base di polianilina per la stimolazione elettrica. *European Polymer Journal*, 2018, 108, pp. 150–170. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.08.036>
- [117] Kiran Raj, G., Singh, E., Hani, U., Ramesh, KVRNS, Talath, S., Garg, A., Savadatti, K., Bhatt, T., Madhuchandra, K., e Osmani, RAM. Sistemi polimerici e compositi conduttivi: un passo avanti nel campo della somministrazione di farmaci e della terapia. *Journal of Controlled Release*, 2023, 355, pp. 709–729. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2023.02.017>
- [118] Giri, H., J. Dowell, T., Almtiri, M. e N. Scott, C. Derivati della polianilina e loro applicazioni. In *Tendenze e sviluppi nelle applicazioni moderne della polianilina*. IntechOpen, 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1001940>
- [119] Wu, Y., Chen, YX, Yan, J., Yang, S., Dong, P. e Soman, P. Fabbricazione di idrogeli di polianilina conduttiva mediante lisciviazione di porogeni e microstereolitografia a proiezione. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(26), 5352–5360. <https://doi.org/10.1039/c5tb00629e>
- [120] Bandelin. *SONOPULS HD 4050 ultrasonic homogeniser*. https://bandelin.com/en/shop/sonopulse-ultrasonic-homogenisers/sonopuls-hd-4000-ultrasonic-homogenisers/sonopuls-hd-4050-ultrasonic-homogeniser/?srsltid=AfmBOop6YbFQVPSLdNk-hyaNobzw3-7DuAB5QHkAxOa2eLamo0-9yg_Y#

- [121] Sahu, T. S., & Mitra, S. Fogli di MoS₂ esfoliati e ossido di grafene ridotto. Un anodo eccellente e veloce per la batteria agli ioni di sodio. *Scientific Reports*, 2015, 5, 12571. <https://www.nature.com/articles/srep12571>
- [122] Sesia, R., Ferraris, S., Sangermano, M. e Spriano, S. Idrogeli a base di chitosano polimerizzati con UV e rinforzati con acido tannico per la rimozione di ioni rame dall'acqua. *Polymers*, 2022, 14(21), 4645. <https://doi.org/10.3390/polym14214645>
- [123] Feng, Z., Hakkarainen, M., Grützmacher, H., Chiappone, A. e Sangermano, M. Idrogeli di chitosano fotoreticolati rinforzati con ossido di nano-grafene derivato dal chitosano. *Chimica e fisica macromolecolare*, 2019, 220(13). <https://doi.org/10.1002/macp.201900174>
- [124] Hamamatsu Photonics. *Spot light source LC8 L9588*. https://www.hamamatsu.com/jp/en/product/light-and-radiation-sources/lamp-module_unit/spot-light-source/L9588.html
- [125] Asiga. *MAX X*. <https://www.asiga.com/max-x/>
- [126] Paras, Yadav, K., Kumar, P., Teja, DR, Chakraborty, S., Chakraborty, M., Mohapatra, SS, Sahoo, A., Chou, MMC, Liang, C.-T., & Hang, D.-R. Una revisione sui nanomateriali a bassa dimensionalità: nanofabbricazione, caratterizzazione e applicazioni. *Nanomateriali*, 2022, 13(1), 160. <https://doi.org/10.3390/nano13010160>
- [127] Trigiante, M. Dispense di elettromagnetismo. Insegnamento di Fisica II, 2022.
- [128] Chong, P., Zhou, Z., Wang, K., Zhai, W., Li, Y., Wang, J. e Wei, M. La stabilizzazione di 1T-MoS₂ per batterie agli ioni di litio allo stato solido. *Batterie*, 2022, 9(1), 26. <https://doi.org/10.3390/batteries9010026>
- [129] Reddy Inta, H., Biswas, T., Ghosh, S., Kumar, R., Kanti Jana, S. e Mahalingam, V. MoS₂ metallico intercalato con liquido ionico come elettrodo superiore per applicazioni di accumulo di energia. *ChemNanoMat*, 2020, 6(4), 685–695. <https://doi.org/10.1002/cnma.202000005>
- [130] Kumar, N., Siroha, P., Sharma, Y., Singh, D., Dey, KK, Kumar, R., Borkar, H. e Gangwar, J. Analisi della struttura cristallografica e della morfologia superficiale di nanofiori di MoS₂ sintetizzati idrotermicamente costituiti da nanosfoglie. *Applied Surface Science Advances*, 2021, 6, 100167. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100167>
- [131] Sălăgean, CA, Cotet, LC, Baia, M., Fort, CI, Turdean, GL, Barbu-Tudoran, L., Lazar, MD e Baia, L. Influenza dei precursori sulle caratteristiche fisiche del MoS₂ e loro correlazione con potenziali applicazioni elettrochimiche. *Materials*, 2025, 18(9), 2111. <https://doi.org/10.3390/ma18092111>
- [132] Tang, D., Li, J., Yang, Z., Jiang, X., Huang, L., Guo, X., Li, Y., Zhu, J. e Sun, X. Fabbricazione ed esplorazione del meccanismo di 1T-MoS₂ incorporato in ossigeno con elevate prestazioni di adsorbimento su blu di metilene. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428, 130954. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130954>
- [133] Yao, Y., Ao, K., Lv, P. e Wei, Q. MoS₂ coesistente in fasi 1T e 2H sintetizzato mediante metodo idrotermale comune per la reazione di evoluzione dell'idrogeno. *Nanomateriali*, 2019, 9(6), 844. <https://doi.org/10.3390/nano9060844>
- [134] Schneider, R., Tandel, AM, Deng, E., Correa, DS e Lin, H. Sintesi scalabile di membrane ultrasottili in MoS₂ per la desalinizzazione dei coloranti. *Journal of Membrane Science Letters*, 2023, 3(2), 100058. <https://doi.org/10.1016/j.memlet.2023.100058>

- [135] Barakat, F., Laref, A., Alterary, S., Faraji, S. e Alsalihi, M. Comportamenti strutturali e ottici di film sottili di bisolfuro di molibdeno a strati bidimensionali: approfondimenti sperimentali e ab-initio. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14, 780–796. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.059>
- [136] Sahu, TS e Mitra, S. Fogli di MoS₂ esfoliati e ossido di grafene ridotto: un anodo eccellente e veloce per batterie agli ioni di sodio. *Scientific Reports*, 2015, 5(1). <https://doi.org/10.1038/srep12571>
- [137] Fadil, D., Sharma, J., Rizu, MI, e Llobet, E. Sonicazione diretta o indiretta nella dispersione ecologica di MoS₂ per applicazioni di rilevamento di gas NO₂ e NH₃. *ACS Omega*, 2024, 9(23), 25297–25308. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03166>
- [138] Tobis, M. e Frąckowiak, E. MoS₂ nanostrutturato innestato con antrachinone per l'accumulo di energia. *Journal of Power Sources*, 2024, 613, 234862. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234862>
- [139] Marinov, AD, Bravo Priegue, L., Shah, AR, Miller, TS, Howard, CA, Hinds, G., Shearing, PR, Cullen, PL e Brett, DJL. Caratterizzazione ex situ di 1T/2H MoS₂ e dei loro compositi di carbonio per applicazioni energetiche, una revisione. *ACS Nano*, 2023, 17(6), 5163–5186. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c08913>
- [140] Thangudu, S., Lee, MT e Rtimi, S. Sintesi tandem di nanosfoglie di MoS₂ ad alta resa e proprietà che imitano la perossidasi enzimatica. *Catalysts*, 2020, 10(9), 1009. <https://doi.org/10.3390/catal10091009>
- [141] Strachan, J., Masters, AF e Maschmeyer, T. Revisione critica: sintesi idrotermale di 1T-MoS₂: un'importante via verso un materiale promettente. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(15), 9451–9461. <https://doi.org/10.1039/d1ta01230d>
- [142] Saha, D., Angizi, S., Darestani-Farahani, M., Dalmieda, J., Selvaganapathy, PR, e Kruse, P. Regolazione delle proprietà chimiche e meccaniche di film sottili conduttivi di MoS₂ mediante modifica superficiale con sali di aril diazonio. *Langmuir*, 2022, 38(12), 3666–3675. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03061>
- [143] Mazumder, K., Singh, C., Hemavathi, NJ, Sahoo, SK, Jadhav, AH e Nayak, PK (2025). Sintesi idrotermale selettiva di fase di 1T MoS₂ e Janus 1T MoSSe per la reazione di evoluzione dell'idrogeno. *Materials Advances*, 6(13), 4254–4266. <https://doi.org/10.1039/d5ma00395d>
- [144] Sun, D., Huang, D., Wang, H., Xu, G.-L., Zhang, X., Zhang, R., Tang, Y., Abd EI-Hady, D., Alshitari, W., Saad AL-Bogami, A., Amine, K. e Shao, M. Nanosfoglie di MoS₂ 1T con straordinarie proprietà di accumulo di sodio tramite esfoliazione assistita dall'intercalazione ionica guidata termicamente di MoS₂ voluminoso. *Nano Energy*, 2019, 61, 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.063>
- [145] Kaushik, R., Nandi, S., Mandal, M. e Gupta, AN. Nanofiori di MoS₂ biocompatibili con rivestimento di L-cisteina per applicazioni antibatteriche: approfondimenti meccanicistici. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7(7), 7753–7765. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00260>
- [146] Zhao, M., Ma, X., Yan, S., Xiao, H., Li, Y., Hu, T., Zheng, Z., Jia, J. e Wu, H. Sintesi solvotermica di nanosfoglie di MoS₂-x incorporate in ossigeno con abbondante Mo sottocoordinato per un'efficiente evoluzione dell'idrogeno. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38), 19133–19143. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.003>
- [147] Vishnoi, P., Sampath, A., Waghmare, UV e Rao, CNR. Funzionalizzazione covalente di nanosfoglie di MoS₂ e MoSe₂ mediante benzeni sostituiti e altre molecole organiche. *Chemistry – A European Journal*, 2016, 23(4), 886–895. <https://doi.org/10.1002/chem.201604176>

- [148] Chen, C., Tu, Q., Zhou, X., Xu, J., Lv, C., Ke, X., Li, H., Chen, L. e Liu, X. Nanocompositi bidimensionali stratificati flessibili, stabili e autoalimentati (PANI@MoS₂) per il rilevamento di tracce di gas di ammoniaca. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2024, 8(1). <https://doi.org/10.1007/s42114-024-01204-x>
- [149] Fan, H., Wu, R., Liu, H., Yang, X., Sun, Y. e Chen, C. Sintesi di sfere di TiO₂ nere rivestite da nanosfoglie di 1T@2H-MoS₂ assistite da fase metallica con attività fotocatalitica a luce visibile. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(14), 10302–10312. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2266-8>
- [150] Zhang, Y.-Z., Lee, KH, Anjum, DH, Sougrat, R., Jiang, Q., Kim, H. e Alshareef, HN. Gli MXenes estendono le prestazioni dei sensori idrogeli a nuovi limiti. *Science Advances*, 2018, 4(6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0098>
- [151] Sim, DM, Han, HJ, Yim, S., Choi, M.-J., Jeon, J. e Jung, YS. Dispersione di 2H-MoS₂ stabile a lungo termine: ruolo critico del solvente per il ripristino di fase simultaneo e la funzionalizzazione superficiale di MoS₂ esfoliato in liquido. *ACS Omega*, 2017, 2(8), 4678–4687. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00841>
- [152] Knirsch, KC, Berner, NC, Nerl, HC, Cucinotta, CS, Gholamvand, Z., McEvoy, N., Wang, Z., Abramovic, I., Vecera, P., Halik, M., Sanvito, S., Duesberg, GS, Nicolosi, V., Hauke, F., Hirsch, A., Coleman, JN, & Backes, C. Funzionalizzazione del piano basale del disolfuro di molibdeno chimicamente esfoliato mediante sali di diazonio. *ACS Nano*, 2015, 9(6), 6018–6030. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00965>
- [153] Yosef Tal, N., Dodiuk, H., Farran, S., Carmieli, R., Pinkas, I., Kenig, S. e Tenne, R. Fotopolimerizzazione accelerata di resine acriliche con nanoparticelle WS₂. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(6), 3303–3315. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c03119>
- [154] Huang, B., Zhou, Z., Wei, L., Song, Q., Yu, W., Zhou, Y., Hu, R., Zhang, W. e Lu, C. Ti₃C₂T_x MXene come nuovo fotobloccante funzionale per la stampa 3D stereolitografica di gel multifunzionali tramite produzione continua di interfacce liquide. *Compositi Parte B: Ingegneria*, 2021, 225, 109261. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109261>
- [155] Armentia, SL de, Fernández-Villamarín, S., Ballesteros, Y., C. del Real, J., Dunne, N., & Paz, E. Stampa 3D di un fotopolimero modificato con grafene mediante stereolitografia per applicazioni biomediche: uno studio della reazione di polimerizzazione. *International Journal of Bioprinting*, 2022, 8(1), 503. <https://doi.org/10.18063/ijb.v8i1.503>
- [156] Hia, EM, Jang, SR, Maharjan, B., Park, J., Park, CH e Kim, CS. Costruzione di un idrogel PEGDA/chitosano che incorpora nanosfere di silice mesoporosa mineralizzata drogata con rame per la rigenerazione ossea accelerata. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 262, 130218. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130218>
- [157] Shao, J., Liu, Y., Li, Y., Wang, Y., Li, R., Yao, L., Chen, Y., Fei, Y., Wang, J., & Zhao, A. Costruisci inchiostro fotosensibile PEGDA/CSMA/CuII funzionale per la stampa 3D SLA di apparecchi a contatto con il sangue. *Materiali Oggi Comunicazioni*, 2024, 40, 109645. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109645>
- [158] Lin, S. e Gu, L. Influenza della densità di reticolazione e della rigidità sulle proprietà meccaniche del gel di collagene di tipo I. *Materiali*, 2015, 8(2), 551–560. <https://doi.org/10.3390/ma8020551>

- [159] Xiao, F., Jin, S., Zhang, W., Zhang, Y., Zhou, H. e Huang, Y. Sensore di pressione indossabile che utilizza elastomeri idrogeli polimerici naturali porosi con elevata sensibilità su un ampio intervallo di rilevamento. *Polymers*, 2023, 15(12), 2736. <https://doi.org/10.3390/polym15122736>
- [160] Kowalewski, P. e Opalka, M. Prestazioni tribologiche migliorate di compositi stampati in 3D con DLP con additivi lubrificanti solidi: grafite, PTFE, MoS₂. Elsevier BV, 2024. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4812628>
- [161] Zhou, H., Zheng, L., Meng, Q., Tang, R., Wang, Z., Dang, B., Shen, X. e Sun, Q. Un sensore tattile flessibile in idrogeli con basso modulo di compressione e risposta piezoresistiva dinamica regolata da aerogel di lignocellulosa/grafene. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(37), 12895–12903. <https://doi.org/10.1039/d1tc02762j>

6. Ringraziamenti

Ringrazio la Professoressa Teresa Gatti per avermi dato l'occasione di lavorare in un ambito di mio interesse, in cui ho avuto modo di avvicinarmi ai materiali 2D ed alla sensoristica flessibile in un'ottica di applicazione in campo biomedico.

Ringrazio, inoltre, la Dottoressa Jenny Flores Garcia per il supporto fornito in laboratorio e nella correzione di questo elaborato di tesi.

Grazie alle persone che ho conosciuto, per avermi donato momenti di spensieratezza.

Alla mia famiglia, che mi ha permesso di percorrere e concludere questo cammino, rivolgo un ringraziamento ulteriore.

Un grazie finale lo dedico ad Ettore, per i momenti unici passati insieme. Grazie per l'affetto e per essermi stato accanto nel superare i momenti più turbolenti.