



Politecnico di Torino

Ingegneria Biomedica
A.a. 2024/2025
Sessione di Laurea dicembre 2025

Stampa Volumetrica di Idrogel per Sensoristica Flessibile

Relatori:

Dott. Ignazio Roppolo
Dott. Stefano Stassi

Candidato:

Laura Mancuso
S319461

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare innanzitutto il mio relatore, Ignazio Roppolo, per la disponibilità, la guida e il supporto costante durante tutto il percorso di questa tesi. La sua capacità di indicarmi sempre la direzione giusta, lasciandomi allo stesso tempo lo spazio per sperimentare e crescere, è stata fondamentale.

Un ringraziamento speciale va anche al co-relatore, Stefano Stassi, per il supporto scientifico e i suggerimenti tecnici che hanno contribuito in maniera significativa allo sviluppo del lavoro.

Ringrazio tutto il gruppo del laboratorio, perché ciascuno ha contribuito, direttamente o indirettamente, a questo lavoro. In particolare, ringrazio Francesco per i suggerimenti, l'aiuto e i consigli, anche da lontano.

Un pensiero di gratitudine va anche alla mia famiglia e agli amici, per il sostegno costante, l'incoraggiamento e la pazienza dimostrata durante tutto il periodo di studio.

A tutti voi, grazie davvero.

ABSTRACT

Il campo della sensoristica flessibile sta prendendo sempre maggiore importanza negli ultimi anni, in quanto permette la misura di segnali, inclusi segnali biometrici, mantenendo elevato comfort e adattabilità. Inoltre, rappresenta la chiave di svolta per i cosiddetti “sensori biomimetici”, ovvero dispositivi in grado di riprodurre le caratteristiche sensoristiche (per esempio tatto) di tessuti animali o umani. Per questo ultimo fine, sono due le proprietà che devono essere tenute in considerazione: quelle sensoristiche del materiale stesso (ad esempio piezoresistività) e la geometria del dispositivo stesso, che deve riprodurre le caratteristiche del tessuto target.

Questo lavoro di tesi si colloca in questo contesto, ponendosi l’obiettivo di fabbricare nuovi materiali che possano essere utilizzati come sensori flessibili attraverso l’innovativa tecnica della stampa volumetrica Xolografica. Questa è una tecnica di fabbricazione additiva di ultima generazione, che permette di creare strutture 3D complesse e ad alta risoluzione, con velocità di produzione ridotte, tramite un processo di fotopolimerizzazione volumetrica, sfruttando l’intersezione controllata di due fasci luminosi.

Durante il lavoro di tesi si sono sviluppati idrogel, ossia costrutti polimerici ad alto contenuto di acqua, compatibili con la stampa, modificando le formulazioni e trovando i parametri di stampa più idonei. Le proprietà che caratterizzano gli idrogel ne fanno materiali estremamente versatili, adatti a un’ampia varietà di applicazioni, tra cui il settore biomedico, l’ingegneria ambientale, la soft robotics e i sistemi per il trattamento delle acque reflue.

In seguito, si sono ottimizzati dei protocolli che hanno portato alla crescita conformazionale di un polimero elettricamente conduttivo (polipirrolo), che possa garantire elevata conducibilità elettrica senza rovinare la geometria dei costrutti. Una volta stabilite le procedure, i campioni sono stati caratterizzati, sia dal punto di vista chimico-fisico (IR, TGA, DSC, e SEM) che dal punto di vista meccanico, con una particolare attenzione alla piezoresistività dei campioni ottenuti.

Lo studio si conclude presentando casi applicativi in ambito biomedico che dimostrano come la stampa Xolografica, seguita dai trattamenti conduttori post-stampa, possa portare alla fabbricazione di biosensori funzionali.

In sintesi, questo lavoro di tesi rappresenta un passo iniziale per lo sviluppi di materiali e strutture innovative, che potranno essere utilizzati in vari campi applicativi non limitati al biomedicale, come ad esempio al soft robotics e l’elettronica di prossima generazione.

1. IDROGEL	6
1.1 Classificazione degli idrogel	6
1.2 Idrogel conduttori	9
1.2.1 Conduttività da polimerizzazione in situ	11
1.2.2 Conduttività da post-polimerizzazione	12
1.2.3 Conduttività da strategie composite	13
1.3 Sensori flessibili indossabili	13
1.4 Strategia seguita nel lavoro di Tesi	15
2. ADDITIVE MANUFACTURING (AM)	18
2.1 Panoramica AM	19
2.2 Vat Photopolymerization (VP)	21
2.2.1 Processo di fotopolimerizzazione	22
2.2.2 Tecniche di stampa VP: SLA e DLP	24
2.3 Volumetric Additive Manufacturing (VAM)	26
2.3.1 CAL	28
2.3.2 2PP	29
2.3.3 Xolografia	30
3. MATERIALI E METODI	35
3.1 Materiali	35
3.2 Preparazione della formulazione	37
3.3 Stampa degli idrogel con Xube	38
3.4 Trattamento conduttivo	39
3.5 Tecniche di caratterizzazione	41
3.5.1 FT-IR spettroscopia	41
3.5.2 TGA	42
3.5.3 DSC	43
3.5.4 SEM	44
3.5.5 Test a compressione	44
3.5.6 Test a trazione	46
3.5.7 Test di conducibilità elettrica	47
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	49
4.1 Preparazione della formulazione	49
4.2 Stampa	52
4.3 Trattamento conduttivo	56

4.4	Tecniche di caratterizzazione	57
4.4.1	FT-IR	57
4.4.2	TGA	60
4.3.2.1	TGA e DTG idrogel trattati con FeCl ₃	61
4.3.2.2	TGA e DTG idrogel trattati con PPy	63
4.4.3	DSC	65
4.4.4	SEM	68
4.4.5	Test a compressione con caratterizzazione elettrica	69
4.4.5.1	Confronto molarità di FeCl ₃ nei diversi tempi di immersione e H ₂ O	70
4.4.5.2	Confronto PPy	77
4.4.5.3	Campioni essiccati	80
4.4.6	Test a trazione con caratterizzazione elettrica	82
4.5	Applicazione come sensore biometrico	88
5.	CONCLUSIONI	90
BIBLIOGRAFIA		94

1. IDROGEL

Un idrogel è un network polimerico 3D di natura idrofilica in grado di incorporare grosse quantità di acqua o fluidi biologici.¹ Gli idrogel sono materiali estremamente rilevanti in quanto sono i tessuti artificiali più simili alla materia vivente, proprio in quanto contenenti acqua. L'incorporazione avviene tramite il fenomeno del rigonfiamento, chiamato *swelling*, che è intrinsecamente reversibile e può essere modulato con precisione attraverso l'applicazione di stimoli ambientali esterni. Tali stimoli includono l'irraggiamento con campi elettromagnetici, variazioni termiche, e l'alterazione di parametri chimico-fisici della fase acquosa circostante, quali il pH e la forza ionica della soluzione.²

Essendo l'assorbimento la caratteristica principale di un idrogel, è necessario contestualizzarlo meglio. L'introduzione di un idrogel disidratato in una soluzione acquosa innesca immediatamente l'assorbimento del liquido; questo evento è governato dall'affinità chimica dei gruppi più polari e idrofilici presenti sulla catena macromolecolare.³

Successivamente all'inglobamento di queste prime molecole d'acqua (*primary bound water*), il reticolo polimerico di cui è costituito l'idrogel subisce un'espansione volumetrica che espone i gruppi funzionali, i quali interagiscono con la *secondary bound water*. Una volta saturati tutti i siti di interazione specifici, il sistema continua a integrare solvente e questo volume aggiuntivo, definito *free water*, occupa gli spazi nella matrice. Il *total water content* è pertanto determinato dalla sommatoria dei contributi delle frazioni legate e della frazione libera.

La massima capacità volumetrica di rigonfiamento è strettamente correlata alla densità di gruppi funzionali idrofilici presenti (ad esempio -OH, -CONH, -CONH₂, -SO₃H) e dipende da fattori come l'architettura specifica della rete, la sua composizione chimica, il grado di reticolazione e la natura del solvente di immersione.⁴ L'utilizzo di polimeri ad alto peso molecolare, combinato con una bassa densità di reticolazione, permette di ottenere idrogel capaci di rigonfiarsi maggiormente durante l'assorbimento del solvente circostante. Inoltre, la composizione chimica del polimero determina l'equilibrio tra le componenti idrofliche e idrofobiche della rete: in generale, un idrogel con una maggiore presenza di gruppi idrofilici mostra un elevato *swelling ratio*.⁵

Le intrinseche proprietà e caratteristiche degli idrogel li rendono materiali di elezione per un'ampia gamma di settori applicativi, tra cui il campo biomedico, l'ingegneria ambientale, la soft robotics e il trattamento delle acque reflue.⁶

1.1 Classificazione degli idrogel

Come illustrato in Fig 1, la classificazione degli idrogel è complessa e multifattoriale. Le diverse classi sono definite in base a un insieme di criteri. Questi spaziano dalle caratteristiche strutturali, quali l'origine e il metodo di preparazione, alle proprietà fisiche, che includono la velocità di degradazione, fino alle proprietà chimiche, come la carica ionica e la natura della reticolazione, e alla loro risposta funzionale, ovvero la sensibilità a specifici stimoli ambientali.⁷

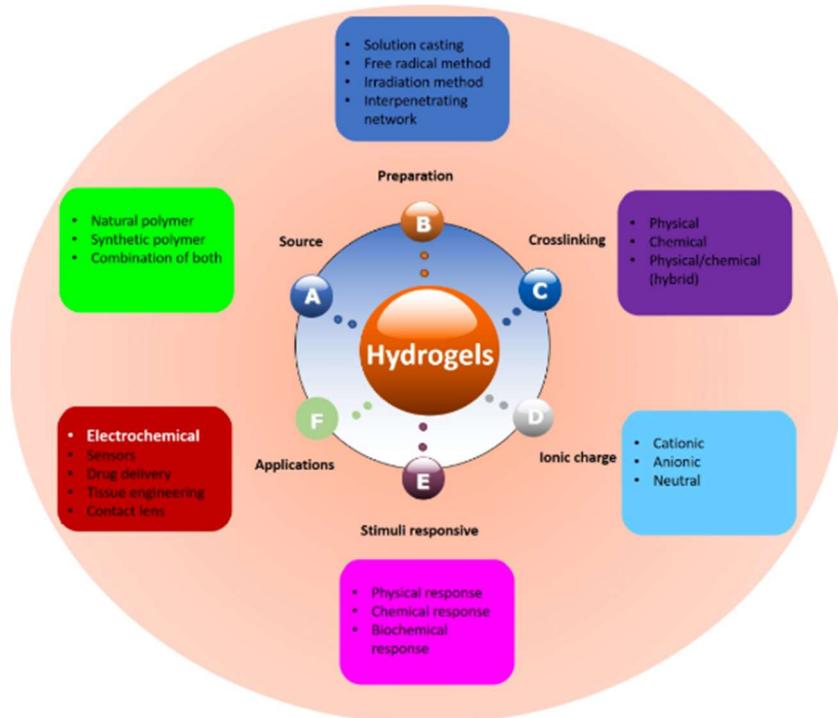


Fig 1: Classificazione degli idrogel⁸

Gli idrogel possono essere classificati anche in base all'origine dei loro precursori, distinguendoli in naturali, sintetici e semisintetici (o ibridi).¹

Gli idrogel naturali, derivati da polimeri biologici come collagene, fibrina, acido ialuronico, chitosano, alginato e matrici decellularizzate, sono largamente impiegati come substrati per colture cellulari tridimensionali, poiché riproducono in modo fedele le caratteristiche biochimiche e strutturali della matrice extracellulare (ECM) fisiologica. Tali materiali sono biocompatibili, biodegradabili, non tossici e facilmente reperibili, risultando ideali per applicazioni nei settori biomedico, farmaceutico e ambientale.^{6,9,10}

Gli idrogel sintetici, come poli(idrossietilmetacrilato) (pHEMA), poli(vinil alcol) (PVA) e poli(etilene glicole) (PEG), sono invece ottenuti da macromolecole non presenti in natura e si distinguono per elevata purezza, stabilità chimico-fisica e resistenza meccanica. La loro architettura molecolare può essere controllata durante la sintesi, permettendo di regolare parametri quali volume libero, permeabilità e grado di cross-linking, adattando così le proprietà dell'idrogel all'applicazione desiderata.¹¹

Una categoria intermedia è rappresentata dagli idrogel semisintetici o ibridi, che combinano polimeri naturali e sintetici al fine di coniugare bioattività, stabilità e controllabilità chimica. Questa classe consente di ottimizzare proprietà cruciali come il tasso di biodegradazione, la solubilità e l'interazione con i tessuti biologici. Un esempio rilevante è la gelatina metacrilato (GelMA), ottenuta mediante funzionalizzazione della gelatina con gruppi metacrilati fotosensibili, che unisce adesione cellulare e integrità meccanica in un unico materiale.^{12,13}

Gli idrogel possono essere distinti in base alla natura dei legami che uniscono le catene polimeriche: idrogel fisici (Fig 2a) e idrogel chimici (Fig 2b).⁵

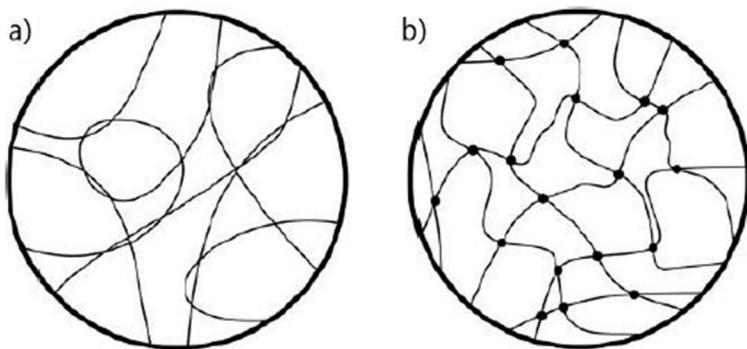


Fig 2: a) Idrogel Fisici; b) Idrogel Chimici⁵

Gli idrogel fisici si formano tramite interazioni non covalenti come legami ionici, a idrogeno e forze di Van der Waals, oppure attraverso fenomeni di cristallizzazione o autoassemblaggio anfifilico. Questi sistemi non richiedono agenti reticolanti, riducendo così la tossicità e preservando l'integrità di componenti biologici intrappolati, come cellule o proteine.¹⁴ Tra i principali esempi si hanno l'alginato, che forma reticolati tramite legami ionici¹⁵, e gli idrogel a base di PVA, ottenuti mediante cicli di cristallizzazione¹⁶. Altri casi includono idrogel basati su legami a idrogeno, come quelle formate tra acido poliacrilico e polietilenglicole¹⁷, e idrogel termoresponsivi, la cui formazione o dissoluzione è regolata dalla temperatura (es. PNIPAM).¹⁸

Gli idrogel chimici, invece, presentano legami covalenti permanenti, che conferiscono maggiore stabilità meccanica e durata. Questi si ottengono attraverso reazioni di reticolazione chimica, come l'uso di aldeidi (es. glutaraldeide con PVA)¹⁹, addizione e condensazione tra gruppi funzionali, o mediante radiazioni ad alta energia che promuovono la polimerizzazione senza catalizzatori.²⁰ Altri approcci includono la polimerizzazione radicalica, anche fotoindotta, e la reticolazione enzimatica, che sfrutta enzimi come perossidasi o transglutaminasi per ottenere idrogel biocompatibili in condizioni blande.²¹ Infine, la *click chemistry* che rappresenta un insieme di reazioni modulari ad alta efficienza e selettività, capaci di unire precursori semplici in molecole complesse tramite legami stabili mediati da eteroatomi. Queste reazioni, spesso condotte in acqua o senza solvente, includono cicloaddizioni Diels–Alder, addizioni di Michael e sostituzioni nucleofile, e risultano ideali per la reticolazione di idrogel biocompatibili.²¹

In base alla composizione polimerica, gli idrogel si distinguono in tre principali categorie.²² Gli idrogel omopolimerici sono costituiti da un solo tipo di monomero, e le loro proprietà dipendono dalla natura chimica del monomero e dalle condizioni di polimerizzazione. Gli idrogel copolimerici, formati da due o più monomeri disposti in modo casuale, alternato o a blocchi, includono almeno un componente idrofobico che ne garantisce la stabilità. Infine, gli idrogel multipolimerici, come le reti interpenetrate (IPN) e semi-IPN, derivano dalla combinazione di due polimeri, dove uno o entrambi sono reticolati; questa configurazione migliora la resistenza meccanica e le proprietà di rigonfiamento rispetto agli altri tipi di idrogel.^{7,8}

Gli idrogel possono inoltre essere classificati secondo diversi criteri strutturali e funzionali.

In base alla carica, si distinguono in idrogel neutri, privi di gruppi ionici e generalmente biocompatibili; idrogel ionici, dotati di gruppi cationici o anionici che ne influenzano rigonfiamento e interazioni con l'ambiente, utili per rilascio controllato o riconoscimento molecolare; e idrogel

anfoliti(o zwitterionici), contenenti gruppi acidi e basici, capaci di modificare il proprio comportamento in funzione del pH.²³

Dal punto di vista della configurazione strutturale, gli idrogel possono essere classificati come amorfì, cristallini o semicristallini: i primi presentano una rete disordinata con elevata capacità di assorbimento ma minore resistenza meccanica; i secondi mostrano una disposizione ordinata delle catene, che conferisce maggiore rigidità; mentre i semicristallini combinano entrambe le strutture, offrendo un equilibrio tra elasticità, stabilità e capacità di rigonfiamento, qualità che li rendono adatti a molteplici applicazioni biomediche.²²

In base alla risposta a stimoli esterni, gli idrogel vengono definiti intelligenti o “smart”, poiché possono modificare le loro proprietà fisiche, chimiche o strutturali in risposta a variazioni dell’ambiente circostante^{7,8}, quali stimoli fisici (temperatura, luce, campi elettrici o magnetici), chimici (pH, concentrazione ionica) o biologici (enzimi, ligandi, antigeni), trovando impiego in sistemi di rilascio mirato e biosensori.²⁴

Infine, in funzione della durabilità, si distinguono idrogel biodegradabili, che si degradano grazie a processi enzimatici o chimici e sono ideali per applicazioni temporanee come la rigenerazione tissutale, e idrogel non biodegradabili, costituiti da polimeri sintetici stabili, adatti per impieghi a lungo termine come dispositivi impiantabili o sensori.²⁵

1.2 Idrogel conduttori

Tra i diversi campi di applicazione degli idrogel, quello biomedico è senza dubbio il più rilevante e innovativo. Grazie alla loro struttura tridimensionale idrofila, alla somiglianza con la matrice extracellulare (ECM) e alla capacità di mantenere un ambiente umido e fisiologicamente compatibile, questi materiali creano condizioni ottimali per l’interazione con cellule e tessuti. Le loro proprietà di biocompatibilità, biodegradabilità controllata e permeabilità ai nutrienti ne permettono l’utilizzo in ambiti quali il rilascio mirato di farmaci, la rigenerazione tissutale, la medicina rigenerativa, i dispositivi a contatto con il sangue e le medicazioni avanzate per la cura delle ferite.³

Negli ultimi anni, l’interesse verso le interfacce bioelettroniche ha favorito lo sviluppo di idrogel funzionalizzati capaci di unire la flessibilità alle prestazioni dei dispositivi elettronici. In questo contesto, la sensoristica biomedica rappresenta un ambito di grande prospettiva, poiché tali materiali possono reagire a stimoli chimici e fisici come variazioni di pH²⁶, temperatura²⁷, luce²⁸, glucosio²⁹ e pressione³⁰.

Tra le diverse tipologie di idrogel sviluppate per applicazioni biomediche, particolare interesse rivestono gli idrogel conduttori, in grado di combinare le caratteristiche tipiche degli idrogel tradizionali con la capacità di trasportare cariche elettriche. Tale proprietà li rende materiali ideali per l’interfaccia bioelettronica e per lo sviluppo di biosensori avanzati. Sono costituiti da una matrice flessibile, all’interno della quale è inserita una rete in grado di condurre elettricità. Questa rete può essere formata da nanoparticelle o nanofili metallici come oro, argento o rame, da nanomateriali a base di carbonio come nanotubi, grafene o ossido di grafene, oppure da polimeri conduttori come polianilina (PANI) o polipirrollo (PPy). L’integrazione di questi elementi non solo rende l’idrogel

elettricamente conduttivo, ma ne potenzia anche le caratteristiche meccaniche, aumentando la resistenza alla trazione, l'elasticità e la capacità di adattarsi a deformazioni senza rompersi.³¹

La condutività degli idrogel può essere di tipo ionico o elettronico (Fig 3).³²

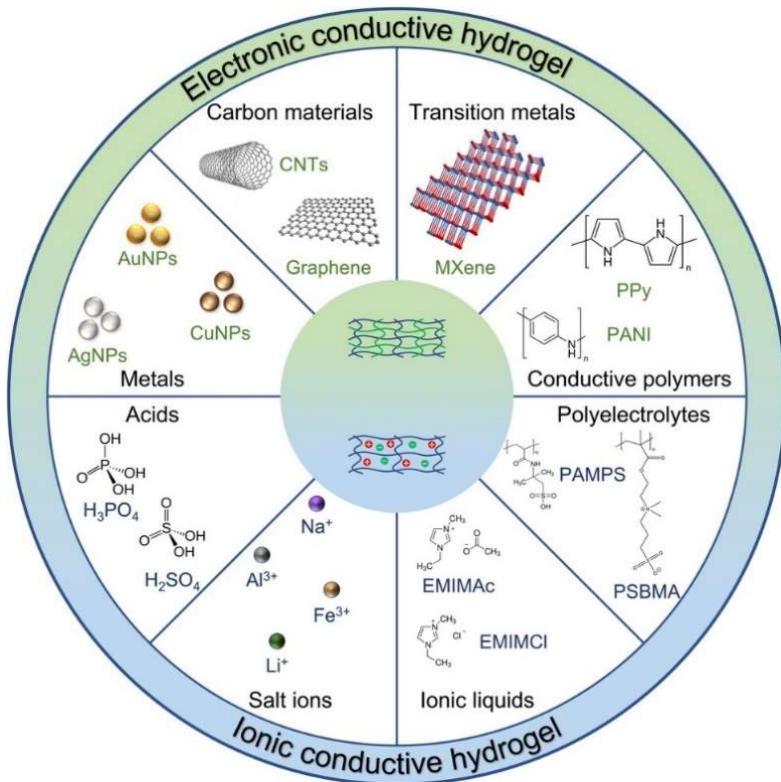


Fig 3 Classificazione idrogel conduttori³²

Gli idrogel ionici si distinguono per la loro capacità di condurre elettricità derivante dal movimento degli ioni carichi all'interno della loro struttura tridimensionale. L'aggiunta di acidi o sali metallici nell'idrogel aumenta la conducibilità ionica, poiché gli ioni facilitano il flusso di corrente, e al contempo rinforza la struttura interna del materiale, migliorandone resistenza ed elasticità.^{31,32}

Le strategie per la realizzazione di idrogel conduttori si suddividono in tre categorie principali³³, come illustrato in Fig 4:

- Polimerizzazione in situ;
- Post-polimerizzazione;
- Strategie composite, in cui la condutività è incorporata tramite materiali conduttori aggiuntivi.

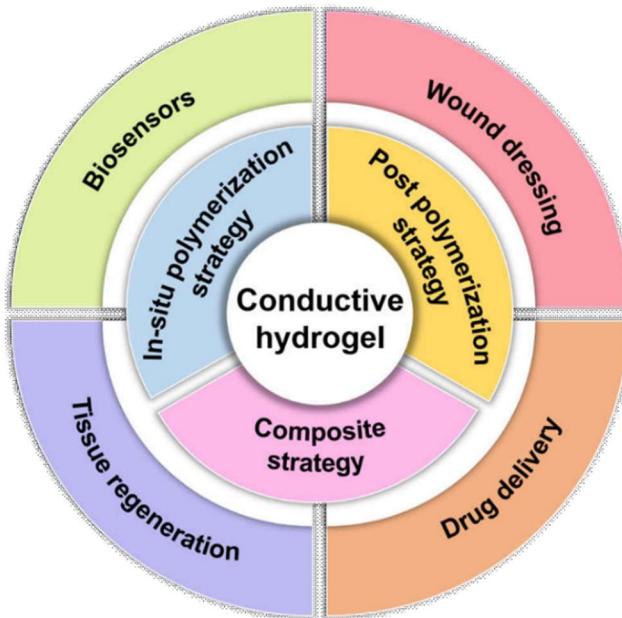


Fig 4 Strategie per la realizzazione di idrogel conduttori³³

1.2.1 Conduttività da polimerizzazione in situ

La polimerizzazione in situ rappresenta una delle strategie più efficaci e versatili per la realizzazione di idrogel conduttori, poiché consente la formazione contemporanea della matrice di idrogel e della fase conduttrice all'interno dello stesso sistema. L'architettura risultante combina elevata omogeneità, stabilità elettrica e capacità di autoriparazione con le tipiche proprietà degli idrogel — come idrofilia, biocompatibilità e deformabilità meccanica — aprendo la strada al loro impiego in dispositivi biomedici avanzati, quali impianti elettronici flessibili, scaffold conduttori per la rigenerazione tissutale e sistemi di rilascio controllato di farmaci.

In questo approccio, i monomeri conduttori, come il pirolo, l'anilina o il tiofene, vengono introdotti direttamente nell'idrogel prima della reticolazione, insieme a un agente ossidante (quali FeCl_3 , ammonio persolfato o H_2O_2) che ne avvia la polimerizzazione, promuovendo la crescita delle catene conduttrive all'interno del costrutto 3D. Questo “one-step process” garantisce un'elevata uniformità nella polimerizzazione e un'eccellente adesione tra la fase conduttrice e la matrice polimerica, migliorando la stabilità meccanica, la conducibilità elettrica e la continuità del percorso elettronico all'interno dell'idrogel.³⁴

Uno degli aspetti più critici di questo approccio riguarda la scarsa solubilità intrinseca dei polimeri conduttori, che può ostacolare la dispersione uniforme e compromettere la formazione di una rete conduttrice continua. Per superare tale limitazione, i monomeri o prepolimeri vengono funzionalizzati o integrati in polimeri naturali idrofili, in grado di stabilizzare le catene conduttrive e favorirne la distribuzione nel mezzo acquoso.³⁴

Tra questi, il chitosano si è rivelato particolarmente efficace: la *graft-polymerization* di monomeri conduttori su questa matrice consente di migliorare la compatibilità tra le due fasi e di aumentare la conducibilità complessiva, grazie alla presenza di gruppi amminici positivamente carichi che

favoriscono l’interazione elettrostatica con le catene conduttrive di polianilina (PANI) o polipirrolo (PPy).³⁴

In alternativa, possono essere impiegati polisaccaridi come l’acido ialuronico, che contribuisce a mantenere l’ambiente di polimerizzazione stabile, omogeneo e biocompatibile.³⁵

Un’ulteriore strategia prevede la formazione di nanoparticelle o nanofibre conduttrive durante la polimerizzazione in situ, con l’obiettivo di creare rete conduttriva interconnessa all’interno della matrice. In questo tipo di configurazione, le nanoparticelle agiscono come nodi conduttrivi connessi attraverso la fase idrofila, migliorando la trasmissione sia elettronica che ionica.³⁶ La distribuzione uniforme di nanoparticelle di polipirrolo, ad esempio, consente di ottenere una maggiore densità di percorsi conduttrivi e una superiore resistenza alla deformazione meccanica, rendendo questi materiali particolarmente adatti per applicazioni in sensoristica flessibile, ingegneria tessutale e dispositivi bioelettronici.³⁷

1.2.2 Conduttività da post-polimerizzazione

La conduttività ottenuta tramite post-polimerizzazione rappresenta una strategia efficace per conferire proprietà elettro-attive a idrogel preformati, consentendo di modificare materiali già reticolati senza alterarne la struttura di base. In questo approccio, un idrogel viene immerso in una soluzione contenente i monomeri del polimero conduttivo oppure l’agente ossidante necessario alla loro polimerizzazione. Successivamente, il processo di polimerizzazione ossidativa avviene tramite immersione sequenziale: l’idrogel impregnato di monomero viene posto in una soluzione ossidante o viceversa, permettendo la formazione in situ del polimero conduttivo all’interno della rete 3D già costituita.^{38,39}

Durante questa fase, le catene conduttrive – come quelle del polipirrolo (PPy)³⁸ o della polianilina (PANI)³⁹ – si sviluppano progressivamente nei canali dell’idrogel, creando un reticolo secondario interpenetrato che conferisce continuità elettrica al sistema. Questa modalità di deposizione interna garantisce una buona adesione fisico-chimica tra la matrice idrofila e la fase conduttriva, migliorando la stabilità meccanica e la resistenza del materiale ai cicli di rigonfiamento e compressione.

La post-polimerizzazione rappresenta un approccio versatile per conferire funzionalità conduttrive agli idrogel, agendo sia sulla superficie sia sull’intero volume del materiale, e risultando compatibile con differenti tipi di polimeri, naturali o sintetici.⁴⁰

Questa strategia non si limita ad un rivestimento funzionale, ma rappresenta un vero e proprio metodo per rendere i materiali più “intelligenti”, influenzando il comportamento di cellule o molecole che entrano in contatto con la matrice. In tal modo, la post-polimerizzazione apre nuove opportunità per la progettazione di piattaforme avanzate in ambito ingegneristico e biologico, capaci di guidare e modulare con precisione i processi cellulari.⁴¹

Tuttavia, uno dei principali limiti di questo metodo riguarda la diffusione non uniforme dei reagenti all’interno della matrice: se il monomero o l’ossidante non penetrano in modo omogeneo, la fase conduttriva tende a distribuirsi in modo disomogeneo, generando zone a bassa conducibilità o con scarsa integrazione strutturale. Il volume libero, il grado di *cross-linking* e la natura chimica

dell'idrogel influenzano fortemente la cinetica di diffusione e, di conseguenza, la qualità della polimerizzazione interna. Per questo motivo, la scelta del polimero di base, la concentrazione dei reagenti e i tempi di immersione devono essere attentamente ottimizzati per ottenere idrogel conduttori omogenei e riproducibili.⁴²

1.2.3 Conduttività da strategie composite

La strategia composita per conferire conduttività agli idrogel si basa sull'integrazione di particelle conduttrive, come metalli, materiali a base di carbonio e polimeri conduttrivi, direttamente nel precursore dell'idrogel. Durante il processo di polimerizzazione, queste particelle si distribuiscono in maniera omogenea all'interno della matrice, generando una rete conduttriva la cui intensità può essere modulata in funzione della concentrazione e della natura dei componenti conduttrivi.⁴³

Rispetto alle altre strategie, discusse precedentemente, questo approccio presenta il vantaggio di non richiedere ulteriori passaggi per la rimozione di monomeri o ossidanti residui, rendendolo particolarmente adatto ad applicazioni biomediche, dove la purezza e la biocompatibilità del materiale sono requisiti fondamentali.^{44,45} Va tuttavia sottolineata l'importanza di valutare attentamente la tossicità delle nanoparticelle utilizzate, in quanto la loro presenza può influenzare la sicurezza biologica del sistema.⁴⁶

Un'altra variante di questa strategia composita consiste nella formazione di idrogel in soluzioni elettrolitiche, in cui l'introduzione di ioni direttamente nella matrice conferisce conduttanza intrinseca al materiale. Oltre a favorire la conduttività, tale approccio può migliorare altre proprietà funzionali degli idrogel, come la capacità di gelificazione rapida, l'elasticità e la stabilità meccanica, aumentando così il potenziale di utilizzo in dispositivi biomedici avanzati.⁴⁷

1.3 Sensori flessibili indossabili

Gli idrogel conduttori hanno ricevuto particolare attenzione grazie alla loro capacità di soddisfare le crescenti esigenze in ambito sanitario, inclusi biosensori impiantabili e indossabili.

In passato, l'interazione con i dispositivi elettronici si basava su strumenti fisici come tastiere, joystick o touchpad; oggi, invece, la necessità di un controllo più continuo e preciso ha favorito lo sviluppo di sensori intelligenti e flessibili, capaci di aderire al corpo e di rilevare movimenti o parametri fisiologici in tempo reale.⁴⁸

In generale, i sensori traducono le informazioni in segnali elettrici (output) che possono essere misurati, registrati o elaborati da un circuito. Dal punto di vista delle specifiche tecniche, questi strumenti sono caratterizzati da parametri quali ripetibilità, precisione e risoluzione, operando entro un range di misura definito. Idealmente, la risposta del sensore deve essere lineare per mantenere la sensibilità costante e facilitare la conversione dei valori.

Tra le varie categorie di sensori, i biosensori occupano un ruolo cruciale. Secondo l'IUPAC, un biosensore è “un sistema autonomo in grado di fornire informazioni quantitative o qualitative su una determinata sostanza.”^{49,50} Il suo funzionamento si basa su un componente biologico che riconosce

selettivamente l'analita e su un trasduttore che converte le reazioni chimiche in segnali misurabili, come segnali elettrici.⁵¹

Gli elementi biologici utilizzati possono includere acidi nucleici, anticorpi, enzimi, cellule o tessuti, mentre i trasduttori possono essere di tipo fisico o chimico. I biosensori fisici rilevano variazioni in proprietà come massa, fluorescenza o deformazione, mentre quelli chimici registrano cambiamenti biochimici derivanti dall'interazione tra biorecettore e analita. Grazie all'elevata precisione, specificità, basso consumo energetico, costo contenuto e portabilità, questi dispositivi trovano ampio impiego nelle applicazioni indossabili.⁵²

I biosensori indossabili rappresentano un'innovativa tipologia di strumenti diagnostici in grado di rivoluzionare il modo in cui controllare la salute. Tra le applicazioni più diffuse (Fig 5) ci sono sensori per il monitoraggio di glucosio, lattato e glutammato, apparecchi per misurare l'attività fisica, sensori tattili, analisi non invasive del sudore e la registrazione di segnali fisiologici come ECG e EEG.⁵³

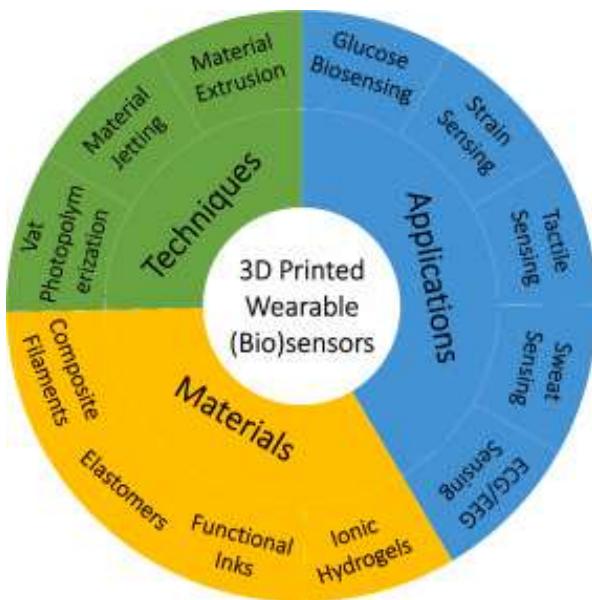


Fig 5: (Bio)sensori indossabili 3D⁵³

Negli ultimi anni sta crescendo l'interesse verso dispositivi elettronici che somigliano a una seconda pelle⁵⁴; tali applicazioni consistono nel trasformare stimoli esterni come pressione o deformazioni in segnali elettrici che si possono misurare facilmente. Questi segnali possono assumere diverse forme, come variazioni di resistenza, capacità, tensione o anche proprietà ottiche; a seconda di come avviene questa trasformazione, i sensori si suddividono in varie categorie: sensori di pressione, di deformazione, di temperatura, acustici o di accelerazione. Sfruttando architetture innovative e fenomeni fisici avanzati, queste 'pelli elettroniche' riescono a rilevare segnali fisiologici minimi, dai movimenti delle dita fino al battito delle palpebre.⁵⁵

I sensori impiegati in questo ambito possono essere classificati in base al loro funzionamento in: passivi, che non richiedono una sorgente esterna per operare, e attivi, che necessitano di alimentazione per trasmettere energia e generare segnali.³⁰

I sensori tradizionali presentano limiti in termini di rigidità, stabilità e consumo energetico. Di conseguenza, la ricerca si è spostata verso lo sviluppo di materiali estremamente flessibili e

deformabili, fondamentali per garantire un'interazione sicura uomo-macchina.^{54,56} Questo cambio di paradigma è il motore della cosiddetta Soft Robotics, un settore che mira a sostituire componenti meccanici pesanti con materiali malleabili come elastomeri, siliconi o idrogel ionici⁵⁷, capaci di adattarsi a deformazioni complesse e di interagire in sicurezza con l'uomo⁵⁸; in questo contesto, l'utilizzo della stampa 3D si è rivelato cruciale per fabbricare rapidamente strutture con sensori integrati,⁵⁹ come dimostrato da mani prostetiche con sensori integrati.⁶⁰

Nel presente lavoro, ci si è soffermati sui sensori indossabili di pressione che sfruttano il principio dell'effetto piezoresistivo, cioè la variazione di resistenza del materiale al variare della deformazione. Quando la pressione cambia, la resistenza alla deformazione si modifica in modo proporzionale a quella pressione, generando un segnale in uscita.

1.4 Strategia seguita nel lavoro di Tesi

La strategia sviluppata nel presente lavoro di tesi si ispira al metodo descritto da Fantino et al. (2018)⁶¹, studio in cui la polimerizzazione interfacciale del pirrolo è stata combinata con la stampa 3D per ottenere idrogel conduttori a base di polietenglicoldiacrilato (PEGDA) e polipirrolo (PPy). Tale approccio consente di realizzare strutture tridimensionali complesse e conduttrive, sfruttando la capacità del polipirrolo di formare una fase elettronica continua all'interno di una matrice polimerica isolante.⁶¹

Il PEGDA è un polimero sintetico altamente idrofilo capace di assorbire grandi quantità d'acqua e formare reti tridimensionali flessibili e permeabili grazie alla reticolazione dei monomeri acrilici.⁶² Il polietenglicole (PEG), di formula HO–(CH₂CH₂O)_n–H, è noto per le sue proprietà *antifouling* e per la biocompatibilità, dovute alla flessibilità delle catene e alla loro interazione con le molecole d'acqua. Il PEGDA, derivato funzionalizzato del PEG con gruppi terminali acrilici reattivi, può essere facilmente reticolato mediante fotoinduzione UV.^{63,64}

Per molti anni l'ossidazione del pirrolo ha suscitato grande interesse nella comunità scientifica, principalmente per le sue svariate e affascinanti applicazioni. Tra i primi studiosi di questo fenomeno c'è Giacomo Ciamician, che scoprì come il trattamento del pirrolo con acido nitrico producesse derivati della maleinimide. Nei primi anni del XX secolo, Ciamician e Silber approfondirono lo studio dell'autossalidazione del pirrolo indotta dalla luce, identificando la formazione di prodotti catramosi e carboniosi non necessariamente ben caratterizzati, insieme a sali ammonici, complessi cristallini e immide succinica. Allo stesso tempo, Angeli osservò come in soluzione acetica con perossido di idrogeno il pirrolo generasse un composto simile all'immide succinica, ma anche un materiale di colore nero, oggi noto come polipirrolo o "nero di pirrolo", insolubile in solventi comuni ma solubile in soluzioni alcaline. Ciò che colpì Angeli fu la somiglianza di questo materiale con le melanine naturali. Da allora, gli sviluppi sono stati numerosi e significativi, con un'attenzione particolare al miglioramento della lavorabilità di questi materiali e all'ampliamento delle loro applicazioni.⁶⁵

Il polipirrolo si può sintetizzare con tre metodi principali: polimerizzazione chimica, elettrochimica e fotochimica.

- La polimerizzazione chimica è la più veloce e semplice, adatta anche alla produzione su larga scala. Utilizza ossidanti inorganici forti come Fe³⁺, Ag⁺, I₂, Br₂, Cu²⁺, Cr⁶⁺ o Mn⁷⁺, che però

pongono problemi ambientali legati allo smaltimento dei sottoprodoti. Recentemente, si è puntato su catalizzatori che consentono l'uso di ossidanti più delicati e sostenibili, come l'aria, l'ossigeno molecolare e l'acqua ossigenata; in particolare, sali di Fe^{3+} sono stati applicati con successo;

- La polimerizzazione elettrochimica è preferita quando si vogliono ottenere film sottili, più flessibili e facili da processare. Qui il pirrolo viene ossidato su un elettrodo in soluzione contenente un sale dopante, consentendo di ottenere film di spessore regolabile utilizzati in elettronica;
- La polimerizzazione fotochimica comprende due tipi di reazioni: una mediata da trasportatori di carica, come complessi metallici semiconduttori attivati da luce visibile o UV, e l'altra tramite fotoeccitazione diretta del monomero, entrambi capaci di generare polimeri con buone proprietà chimico-fisiche.⁶⁵

Il polipirrolo (PPy) è, dunque, un polimero intrinsecamente conduttivo appartenente alla classe dei polimeri coniugati, caratterizzato da un sistema di doppi legami alternati lungo la catena principale che consente la delocalizzazione degli elettroni π (Fig 6). Questa configurazione conferisce al materiale proprietà di semiconduttore o conduttore, a seconda del livello di doping e del tipo di controione utilizzato. Grazie alla sua stabilità chimica, biocompatibilità e capacità di condurre cariche elettriche in ambienti acquosi, il PPy è ampiamente impiegato in applicazioni mediche, quali scaffold per ingegneria tissutale, sistemi di rilascio controllato di farmaci, biosensori e interfacce bioelettroniche.⁶⁶

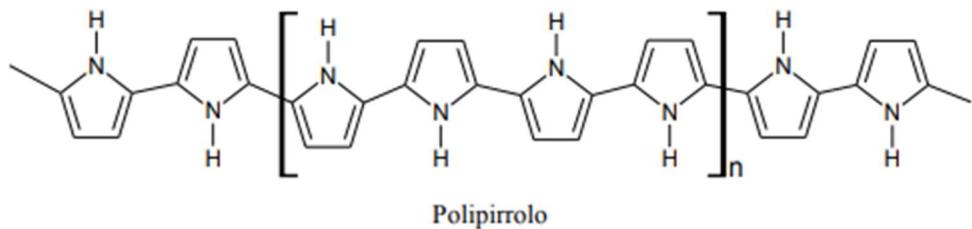


Fig 6: Struttura chimica del PPy⁶⁵

In questo contesto si colloca l'obiettivo principale del presente lavoro, volto alla progettazione di idrogel conduttori tramite trattamento sequenziale con cloruro ferrico (FeCl_3) e pirrolo (Py). Il FeCl_3 agisce come ossidante, permettendo la polimerizzazione *in situ* del pirrolo e la formazione di polipirrolo (PPy) all'interno dell'idrogel. Questo conferisce al materiale una conduttività elettrica stabile, mantenendo al contempo le proprietà intrinseche di flessibilità e capacità di idratazione dell'idrogel.

Grazie a queste caratteristiche, gli idrogel trattati con FeCl_3 e Py rappresentano una soluzione promettente per la realizzazione di biosensori in grado di monitorare in tempo reale parametri fisiologici e supportare la diagnostica clinica non invasiva. La possibilità di modulare la composizione e l'architettura del costrutto, permettono di adattare il sensore a esigenze applicative specifiche, apre la strada allo sviluppo di dispositivi biomedici intelligenti e personalizzabili, capaci di coniugare elevate prestazioni elettroniche con piena compatibilità fisiologica. In questo ambito la scelta degli ingredienti utilizzati è anche fatta nell'ottica della stampa 3D, come dettagliato maggiormente nel capitolo 3.

Nel presente lavoro, la strategia di polimerizzazione superficiale adottata prevede due fasi principali:

1. Immersione dei campioni in una soluzione ossidante di FeCl_3 , che penetra nella matrice polimerica o nel substrato poroso, depositando gli ioni ferrici come agenti ossidanti.
2. Successiva immersione in una soluzione contenente il monomero Py, che diffonde nel materiale e reagisce con FeCl_3 , secondo un meccanismo di polimerizzazione ossidativa interfacciale. In questa reazione, FeCl_3 agisce da iniziatore e ossidante, promuovendo la formazione dei radicali pirrolici che si accoppiano dando origine alla catena polimerica conduttrice del PPy.

La formazione del PPy è facilmente riconoscibile dal cambiamento di colore del materiale, che assume una tonalità nera intensa, tipica del polimero ossidato.

La polimerizzazione interfacciale realizzata offre diversi vantaggi:

- consente un'elevata adesione del PPy al substrato;
- non richiede l'uso di condizioni estreme di temperatura o pressione;
- permette di controllare lo spessore del film conduttivo tramite il tempo di immersione e la concentrazione dei reagenti;
- preserva la geometria e l'integrità strutturale dei campioni ottenuti con tecniche additive o fotopolimeriche, come dimostrato da Fantino et al.⁶¹

2. ADDITIVE MANUFACTURING (AM)

Il termine *Additive Manufacturing* (AM) comprende tutte quelle tecnologie che, partendo da un modello digitale tridimensionale (*Computer-Aided-design* (CAD)), creano oggetti fisici tridimensionali.⁶⁷

L'AM nasce nel 1986 con Charles Hull, il quale sviluppò la prima stampante a stereolitografia (SLA), seguita da *Fused Filament Fabrication* (FFF), *Direct Ink Writing* (DIW), *Direct Inject Printing* (DIP), *Selective Laser Sintering* (SLS) e *Digital Light Processing* (DLP).^{68,69}

Queste tecniche di prototipazione rapida si contrappongono ai tradizionali processi di produzione sottrattiva. Il principio di funzionamento consiste nel depositare, uno dopo l'altro, sottili strati bidimensionali di materiale che, sovrapponendosi, danno origine a una struttura tridimensionale.⁷⁰

L'AM si articola in cinque fasi fondamentali⁷¹, riassunti in Fig 7:

- Si realizza un modello tridimensionale CAD mediante un software di progettazione assistita da computer, come ad esempio TinkerCAD, SOLID WORKS e AutoCAD;
- Il modello viene convertito in un formato di file standard per la manifattura additiva, come il tradizionale STL (Standard Tessellation Language) o il più recente AMF (Additive Manufacturing File Format);
- Il file viene inviato alla macchina AM, che crea un G-code, cioè un file contenente tutte le istruzioni essenziali per effettuare la stampa. In particolare, i G-code comprendono i comandi necessari per costruire l'oggetto nella direzione X-Y, insieme alle immagini degli strati, ai tempi di esposizione, alla temperatura e ad altri parametri;
- Il componente viene costruito strato dopo strato. Durante la stampa, gli strati bidimensionali si sovrappongono lungo l'asse Z, formando quello che viene chiamato “green body”, cioè il pezzo grezzo che dovrà essere successivamente lavorato con processi di post-elaborazione⁷⁰;
- Infine, il modello viene sottoposto a operazioni di pulizia e finitura.

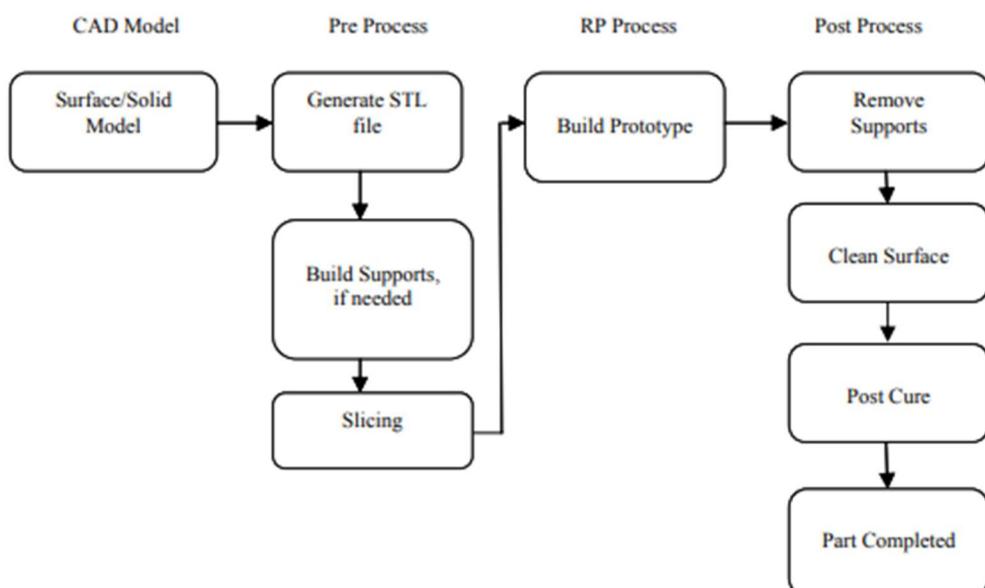


Fig 7: Fasi generali di processo per tecnica di Additive Manufacturing⁷¹

L'Additive Manufacturing offre diversi vantaggi rispetto alla produzione tradizionale, combinando efficienza, flessibilità e sostenibilità. Permette di realizzare geometrie complesse difficili o impossibili da ottenere con metodi convenzionali, rendendola ideale per produzioni su misura o piccoli lotti.⁷¹

Grazie alla realizzazione *layer by layer*, l'AM utilizza solo il materiale necessario, riducendo scarti, costi e impatto ambientale; alcune tecnologie consentono anche di riciclare parte del materiale.⁷²

Questa tecnologia rende la prototipazione molto più rapida, permettendo di convertire in breve tempo i file CAD in modelli fisici. Ciò consente di verificare forma e funzionalità già nelle prime fasi dello sviluppo del prodotto, correggere eventuali errori rapidamente e iterare il design senza dover ricorrere a competenze tradizionali come la programmazione NC o la progettazione di attrezzature dedicate. Inoltre, AM permette di produrre direttamente componenti complessi, come *core* e *cavity*, impiegati in processi di stampaggio plastico, fusione a cera persa e pressofusione, abbattendo significativamente i tempi di realizzazione delle stampanti tradizionali.⁷¹

Nel corso degli anni sono state sviluppate diverse tecnologie di stampa 3D, ciascuna caratterizzata da funzioni e peculiarità specifiche. In base allo standard ASTM F2792⁷³, queste tecnologie sono suddivise in sette categorie principali: *binding jetting*, *directed energy deposition*, *material extrusion*, *material jetting*, *powder bed fusion*, *sheet lamination* e *vat photopolymerization*. Non esiste una tecnica migliore in assoluto, poiché ognuna è progettata per rispondere a esigenze applicative specifiche.⁷⁴

2.1 Panoramica AM

Le principali tecnologie di Additive Manufacturing secondo la classificazione ASTM F2792, riportate in Fig 8 sono:

- **Binder Jetting:** è una tecnica con metodo a legante liquido, che prevede la deposizione mirata di un collante su uno strato di polvere, facendo aderire le particelle e costruendo così l'oggetto strato dopo strato. Questo procedimento è semplice, veloce e poco costoso, poiché il materiale viene legato anziché fuso. Viene utilizzato un ampio spettro di materiali, inclusi metalli, sabbia, polimeri, ceramiche e materiali compositi. La tecnica è adatta anche alla produzione di pezzi di grande formato ed è spesso impiegata per realizzare modelli da fusione, componenti sinterizzati grezzi o prodotti in quantità elevate con materiali sabbiosi, che generalmente non necessitano di ulteriori lavorazioni successive alla stampa.⁷⁴⁻⁷⁶
- **Directed Energy Deposition (DED):** questo metodo è più articolato ed è principalmente utilizzato per riparare o aggiungere materiale su componenti già esistenti. Funziona tramite una fonte di energia concentrata, come un raggio laser o un fascio di elettroni, che fonde il materiale durante l'applicazione, permettendo un controllo molto preciso della struttura del pezzo. Il materiale di partenza può essere fornito in forma di filo o polvere e include metalli, ceramiche o polimeri, anche se è soprattutto utilizzato con metalli e le loro leghe. Tra le applicazioni più diffuse si trovano processi come il *Laser Deposition* e il *Laser Engineered Net Shaping (LENS)*, largamente impiegati nei settori aerospaziale, energetico e dei trasporti

per la produzione o riparazione di componenti di dimensioni molto varie, dai pochi millimetri fino a metri;^{74,75,77}

- **Material Extrusion:** si tratta di una delle tecnologie più diffuse e di facile accesso. Il meccanismo di funzionamento è basato sull'estrusione controllata di un materiale riscaldato, che viene spinto fuori da un piccolo ugello e depositato seguendo un percorso predefinito per costruire progressivamente l'oggetto a strati. Il procedimento più conosciuto è il *Fused Filament Fabrication* (FFF), nato negli anni '90, che utilizza filamenti termoplastici portati a uno stato semifluido. In parallelo, è possibile anche stampare gel o paste, già nello stato fluido, che vengono in seguito reticolate tramite differenti processi (fotoindotto, chimico o fisico) per mantenere la forma. In questo secondo caso si parla di Direct Ink Writing (DIW). Queste tecniche sono impiegate per creare modelli funzionali, prototipi multicolore e trova applicazioni anche nel settore alimentare e biomedico, utilizzando materiali biocompatibili o contenenti cellule. In quest'ultimo caso, si preferisce usare il termine Bioplotting. Il processo prevede talvolta l'uso di materiali di supporto che vengono eliminati dopo la stampa, consentendo così la realizzazione di forme complesse.;^{74,75,78}
- **Material Jetting:** questa metodologia prevede la deposizione di minuscole gocce di materiale tramite una testina simile a quella delle stampanti a getto d'inchiostro. Ogni micro-goccia di materiale fotosensibile viene poi solidificata grazie all'esposizione a luce ultravioletta, consentendo così di costruire l'oggetto uno strato alla volta. Offre elevata precisione dimensionale e superfici di grande qualità, permettendo inoltre la stampa contemporanea di diversi materiali come polimeri, ceramiche, compositi e materiali biologici. È particolarmente indicata per realizzare modelli estetici e prototipi di alta precisione;^{74,75,79}
- **Powder Bed Fusion (PBF):** si tratta di un insieme di metodi che comprende procedure come la *Selective Laser Sintering* (SLS), la *Selective Heat Sintering* (SHS) e la *Electron Beam Melting* (EBM). In ognuna di queste tecniche, un fascio concentrato di energia, sia esso un laser o un fascio di elettroni, fonde o sinterizza selettivamente le particelle di polvere per dare forma al pezzo. I materiali impiegati possono variare da metalli a ceramiche, polimeri o materiali compositi. La SLS, sviluppata da Carl Deckard nel 1987, è tra le più conosciute grazie alla sua rapidità, precisione e qualità della superficie, ed è largamente adottata per la produzione di componenti complessi con ottime caratteristiche meccaniche;^{74,75,80}
- **Sheet Lamination:** è una tecnica che realizza oggetti tridimensionali attraverso l'accumulo e il taglio di strati sottili di materiale, che vengono poi uniti mediante l'uso di calore, adesivi o ultrasuoni. Tra i metodi più noti ci sono la *Laminated Object Manufacturing* (LOM) e l'*Ultrasonic Additive Manufacturing* (UAM). La LOM è usata per la produzione di pezzi complessi a costi contenuti e in tempi brevi, mentre la UAM sfrutta le onde ultrasoniche per unire strati metallici, risultando particolarmente indicata per la realizzazione di componenti ibridi e strutture con più metalli. Inoltre, questo processo permette la stampa a colori e favorisce il riciclo dei materiali residui, riducendo gli sprechi;^{74,75,81}

- **Vat Photopolymerization:** è tra le più precise e diffuse tecniche di stampa 3D, che si basa sulla solidificazione controllata di una resina liquida fotosensibile tramite una fonte luminosa, come un laser o un proiettore. Le varianti principali sono la *Stereolithography (SLA)* e la *Digital Light Processing (DLP)*. Nel stampa SLA, un laser UV polimerizza la resina punto per punto, mentre nella DLP una sorgente luminosa ampia solidifica un intero strato in un solo passaggio, rendendo il processo più veloce. I fattori critici sono il tempo di esposizione, la lunghezza d'onda e l'intensità della luce. Questa tecnologia permette di ottenere pezzi con altissima risoluzione, dettagli estremamente definiti e superfici lisce di qualità superiore, ideali per applicazioni che richiedono precisione e un'estetica raffinata.^{74,75,82}

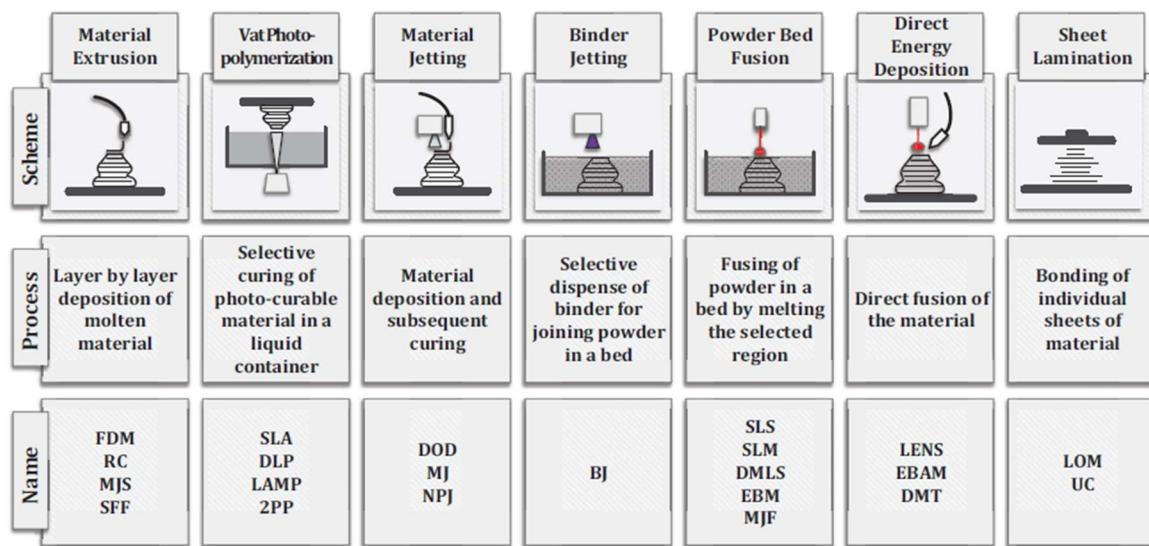


Fig 8: Tecnologie di stampa AM⁷⁵

Nel seguente Paragrafo verrà analizzata la *Vat Photopolymerization* con particolare attenzione alla *Volumetric Additive Manufacturing (VAM)*, tecnica di stampa 3D di cui fa parte la *Xolografia*, utilizzata in questo lavoro di Tesi.

2.2 Vat Photopolymerization (VP)

La *Vat Photopolymerization (VP)* sfrutta la reazione di fotopolimerizzazione per trasformare una resina liquida fotosensibile in un solido. Questo processo è attivato dall'irraggiamento selettivo della resina contenuta in una vasca, tramite una sorgente luminosa, che può essere un laser o un proiettore.⁸³

Tale irraggiamento provoca una rapida reazione chimica che induce la transizione dalla fase liquida a quella solida, consentendo la costruzione precisa di oggetti tridimensionali strato dopo strato. La fotopolimerizzazione si basa su monomeri e oligomeri presenti nel liquido, che, attivati da un fotoiniziatore, innescano una reazione a catena che solidifica la resina nelle zone irradiate (Fig 9).⁸⁴

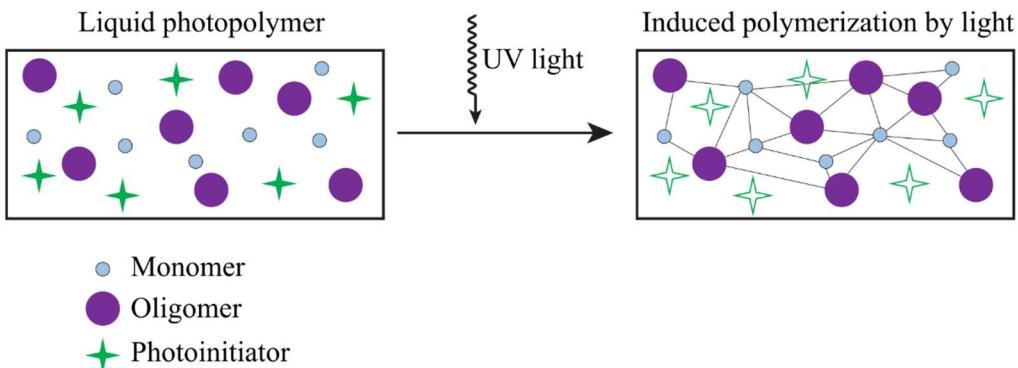


Fig 9: Reazione di fotopolimerizzazione con tecnica VP⁸⁵

Il processo è caratterizzato da un basso impatto ambientale, grazie ai bassi consumi energetici, alle basse temperature di esercizio e all'assenza di emissioni nocive.⁸⁶ Le tecniche più diffuse in questa categoria sono la *Stereolithography (SLA)* e il *Digital Light Processing (DLP)*. Nella SLA, un laser UV indurisce la resina punto per punto, mentre nel DLP l'intero strato viene solidificato simultaneamente grazie a un proiettore. Parametri fondamentali sono la lunghezza d'onda della luce, la potenza e il tempo di esposizione, fattori che influenzano precisione e qualità della stampa.⁸⁷

2.2.1 Processo di fotopolimerizzazione

Le formulazioni liquide utilizzate nelle tecniche di VP, chiamate comunemente resine, sono composte principalmente da due elementi essenziali: il fotoiniziatore e le specie monomeriche o oligomeriche del materiale.⁸⁵

Le formulazioni fotoreticolabili si distinguono, in base al meccanismo della reazione di fotoiniziazione, in:

- a radicali liberi
- di tipo ionico⁷⁰

I sistemi di fotopolimerizzazione si distinguono per le specie reattive che servono per propagare la polimerizzazione, collegata quindi alle funzionalità dei monomeri. In prima istanza queste vengono generate dal fotoiniziatore quando viene esposto a una sorgente luminosa. Queste sostanze chimiche, che possono essere radicali o ioni, sono quindi il primo passo nel processo di innescò alla base della reazione a catena che porta alla formazione del polimero solido a partire dalla resina liquida. La fonte di luce attiva il fotoiniziatore, che scinde le sue molecole producendo radicali liberi o altri specie reattive, le quali si combinano con i monomeri o oligomeri presenti nella formulazione, dando inizio alla reazione di polimerizzazione con propagazione e terminazione successiva.⁷⁰

I radicali liberi sono in grado di reticolare monomeri contenenti gruppi (met)acrilici, stirenici vinilici o sistemi tiol-ene, dando origine a lunghe catene tipiche della polimerizzazione radicalica. Questo processo avviene rapidamente e può proseguire anche dopo l'interruzione dell'irraggiamento. Al

contrario, le specie ioniche favoriscono la polimerizzazione di altre classi di monomeri, come chetoni, aldeidi o eterocicli, che non sono suscettibili alla polimerizzazione radicalica.

Sia i processi a radicali liberi sia quelli ionici si sviluppano attraverso tre fasi principali⁷⁰:

- (i) fase di inizio (*initiation*): la luce genera le specie reattive a partire dai fotoiniziatori;
- (ii) fase di propagazione (*propagation*): le specie attive reagiscono con i monomeri, aumentando il peso molecolare e formando catene o reti polimeriche;
- (iii) fase di terminazione (*termination*): la reazione si arresta.

Durante la fase di inizio (i) il fotoiniziatore radicalico (*PI*) assorbe l'energia della radiazione luminosa ($h\nu$) passando ad uno stato eccitato (*PI**). Il rilassamento dello stato eccitato porta alla generazione di un radicale libero ($R\cdot$). Il meccanismo attraverso cui vengono generate le specie radicaliche nel fotoiniziatore permette di classificare i fotoiniziatori radicalici in due categorie: fotoiniziatori radicalici di Tipo I e di Tipo II.⁸⁸

Nei fotoiniziatori Norrish di tipo I, l'assorbimento della luce porta l'iniziatore a uno stato eccitato, seguito da scissione omolitica di un legame σ , generando due radicali capaci di avviare la polimerizzazione. Nei fotoiniziatori Norrish di tipo II, la molecola eccitata estrae un atomo di idrogeno da un co-iniziatore (tipicamente un'ammina), generando il radicale o catione che darà inizio alla reazione.⁸⁹ Tra i fotoiniziatori di tipo I vi sono composti come benzilchetali, acetofenoni e ossidi di fosfina; tra quelli di tipo II si trovano comunemente derivati di benzofenone e tiossantone.⁷⁰

A questo punto il radicale ($R\cdot$) fotogenerato reagisce con un monomero (*M*) presente nella formulazione portando solitamente alla rottura di un legame C=C insaturo e comportando così la generazione di un radicale ($M\cdot$): quest'ultimo rappresenta la specie che permette la propagazione della reazione di reticolazione. La reazione, infatti, prosegue comportando l'accrescimento della catena per addizione radicalica e la creazione del network polimerico.⁸⁸

La fase di propagazione della fotopolimerizzazione inizia quando una specie iniziatrice reagisce con un monomero, generando un gruppo reattivo che continua a interagire con altri monomeri, facendo crescere la catena polimerica. Nella maggior parte dei casi, questo avviene tramite crescita a catena su legami insaturi o anelli, mentre alcune reazioni come le fotopolimerizzazioni tiolo-ene seguono una polimerizzazione a stadi. L'estensione della propagazione determina il peso molecolare e proprietà chiave del polimero, come il punto di gelificazione.⁸⁹

La reazione di polimerizzazione termina quando due catene polimeriche in crescita si combinano tra loro, stabilendo così la velocità di terminazione, che risulta proporzionale sia alla costante cinetica sia alla concentrazione delle specie in propagazione. La velocità complessiva di polimerizzazione, particolarmente applicabile ai monomeri monofunzionali, dipende dalla concentrazione dei monomeri e dall'intensità della luce utilizzata; tuttavia, essa tende a ridursi all'aumentare dell'intensità luminosa a causa della diminuzione della mobilità delle specie nella rete polimerica, fenomeno tipico della fotopolimerizzazione tridimensionale. La velocità di terminazione cresce in modo quadratico con la concentrazione delle specie propaganti, influenzata dalla quantità di fotoiniziatore presente. Di conseguenza, è fondamentale dosare con precisione il fotoiniziatore, così da accelerare la polimerizzazione senza provocare una terminazione eccessiva.⁸⁹

Di seguito viene riportato uno schema delle fasi del processo di fotopolimerizzazione radicalica (Fig 10).

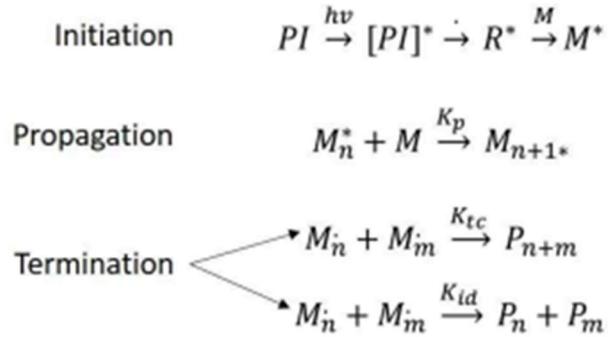


Fig 10: Schema generale della fotopolimerizzazione radicalica⁸⁸

2.2.2 Tecniche di stampa VP: SLA e DLP

La stereolitografia (SLA) è stata la prima tecnologia di stampa 3D sviluppata e si basa su quattro componenti fondamentali: una vasca contenente la resina fotopolimerizzabile, una piattaforma su cui il pezzo viene progressivamente formato, un laser e un sistema di specchi che ne dirige il raggio per controllare con precisione l'area di solidificazione. Il laser viene orientato sulle zone in cui si desidera indurre la reticolazione della resina e, una volta completata la polimerizzazione dell'intero strato, la piattaforma si sposta verticalmente di una distanza pari allo spessore del *layer*, consentendo la formazione del successivo.⁹⁰

Nei sistemi SLA, la solidificazione della resina può avvenire secondo due modalità:

- (i) approccio top-down
- (ii) approccio bottom-up.

Nel metodo top-down, un laser di scansione collocato sopra la vasca polimerizza uno strato di resina sul piano di costruzione, che viene poi abbassato per ripetere il processo di un passo pari allo spessore del *layer* per consentire la formazione dello strato successivo. Questo approccio richiede una quantità significativa di resina per riempire completamente il serbatoio durante la stampa. Nel metodo bottom-up, invece, il laser è situato sotto la vaschetta, dotata di un fondo trasparente alla radiazione per permettere il passaggio della luce. In questo caso, la piattaforma si solleva di uno spessore corrispondente al *layer* da formare, separando ogni strato polimerizzato dal fondo tramite un movimento di “peeling”, e facendo crescere il pezzo in posizione capovolta. Questo metodo consente di ridurre notevolmente il volume di resina necessario per il processo di stampa.⁸³

Lo schema delle due configurazioni di lavoro delle stampanti SLA è riportato in Fig 11.

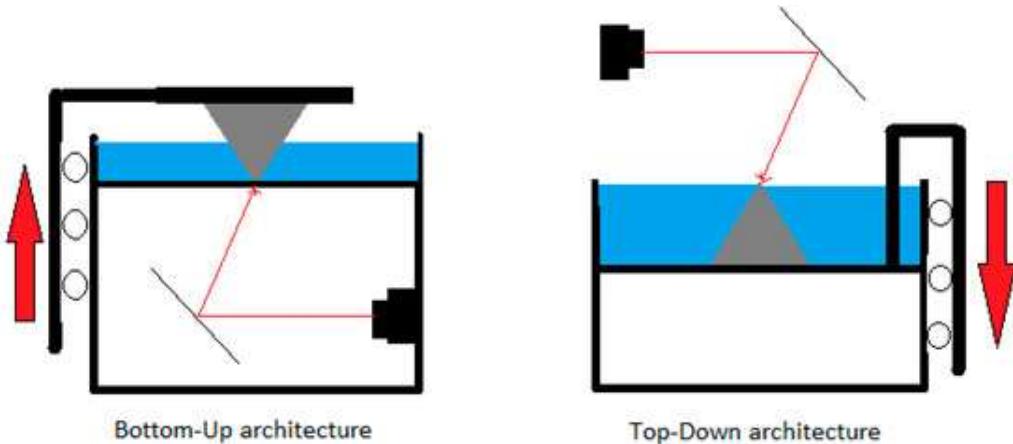


Fig 11: Configurazioni di lavoro delle stampanti SLA⁹⁰

Indipendentemente dal metodo utilizzato, è fondamentale garantire una densità luminosa adeguata ad attivare la reazione fotopolimerizzabile senza eccedere nell'esposizione, la quale provocherebbe restrimenti e imprecisioni dimensionali. La stampa di strutture complesse richiede inoltre la presenza di supporti in resina, che vengono rimossi manualmente al termine della stampa: nel metodo top-down favoriscono la precisione geometrica, mentre nel bottom-up sostengono le parti sporgenti.⁸³

Al termine della stampa, il pezzo realizzato deve essere sottoposto a un processo di *post-processing* articolato in quattro fasi principali:

- rimozione del pezzo dalla piattaforma di costruzione;
- pulizia della superficie per eliminare la resina non polimerizzata, operazione che può essere eseguita mediante getti d'aria o immersione in solventi organici come isopropanolo o etanolo;
- post-polimerizzazione, effettuata esponendo il modello a luce UV per completare la reticolazione del materiale e migliorarne le proprietà meccaniche;
- rimozione dei supporti di stampa, ove presenti, per ottenere il prodotto finale pronto all'uso o a eventuali lavorazioni successive.⁹¹

Nella tecnologia Digital Light Processing (DLP) la sorgente luminosa, generalmente un LED, può emettere luce visibile o UV, a differenza della SLA che utilizza un laser puntiforme riflesso da uno specchio per polimerizzare la resina. La luce viene indirizzata tramite un dispositivo denominato *Digital Mirror Device (DMD)*, formato da una matrice di milioni di microspecchi, ciascuno controllabile in modo indipendente nelle modalità “on” o “off”. Gli specchi proiettano la luce sul fondo della vaschetta solo nei punti corrispondenti al disegno del layer da costruire, permettendo di polimerizzare l'intero strato simultaneamente senza dover scansionare ogni punto singolarmente come avviene nella SLA. Questo approccio aumenta notevolmente la velocità di stampa, poiché il tempo richiesto dipende solo dall'esposizione necessaria a polimerizzare la resina, indipendentemente dall'area del layer.⁹²

Come nel caso della SLA, anche la DLP può adottare una configurazione bottom-up (Fig 12a) o top-down (Fig 12b) con relativi vantaggi e svantaggi già discussi.

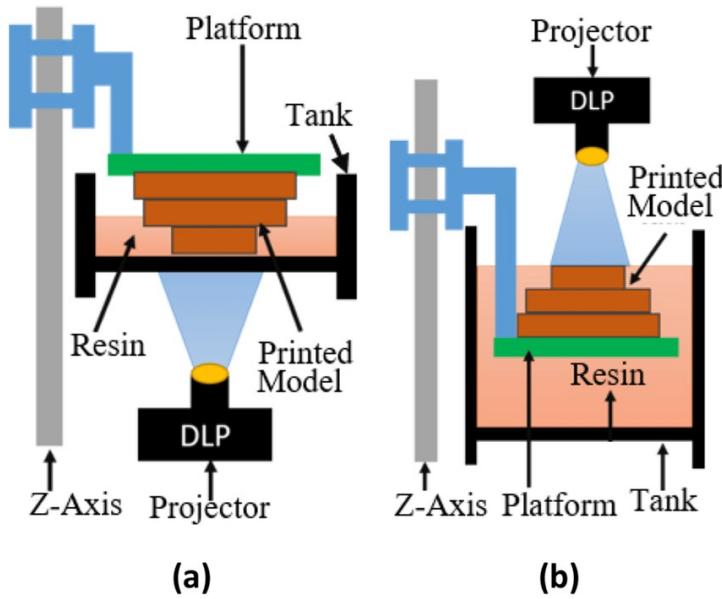


Fig 12: Configurazioni di lavoro delle stampanti DLP⁹³

2.3 Volumetric Additive Manufacturing (VAM)

All'interno del panorama del AM, le tecnologie di La Volumetric Additive Manufacturing (VAM) rappresenta un'evoluzione nelle tecnologie di VP, proponendosi come una innovazione della AM, segnando un cambiamento radicale rispetto alle tecnologie fotopolimeriche tradizionali (VP).^{94,95}

Mentre la Vat Photopolymerization si basa sulla costruzione dell'oggetto per deposizione e solidificazione di *layer* bidimensionali, la VAM adotta un approccio completamente differente, in cui la formazione dell'intero volume avviene in modo simultaneo, senza la necessità di procedere *layer by layer*.⁹⁵

Il principio alla base della Volumetric Additive Manufacturing VAM si fonda sulla fotopolimerizzazione volumetrica, in cui un campo luminoso, generato da sorgenti ottiche provenienti da più direzioni, attraversa un volume di resina fotosensibile inducendone la solidificazione solo nei punti in cui l'energia cumulata supera una soglia prestabilita.⁹⁴

A differenza dei processi convenzionali, che suddividono il modello in punti o *layer* successivi, la VAM basata su un *Energy Deposition Distribution Field* (EDDF), che guida in modo controllato la formazione della geometria tridimensionale all'interno del mezzo di stampa. Questo meccanismo porta ad una transizione concettuale da "pixel" a "voxel", che consente di controllare direttamente il volume tridimensionale del materiale piuttosto che singole sezioni planari.⁹⁴ Tale approccio permette di ottenere pezzi con superfici estremamente lisce, privi dei segni di stratificazione tipici delle tecniche *layer-by-layer*, e con una maggiore fedeltà geometrica e resa estetica. Inoltre, poiché l'intero oggetto viene generato in un unico ciclo di esposizione, la velocità di stampa può risultare di diversi ordini di grandezza superiore rispetto a SLA o DLP.⁹⁵

Un ulteriore vantaggio deriva dal fatto che la resina liquida circostante funge da supporto naturale durante la formazione del pezzo, rendendo spesso superflua la creazione di strutture ausiliarie e riducendo le operazioni di post-processing.⁹⁴ Questa caratteristica, unita al controllo volumetrico

della polimerizzazione, conferisce alla VAM una notevole libertà progettuale, permettendo di realizzare geometrie interne complesse, cavità o canali interconnessi che risultano difficilmente ottenibili con la VP.⁹⁵

Nonostante queste potenzialità, la tecnologia presenta ancora sfide significative. L'efficacia della fotopolimerizzazione volumetrica dipende fortemente dalle proprietà ottiche e chimiche del materiale utilizzato: la resina deve essere sufficientemente trasparente alla lunghezza d'onda della sorgente luminosa, possedere una soglia di polimerizzazione ben definita e garantire una risposta fotochimica rapida e controllabile.⁹⁴ La selezione dei materiali compatibili risulta quindi molto più ristretta rispetto a quella disponibile per le tecniche VP convenzionali.⁹⁵

Inoltre, la qualità e la precisione del processo sono strettamente legate all'accuratezza con cui viene calcolata e proiettata la distribuzione luminosa all'interno del volume, il che richiede sistemi ottici complessi e algoritmi di ricostruzione avanzati.⁹⁴ La sua complessità risiede, infatti, nell'impiego di algoritmi di *Volumetric Energy Modulation* (VEM), che convertono i dati del modello tridimensionale in istruzioni operative per i trasmettitori di energia⁹⁵, come mostrato in Fig 13.

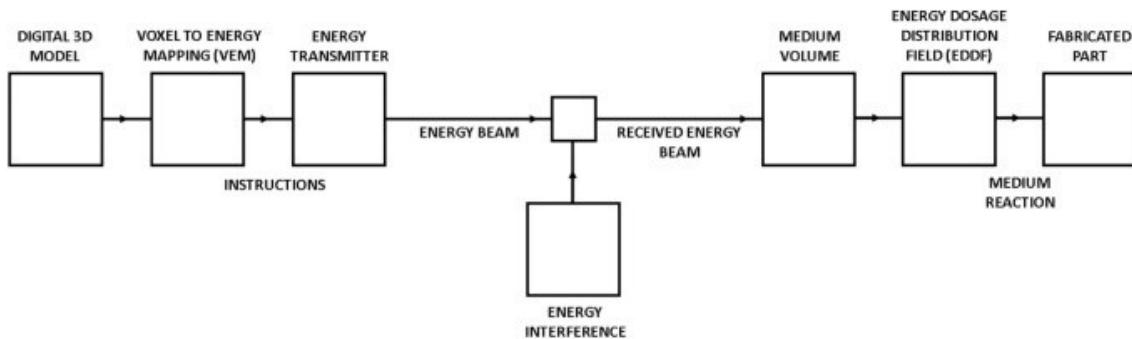


Fig 13: Rappresentazione schematica di una panoramica generale di un sistema tipico di VAM⁹⁵

La minima imprecisione nella sincronizzazione delle proiezioni o nel controllo della luce può generare polimerizzazioni parziali, distorsioni o difetti di forma.⁹⁵

A ciò si aggiunge il limite legato alla scala di fabbricazione: la profondità di penetrazione della luce, l'assorbimento ottico e la diffusione della radiazione riducono la dimensione massima dei pezzi realizzabili, confinando attualmente la VAM alla produzione di componenti di piccole o medie dimensioni.⁹⁴

Il confronto con le tecniche tradizionali di Vat Photopolymerization evidenzia dunque una distinzione chiara: le metodologie *layer-by-layer*, dispongono oggi di un'ampia gamma di materiali, di un'elevata precisione di processo e di una consolidata affidabilità industriale, ma restano limitate da una velocità di stampa relativamente bassa e dalla necessità di strutture di supporto, oltre che dall'evidente presenza dei segni di stratificazione sulle superfici dei costrutti.⁹⁴ La VAM, al contrario, nasce per superare proprio questi limiti: introduce un processo continuo, rapido e privo di discontinuità, capace di offrire un nuovo livello di libertà geometrica e di qualità superficiale, ma al costo di una maggiore complessità tecnologica e di un più ristretto spettro di materiali utilizzabili.⁹⁵

Tale innovazione apre nuove prospettive applicative soprattutto nei settori industriale e biomedicale, permettendo la produzione di componenti con caratteristiche di precisione e complessità prima inarrivabili.⁹⁴

Tra le soluzioni VAM più innovative troviamo la litografia assiale computerizzata (*Computed Axial Lithography - CAL*), la polimerizzazione a due fotoni (*Two-Photon Polymerization - 2PP*) e la Xolografia.

2.3.1 CAL

Il sistema di *Computed Axial Lithography* (CAL) consente la solidificazione selettiva di un liquido fotosensibile racchiuso in un volume chiuso, attraverso proiezioni luminose bidimensionali irradiate da diverse angolazioni. Il principio di funzionamento si ispira alla tomografia computerizzata (CT), di cui riprende i concetti di ricostruzione volumetrica, applicandoli al campo della fabbricazione additiva.⁹⁵

Rispetto alle tecniche tradizionali *layer-by-layer*, CAL presenta numerosi vantaggi. Elimina la necessità di strutture di supporto, poiché consente la stampa in fluidi ad alta viscosità o persino in materiali solidi, e permette la realizzazione di geometrie tridimensionali attorno a componenti preesistenti, ampliando le possibilità applicative. Inoltre, il processo è scalabile a volumi di stampa maggiori e garantisce velocità di fabbricazione superiori di diversi ordini di grandezza rispetto ai metodi convenzionali. Sfruttando proiettori digitali commerciali, è possibile realizzare oggetti di scala centimetrica in meno di un minuto, con intensità luminose comprese tra 0.1 e 2.0 mW/cm² e tempi di esposizione compresi tra 30 e 300 secondi.⁹⁶

Il sistema di stampa 3D (Fig 14) basato sulla tecnologia *Computed Axial Lithography* è costituito da una sorgente ottica, un contenitore per la resina fotosensibile e un meccanismo di rotazione controllata, elementi che operano in sinergia per consentire la solidificazione volumetrica del materiale.⁹⁷

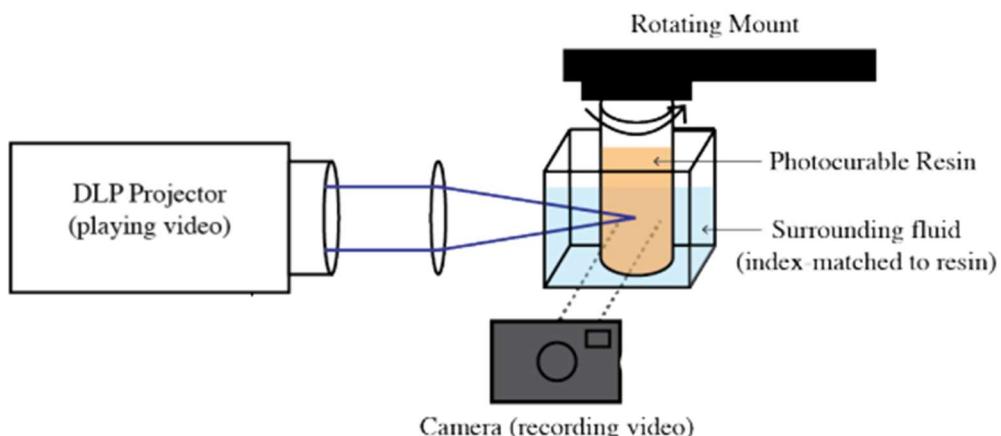


Fig 14: Sistema di stampa 3D CAL⁹⁷

La sorgente luminosa, rappresentata da un proiettore digitale a luce strutturata (DLP), genera una sequenza di proiezioni bidimensionali di intensità modulata, sincronizzate con la rotazione del contenitore. Questo permette di irridere la resina da angolazioni multiple, ricostruendo progressivamente la geometria tridimensionale desiderata all'interno del volume. La resina è contenuta in una fiala cilindrica in vetro, collegata superiormente a una piattaforma rotante motorizzata che ne consente la rotazione attorno al proprio asse durante la stampa. Per evitare distorsioni ottiche dovute alla curvatura del cilindro di vetro, la fiala è immersa in una cella rettangolare riempita con un fluido di indice di rifrazione compatibile con quello del vetro e della resina, generalmente costituito dallo stesso prepolimero privo di fotoiniziatore.⁹⁷

Al termine dell'esposizione, il materiale non polimerizzato viene rimosso mediante lavaggio con solvente o riscaldamento moderato, seguito da una polimerizzazione secondaria volta a migliorare le proprietà meccaniche del manufatto.⁹⁶

2.3.2 2PP

La *Two-Photon Polymerization* (2PP) è una tecnica di fabbricazione basata sull'assorbimento a due fotoni (*Two-Photon Absorption*, TPA), che utilizza un laser nel vicino infrarosso (NIR) per realizzare microstrutture tridimensionali ad altissima precisione, con risoluzione nanometrica.⁹⁸ Lo schema è rappresentato nella Fig 15.

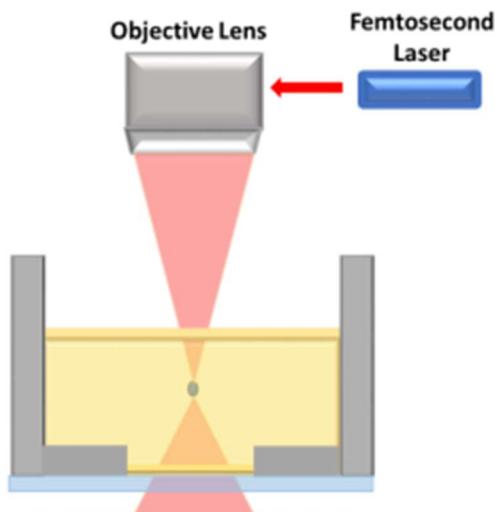


Fig 15: Schema semplificato del sistema 2PP⁷⁶

Il fascio laser viene focalizzato con estrema precisione all'interno di una resina liquida fotosensibile, chiamata *fotoresist*, depositata su un vetrino di copertura, mediante un obiettivo a immersione in olio. Spostando il punto focale all'interno del volume del fotoresist, è possibile realizzare strutture tridimensionali con una risoluzione superiore al limite di diffrazione ottica.

I fotoresist impiegati possono essere di tipo negativo o positivo. In quelli negativi, l'assorbimento a due fotoni provoca la reticolazione delle catene polimeriche attraverso un processo di polimerizzazione radicalica, consentendo la scrittura diretta delle strutture solide. Nei fotoresist

positivi, invece, l'assorbimento determina la scissione delle catene polimeriche, producendo la struttura in negativo rispetto al modello.⁸³

La polimerizzazione avviene quando il fotoiniziatore quando una molecola assorbe simultaneamente due foton, passando dallo stato fondamentale a uno stato eccitato in un intervallo di tempo estremamente breve e in un volume spaziale molto limitato. Perciò tramite stampa 2PP è possibile stampare voxel di dimensioni nanometriche. Poiché il fotoresist è trasparente alla lunghezza d'onda di eccitazione, è possibile fabbricare strutture complesse in qualsiasi punto del volume del materiale.⁸³

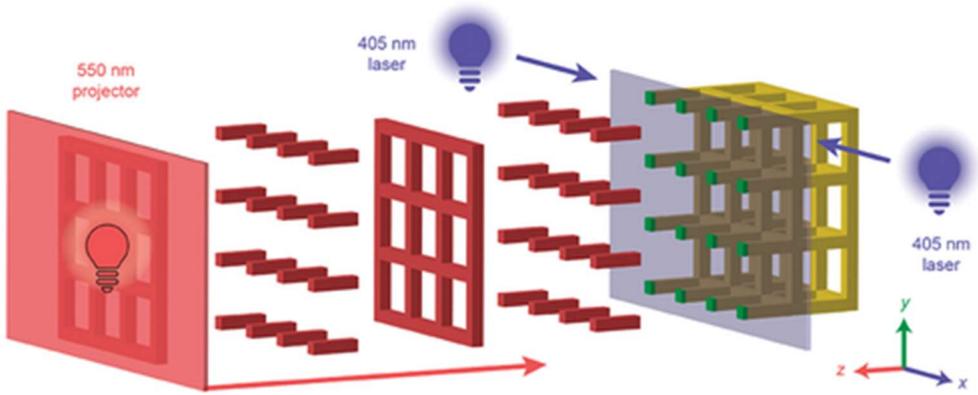
L'intervallo operativo del sistema è determinato da due limiti principali: la soglia minima di potenza laser necessaria per avviare la polimerizzazione e la soglia di danneggiamento, oltre la quale l'eccessiva energia provoca la degradazione del materiale o la formazione di bolle. La velocità di scansione tipica del sistema 2PP è dell'ordine di millimetri al secondo, consentendo la formazione rapida di strutture fini. Al termine della stampa, il fotoresist non polimerizzato viene rimosso tramite lavaggio con etanolo, rivelando la microstruttura tridimensionale realizzata.⁸³

2.3.3 Xolografia

La Xolografia, termine che combina il prefisso greco *holo-* (“intero”) con la lettera “X” che richiama la forma creata dall’incrocio dei due fasci laser, rappresenta una delle più recenti innovazioni nel campo della stampa 3D volumetrica.⁹⁹

Sviluppata da XOLO GmbH a Berlino, opera mediante una proiezione ortogonale a doppia lunghezza d'onda, attivando il fotoiniziatore solo nelle zone del volume 3D illuminate simultaneamente da entrambe le sorgenti luminose: la prima è costituita da diodi laser che generano un sottile foglio di luce perpendicolare all’asse di stampa, mentre la seconda consiste in un proiettore convenzionale che invia immagini sequenziali lungo la direzione parallela all’asse di stampa, irradiando selettivamente lo spazio di reazione (Fig 16).¹⁰⁰

L’elemento centrale per la riuscita della stampa 3D tramite Xolografia è il fotoiniziatore, *dual-color photoinitiator* (DCPI), chiamato così per la sua capacità di attivarsi soltanto in presenza di due lunghezze d’onda distinte; pertanto, la polimerizzazione avviene solo all’intersezione delle due sorgenti luminose.¹⁰⁰



*Fig 16: Rappresentazione schematica del processo di Xolografia: un foglio laser a 405 nm viene proiettato in modo continuo, mentre un proiettore a 550 nm irradia lo spazio di reazione con immagini 2D predefinite. La formazione di radicali e la polimerizzazione avvengono esclusivamente nelle regioni del volume irradiate simultaneamente da entrambe le lunghezze d'onda (indicate come quadrati verdi). Il movimento della cuvetta lungo l'asse z negativo consente la realizzazione dell'oggetto finale in 3D.*¹⁰⁰

Il DCPI è costituito da due componenti principali: un gruppo spiropirano e una parte fotoreattiva di tipo II a base di benzofenone; quando viene irraggiato con luce a lunghezza d'onda di 405 nm, lo spiropirano subisce un'apertura dell'anello, dando origine a una forma metastabile di merocianina, capace di ritornare spontaneamente, per via termica, alla configurazione originaria di spiropirano. In questa forma di merocianina, la componente a base di benzofenone risulta esposta e attivabile. Se tale specie metastabile viene successivamente irraggiata con una seconda sorgente luminosa a lunghezza d'onda maggiore — nella regione dell'arancione ($\lambda = 500\text{--}650 \text{ nm}$, $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$) — la parte benzofenonica si fotoattiva, generando radicali che avviano la polimerizzazione radicalica secondo un meccanismo di fotoiniziazione di tipo II, in presenza di co-iniziatori amminici terziari (Fig 17).

All'eccitazione del DCPI, la coppia solitaria di elettroni sull'azoto del coiniziatore viene trasferita alla frazione eccitata del fotoiniziatore, generando un processo di trasferimento elettronico seguito da un eventuale trasferimento di idrogeno. Tra i possibili coiniziatori, le alchilammime terziarie β -idrossi-sostituite risultano particolarmente efficaci, poiché generano radicali α -amminici altamente nucleofili, garantendo un avvio della polimerizzazione rapido ed efficiente nel contesto dei processi fotoredox.¹⁰¹

In questo modo la polimerizzazione avviene solo nelle regioni di intersezione dei due fasci luminosi, permettendo la fabbricazione continua di oggetti volumetrici senza strati intermedi.^{100,101}

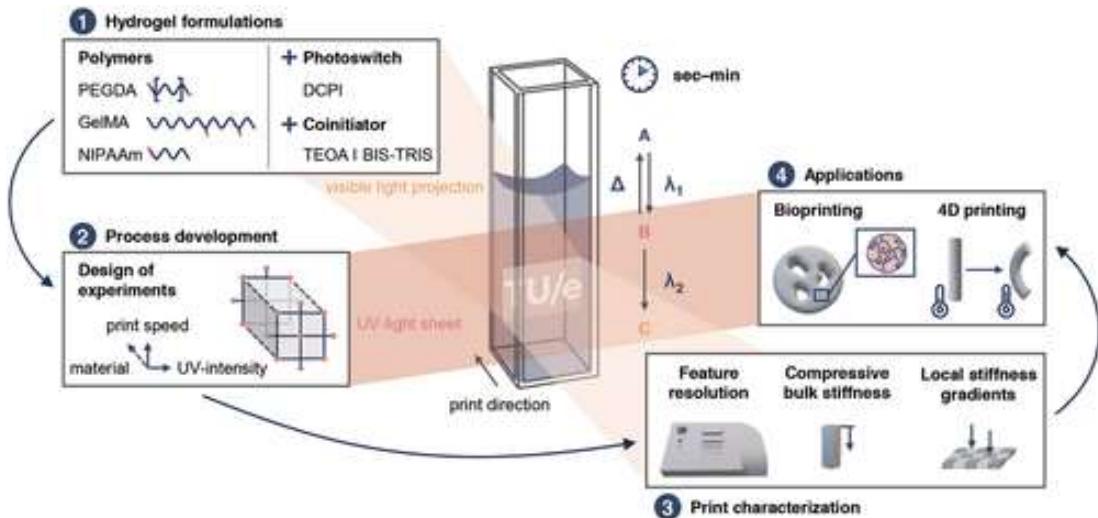


Fig 17: Rappresentazione schematica del principio di fotopolimerizzazione localizzata indotta da fasci luminosi applicati in modo ortogonale nel processo di Xolografia (A = spiropirano, B = merocianina, C = radicale) e delle fasi di sviluppo tecnologico necessarie per la produzione di idrogel: (1) formulazione di sistemi di idrogel idonei alla stampa, (2) ottimizzazione dei parametri di processo, (3) caratterizzazione dei campioni ottenuti e (4) dimostrazione di applicazioni in ambito di ingegneria tessutale, quali la biostampa e la fabbricazione di idrogel 4D. ¹⁰¹

La cuvetta contenente la resina fotopolimerizzabile si muove nella direzione di stampa, parallela alla luce visibile che proietta l'immagine da stampare, mentre un fascio di luce UV fisso attraversa perpendicolarmente la cuvetta inducendo la polimerizzazione locale in un volume definito di monomero.¹⁰² A tal fine, il modello 3D digitale viene scomposto in sezioni lungo l'asse z, ciascuna trasformata in un pattern di luce visibile e proiettata in sincronia con il movimento del foglio di luce UV. Questo processo permette di ottenere tempi di stampa notevolmente inferiori rispetto alle tecniche convenzionali, come la 2PP o la CAL, garantendo al contempo una risoluzione fino a 20 μm per i dettagli in rilievo e 100 μm per quelli in cavità.^{103,104}

Come mostra la Fig 16, la cuvetta contenente la resina fotosensibile viene spostata in direzione opposta rispetto al proiettore, in modo che la luce visibile colpisca esclusivamente le zone trasparenti e ancora liquide della resina, evitando di attraversare aree già indurite che potrebbero causare riflessione o diffusione indesiderata del fascio luminoso.

Poiché la merocianina presenta un assorbimento che si estende anche nella regione UV, la radiazione ultravioletta può innescare una polimerizzazione non voluta, aprendo un canale di attivazione secondario. Per evitare tale fenomeno, il sistema a foglio di luce è stato progettato affinché ogni voxel del materiale venga esposto alla luce UV una sola volta. Inoltre, l'intensità della radiazione visibile emessa dal proiettore (215 mW/cm²) risulta superiore di oltre un ordine di grandezza rispetto a quella del foglio UV.¹⁰⁴

Gli oggetti stampati sono autoportanti, poiché il volume di resina non polimerizzato circostante sostiene la struttura durante la fabbricazione, eliminando la necessità di supporti aggiuntivi e minimizzando il rischio di deformazioni, mentre il sistema di illuminazione a doppio foglio UV proveniente da lati opposti della cuvetta consente di ridurre l'attenuazione della luce e garantire uniformità nella polimerizzazione secondo la legge di Beer-Lambert.¹⁰⁴

La polimerizzazione della resina avviene solo quando la densità di energia della luce UV incidente (E) supera la soglia di attivazione specifica della resina. Tale parametro può essere regolato tramite due parametri di stampa: la potenza della luce UV (I) e la velocità di movimento della cuvetta (v). La potenza I controlla il numero di molecole di DCPI attivate nello strato irradiato, mentre la v determina il tempo di esposizione di ciascun *layer* virtuale della resina all'interno dell'area di intersezione dei due fasci luminosi ortogonali.¹⁰⁴

L'ottimizzazione di questi parametri di stampa risulta fondamentale per garantire la corretta solidificazione; si viene così a creare una ‘finestra di stampa’, ovvero le combinazioni di parametri che permettono di ottenere geometrie precise e coerenti con il modello CAD, tramite il meccanismo di fotopolimerizzazione alla base della tecnologia Xolografia. A tale scopo è stata definita una procedura di calibrazione (Fig 18)¹⁰⁴ secondo cui si possono distinguere tre zone principali, ognuna caratterizzata da diversi livelli di velocità e di esposizione UV:

- ***UV curing***: in questa zona, la resina è esposta a una forte intensità di luce UV, ma la velocità di stampa è relativamente bassa. L'attivazione dei fotoiniziatori avviene principalmente a una singola lunghezza d'onda; quindi, la reazione chimica si innesca semplicemente grazie alla luce UV. Di conseguenza, il processo di polimerizzazione diventa casuale: la resina solidifica ovunque il fascio UV la colpisce, producendo strutture finali che non rispettano fedelmente le geometrie progettate nel modello CAD;
- ***Xolography***: è la condizione ottimale per sfruttare al massimo la tecnologia. La stampa avviene più velocemente e la quantità di luce UV applicata è più bassa. La resina si solidifica solo quando il fascio UV lavora insieme alla luce del proiettore, seguendo il metodo di funzionamento della Xolografia. Grazie a questa combinazione, la resina polimerizza solo nei punti desiderati, permettendo di ottenere forme precise e fedeli al modello CAD;
- ***No solidification***: in questa zona, la luce UV è troppo debole, anche se il proiettore è acceso. Non ci sono abbastanza molecole attivate nel fotoiniziatore per far partire la reazione chimica, quindi la resina resta liquida. Questo succede quando la stampa procede troppo velocemente o la luce UV non è abbastanza intensa, impedendo alla resina di polimerizzare e formare strutture solide.

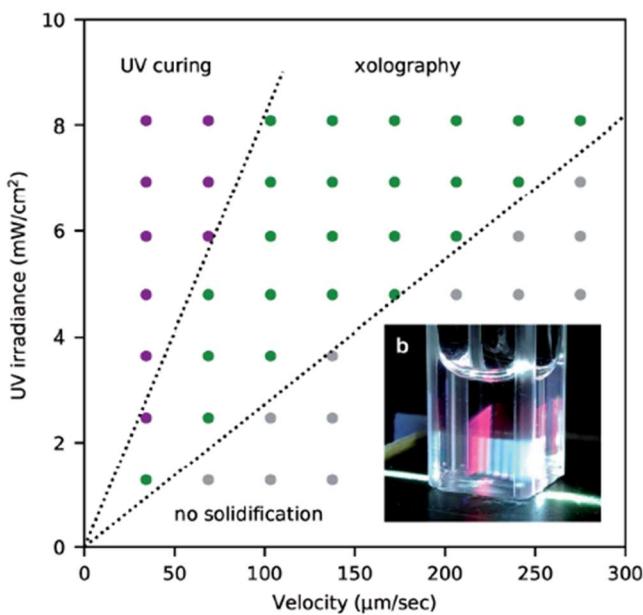


Fig 18: Risultati della procedura di calibrazione ¹⁰⁴

Nonostante i numerosi vantaggi, la tecnologia presenta alcune limitazioni, tra cui la necessità di resine altamente trasparenti e con proprietà viscoelastiche controllate: la viscosità deve essere sufficientemente alta da mantenere la forma dell'oggetto durante la stampa, ma non troppo elevata per permetterne la rimozione post-stampa e la pulizia; inoltre, la lunghezza ottica massima degli oggetti è limitata a pochi centimetri per garantire uniformità di irradiazione UV.

La gestione della luce e la calibrazione dei parametri diventano quindi essenziali per evitare polimerizzazione indesiderata, garantire uniformità e qualità superficiale, e per adattare il processo a differenti composizioni di resina e applicazioni biologiche. La rapidità di stampa, tipicamente di pochi minuti per oggetti macroscopici complessi, e la risoluzione superiore rispetto alle tecniche volumetriche tradizionali, rendono la Xolografia particolarmente adatta a settori quali odontoiatria, componentistica ottica e biofabbricazione (Fig 19).^{104,105}

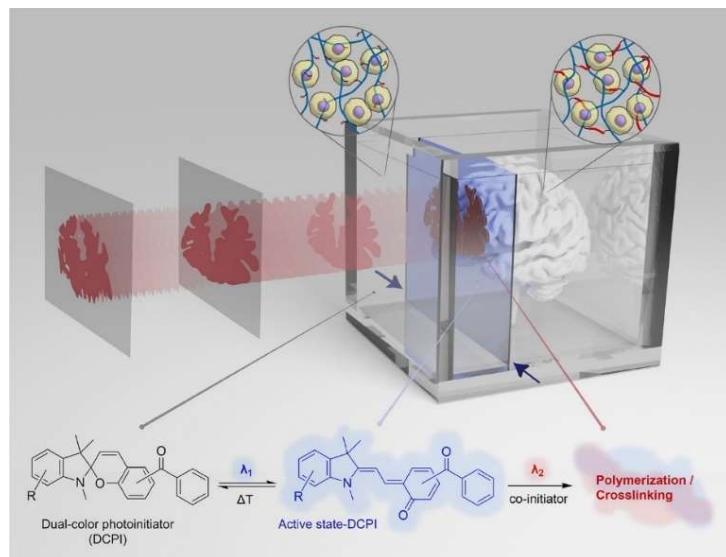


Fig 19: Rappresentazione schematica della stampa volumetrica bio-xolografica¹⁰⁵

3. MATERIALI E METODI

Il presente capitolo descrive in dettaglio i materiali, le metodologie e le procedure sperimentali adottate per lo sviluppo dei campioni oggetto di studio. L’obiettivo principale è fornire una panoramica completa delle scelte dei materiali e dei protocolli operativi che hanno reso possibile la fabbricazione di idrogel conduttori tramite stampa volumetrica Xolografica e deposizione di polipirrolo.

Nello specifico, vengono illustrati i protocolli sperimentali per la preparazione degli idrogel, i parametri di stampa e le procedure di ottimizzazione dei post-trattamenti. La sezione sul trattamento con PPy descrive la polimerizzazione interfacciale, in cui la diffusione del monomero e l’azione ossidante degli ioni del FeCl_3 consentono di ottenere idrogel conduttori senza alterarne la struttura tridimensionale. Il capitolo si conclude con l’analisi delle tecniche di caratterizzazione chimico-fisica, morfologica e meccanica, con particolare attenzione alla piezoresistività e alla risposta elettrica, aspetti chiave per le applicazioni in sensoristica flessibile.

3.1 Materiali

La resina fotopolimerizzabile è costituita dai seguenti materiali:

- **Poly(ethylene glycol) diacrylate, $M_n \approx 575 \text{ g/mol}$ (PEGDA575):** è un monomero biocompatibile che presenta due gruppi acrilato alle estremità della catena PEG, noto per la sua capacità di formare rapidamente reticolati quando esposto alla luce UV in presenza di un fotoiniziatore. Conferisce alla matrice polimerica integrità strutturale e buona resistenza meccanica. Le resine a base di PEGDA sono caratterizzate da un’ottima stampabilità e da un’elevata fedeltà geometrica nelle stampe 3D (Fig 20). Acquistato da Sigma-Aldrich (Merck Company, Darmstadt, Germania);

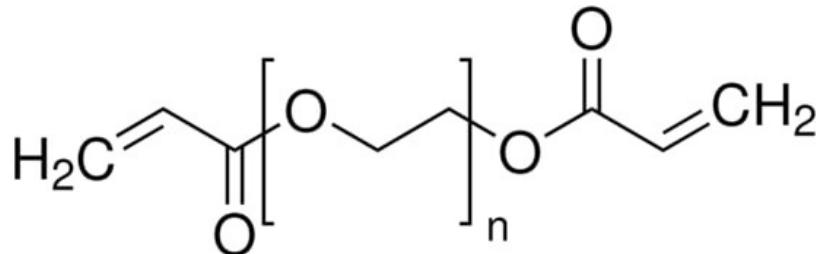


Fig 20: Struttura chimica PEGDA¹⁰⁶

- **Acqua bidistillata:** è stata utilizzata come solvente per garantire che la resina fosse priva di ioni e altre impurità, che potrebbero influenzare negativamente la fotopolimerizzazione e le successive caratterizzazioni elettriche;
- **DCPI 2002 per Xube:** è un fotoiniziatore progettato specificamente per il sistema di stampa Xube. Permette di avviare la polimerizzazione radicalica dei monomeri acrilati quando viene esposto alla luce UV, garantendo una reticolazione rapida e controllata nelle zone irradiate. Ha una lunghezza d'onda di attivazione di 375 nm, è solubile in resine polari e possiede un tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) di 6.5 s, che ne definisce la reattività.¹⁰⁷ Acquistato da Xolo GmbH (Berlino, Germania);
- **Carbopol (CP):** è un polimero derivato dall'acido acrilico, solubile in acqua, che agisce come *thickening agent*, aumentando la viscosità della soluzione e migliorando la sospensione uniforme di monomeri, fotoiniziatori e altri additivi (Fig 21). Acquistato da Lubrizol, (Wickliffe, Ohio, USA);

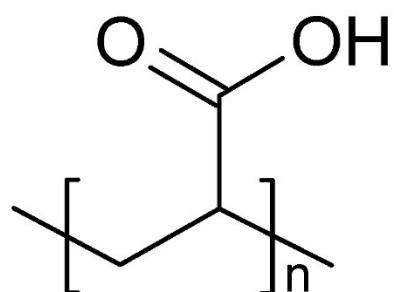


Fig 21: Struttura chimica del Carbopol¹⁰⁸

- **Trietanolammina (TEOA):** è una base organica alifatica e un agente co-iniziatore comunemente utilizzato nei sistemi di fotopolimerizzazione a radicali. La sua funzione principale nei sistemi acrilici è quella di facilitare la generazione di radicali liberi in combinazione con il fotoiniziatore, migliorando l'efficienza della polimerizzazione. Possiede un pH leggermente basico, tipicamente compreso tra 10 e 11 in soluzione acquosa. Oltre al ruolo di co-iniziatore, la trietanolammina viene impiegata come equilibratore del pH durante l'idrolisi del Carbopol, neutralizzando l'ambiente leggermente acido e permettendo la

formazione di un gel stabile e viscoso (Fig 22). Acquistato da Sigma-Aldrich (Merck Company, Darmstadt, Germania).

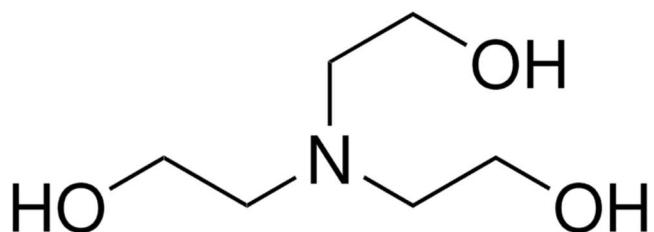


Fig 22: Struttura chimica TEOA¹⁰⁹

Ogni formulazione da 5000mg è costituita da:

- 1998.5mg PEGDA(Mw=575);
- 2894mg ddH₂O;
- 6mg CP 1.2%;
- 100mg TEOA;
- 1.5mg DCPI (2002 per Xube)

3.2 Preparazione della formulazione

Il processo di realizzazione della resina fotopolimerizzabile inizia con la preparazione di tre distinte formulazioni madre (*stock solutions*), essenziali per assicurare la corretta dissoluzione e stabilizzazione dei componenti:

- (1) **Formulazione CP 1,2% w/v:** 0.6g di CP vengono disciolti in 49.4g di H₂O, ottenendo una soluzione CP 1.2% w/v che viene lasciata sotto agitazione magnetica per l'intera notte per assicurare la completa dissoluzione del composto;
- (2) **Formulazione H₂O/TEOA/CP 0.2%:** 4 g della soluzione (1) CP 1.2 % w/v vengono diluiti in 20 g di acqua, portando la concentrazione finale di CP 0.2% w/v. A questa miscela vengono aggiunti, in modo controllato e goccia a goccia, 0.8 g di TEOA. La soluzione viene mantenuta in agitazione magnetica per tutta la notte, così da permettere alla TEOA di neutralizzare parzialmente l'ambiente e stabilizzare il gel;
- (3) **Formulazione PEGDA/DCPI:** 12.5 mg di DCPI vengono disciolti in 16.67g di PEGDA575. Anche questa formulazione viene lasciata sotto agitazione per una notte intera, così da garantire una distribuzione omogenea del fotoiniziatore nel polimero.

Una volta preparate e stabilizzate le formulazioni madre, si procede alla realizzazione del volume totale di resina necessario per ogni cuvetta di stampa, pari a 5000 mg, combinando:

- 3000mg della formulazione madre (2) contenente H₂O, CP e TEOA.
- 2000mg della formulazione madre (3) contenente PEGDA e DCPI;

Preparazione della formulazione per una cuvetta:

1. Centrifugare la formulazione madre (2) a 2000rpm per 1 minuto;
2. Pesare 3000mg della formulazione madre (2) e inserirli in una vial ambrata;
3. Inserire un magnete e posizionare la vial sullo stirrer a velocità massima;
4. Centrifugare la formulazione madre (3) a 2000rpm per 1 minuto;
5. Pesare 2000mg della formulazione madre (3) e inserirli in una siringa adatta alla pompa, rivestita con carta alluminio per evitare di esporre il DCPI alla luce;
6. Impostare il diametro della siringa e una velocità di 0.5 mL/min, dunque azionare la pompa;
7. Una volta terminato, togliere il magnete dalla vial e usare un mixer per distribuire al meglio il DCPI: l'omogeneizzazione viene eseguita con un ciclo di 1 minuto a velocità 5, seguito da 1 minuto a velocità 6;
8. Poiché la miscelazione introduce bolle d'aria che potrebbero compromettere la qualità di stampa, la resina viene sottoposta a un ciclo di *defoaming* a 2200 rpm per 1 minuto, ottenendo una resina trasparente e priva di difetti.

3.3 Stampa degli idrogel con Xube

Una volta preparata la resina fotopolimerizzabile, viene trasferita all'interno della cuvetta ($10 \times 10 \times 30$ mm), un contenitore sterile, chiuso e trasparente che garantisce condizioni ottimali per la fotopolimerizzazione e impedisce contaminazioni o evaporazione del materiale.

Prima dell'utilizzo, la resina viene centrifugata (*defoaming* a 2200 rpm per 1 minuto) per rimuovere eventuali bolle d'aria, assicurando così un mezzo otticamente omogeneo e privo di discontinuità che potrebbero compromettere la qualità della stampa. La cuvetta viene quindi inserita all'interno della Xube, una stampante volumetrica prodotta dalla società tedesca Xolo GmbH e basata sulla Xolografia.

Dopo aver caricato il modello CAD da stampare, impostandone dimensioni, orientamento e parametri geometrici desiderati, si seleziona il materiale di stampa, caratterizzato da un proprio indice di rifrazione, e si definiscono i principali parametri operativi, quali la velocità di stampa, l'intensità luminosa e la posizione del volume di stampa all'interno della cuvetta.

La Xube consente inoltre di eseguire stampe multiple nella stessa cuvetta, in funzione delle dimensioni del modello CAD, ottimizzando così l'utilizzo della resina.

Al termine di ogni processo di stampa, l'idrogel ottenuto viene rimosso con cautela, mentre la resina residua viene nuovamente centrifugata per eliminare eventuali bolle o impurità, prima di essere reintrodotta nella stampante. La stessa resina può essere riutilizzata fino a un massimo di quattro cicli di stampa per cuvetta, mantenendo caratteristiche adeguate alla produzione di ulteriori costrutti.

L'idrogel stampato viene quindi sottoposto a una fase di lavaggio post-stampa, finalizzata alla rimozione dei residui non polimerizzati. Il campione viene immerso in una vial contenente PBS 2x in acqua e posto su un vortex a bassa velocità per circa 2 minuti (Fig 23).

Infine, il campione viene sottoposto a UV post-curing, una fase fondamentale per completare la reticolazione residua del materiale, che consente di migliorare la resistenza meccanica, ridurre la solubilità dei monomeri residui e stabilizzare l'idrogel, assicurando così che il campione mantenga forma e integrità durante le successive analisi.



Fig 23: Vortex

3.4 Trattamento conduttivo

Per conferire proprietà conduttrive agli idrogel stampati, sono stati eseguiti trattamenti con cloruro ferrico a diverse concentrazioni e tempi di immersione, al fine di valutare l'effetto di questi parametri sulla conducibilità dei campioni. In particolare, sono state preparate tre soluzioni di FeCl_3 con molarità di 0.1 M, 0.3 M e 0.5 M di seguito descritte:

1) 0.1 M FeCl_3 :

- il numero di moli di FeCl_3 necessario è stato calcolato come:

$$n_{mol} = M * V = 0,1 \frac{mol}{L} * 0,010 L = 0,001 mol$$

- la cui massa corrispondente è:

$$m = n_{mol} * PM = 0,001 mol * 162,2 \frac{g}{mol} \approx 0,162 g$$

Sono stati disciolti 0,162 g di FeCl_3 in 10mL di acqua bidistillata;

2) 0.3M FeCl_3 :

- il numero di moli di FeCl_3 necessario è stato calcolato come:

$$n_{mol} = M * V = 0,3 \frac{mol}{L} * 0,010 L = 0,003 mol$$

- la cui massa corrispondente è:

$$m = n_{mol} * PM = 0,003 mol * 162,2 \frac{g}{mol} \approx 0,486 g$$

Sono stati disciolti 0,486 g di FeCl₃ in 10mL di acqua bidistillata;

3) 0.5M FeCl₃:

- il numero di moli di FeCl₃ necessario è stato calcolato come:

$$n_{mol} = M * V = 0,5 \frac{mol}{L} * 0,010 L = 0,005 mol$$

- la cui massa corrispondente è:

$$m = n_{mol} * PM = 0,005 mol * 162,2 \frac{g}{mol} \approx 0,811 g$$

Sono stati disciolti 0,811g di FeCl₃ in 10mL di acqua bidistillata;

I campioni sono stati immersi in tali soluzioni per 15, 30, 60 e 90 minuti. Al termine di ogni trattamento, gli idrogel sono stati opportunamente tamponati per rimuovere eccessi di reagente e stabilizzare la struttura.

Come riferimento sperimentale, sono stati preparati idrogel immersi in acqua bidistillata per gli stessi intervalli temporali utilizzati nei trattamenti con FeCl₃, così da distinguere gli effetti specifici del cloruro ferrico sulle proprietà conduttrive. Per tale motivo, anche questi campioni di controllo sono stati sottoposti a caratterizzazione elettrica, consentendo un confronto diretto e quantitativo con gli idrogel trattati.

Seguendo il metodo descritto da Fantino et al. (2018)⁶¹, in cui i monomeri di pirrolo venivano disciolti in cicloesano (0.5 M Py) mentre il cloruro ferrico era preparato in acqua deionizzata (0.3 M FeCl₃), è stata effettuata una corrispondenza tra le concentrazioni dei due componenti per ottimizzare la polimerizzazione conduttriva negli idrogel. In particolare, scegliendo di utilizzare una soluzione di 0.5 M FeCl₃, è stata realizzata una soluzione 0.83 M Py, in modo da mantenere proporzioni equivalenti tra monomero conduttivo e agente ossidante.

È stata preparata, dunque, una soluzione **0.83M Py** in cicloesano (10mL) come segue:

- il numero di moli di Py necessario è stato calcolato come:

$$n_{mol} = M * V = 0,83 \frac{mol}{L} * 0,010 L = 0,0083 mol$$

- la cui massa corrispondente è:

$$m = n_{mol} * PM = 0,0083 mol * 67,09 \frac{g}{mol} \approx 0,556 g$$

- il volume di Py da misurare, considerando la densità, è:

$$V_{Py} = \rho * m = 0,967 \frac{g}{mL} * 0,556 g \approx 0,575 mL$$

Sono stati misurati 0.575 mL di Py, a cui è stato aggiunto cicloesano fino a raggiungere un volume finale di 10 mL, ottenendo così un rapporto molare di circa 1:11.

Gli idrogel trattati con 0.5M FeCl₃ sono stati immersi in questa soluzione per ulteriori 90 minuti, eseguendo l'operazione sotto cappa, al riparo dalla luce.

3.5 Tecniche di caratterizzazione

Per valutare le proprietà chimico-fisiche, termiche, meccaniche ed elettriche degli idrogel sviluppati, sono state condotte diverse analisi su campioni opportunamente preparati.

In particolare, le analisi di termogravimetria (TGA), spettroscopia (IR), calorimetria (DSC), microscopia elettronica (SEM) e le prove di compressione con caratterizzazioni elettriche in condizioni dinamiche, sono state eseguite su campioni di forma cilindrica.

Tali campioni comprendevano sia idrogel non trattati, impiegati come riferimento, sia campioni trattati con soluzione di FeCl₃ a diversi tempi di immersione e differenti molarità. Inoltre, sono stati testati campioni trattati con PPy, con lo scopo di confrontare i risultati ottenuti e individuare il trattamento più efficace in relazione all'obiettivo della presente tesi, ovvero l'ottimizzazione delle prestazioni meccaniche ed elettriche del sensore.

Dopo aver identificato le condizioni di trattamento più efficaci attraverso le prove sui campioni cilindrici, si è proceduto con la realizzazione dei sensori, sviluppando configurazioni geometriche mirate a rappresentare realisticamente le condizioni di utilizzo del dispositivo e a garantire una valutazione precisa del loro comportamento meccanico ed elettrico durante il funzionamento. In particolare, sono state impiegate geometrie di tipo *mesh* e *strip*, analizzate tramite test a trazione con caratterizzazione elettrica.

3.5.1 FT-IR spettroscopia

La spettroscopia FT-IR consente di misurare l'assorbimento di un campione nella regione infrarossa media dello spettro elettromagnetico (4500–500 cm⁻¹). Ogni gruppo funzionale presente nel materiale assorbe radiazioni a specifiche lunghezze d'onda, per cui l'analisi delle bande nello spettro fornisce informazioni sulla composizione chimica del campione.

Lo spettrometro impiegato è stato il NicoletTM Apex FT-IR (Thermo ScientificTM), con il software OmnicTM per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati (Fig 24). Per le analisi è stato utilizzato un accessorio ATR (*Attenuated Total Reflectance*), che permette di caratterizzare le proprietà del campione a livello superficiale anziché sull'intero volume. In questa configurazione, il segnale IR penetra leggermente nella superficie, fino a circa 1–2 μm, rendendo possibile l'analisi delle interazioni chimiche presenti negli strati superficiali.

Una sorgente di luce policromatica emette radiazioni che colpiscono un *beam splitter*, generando due fasci distinti: uno viene riflesso verso uno specchio fisso, l'altro verso uno specchio mobile. Dopo la riflessione, i due fasci si ricombinano, generando interferenze distruttive; di conseguenza, uno dei fasci ritorna alla sorgente, mentre l'altro viene indirizzato verso il campione per la misurazione. I dati grezzi vengono successivamente elaborati tramite trasformata di Fourier, ottenendo lo spettro finale costituito da molteplici picchi rappresentativi dei diversi gruppi funzionali, in assorbanza o trasmittanza; in modalità assorbanza, usata nel presente lavoro, l'intensità delle bande fornisce un dato quantitativo, direttamente correlato alle variazioni del momento dipolare molecolare.

I campioni sono stati precedentemente essiccati *overnight* per eliminare la quantità di acqua, che potrebbe interferire con i segnali spettroscopici, nascondendo picchi significativi. Sono stati analizzati il campione non trattato, i campioni trattati con 0.5M FeCl₃ per differenti tempi di immersione e quelli con PPy.



Fig 24: FT-IR

3.5.2 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata utilizzata per valutare la stabilità termica dei campioni e per osservare le modificazioni di massa dovute alla degradazione termo/ossidativa durante una rampa di riscaldamento. Questo metodo permette di monitorare la perdita di peso dei polimeri mentre subiscono scissione dei legami chimici e formazione di prodotti volatili, fornendo informazioni sulla degradazione dei materiali.

Le analisi sono state eseguite utilizzando lo strumento TGA 2 Mettler Toledo, e i dati acquisiti sono stati elaborati tramite il software STARE Evaluation (Fig 25).

I campioni da analizzare vengono posti in un crogiolo e poi pesati.

Il riscaldamento è stato effettuato da 25°C a 800°C con un *heating rate* costante di 10°C/min, includendo una fase isoterma a 100°C per consentire l'evaporazione completa dell'acqua residua. Le misure sono state effettuate in aria, invece che in atmosfera inerte, per simulare condizioni ambientali reali e valutare l'eventuale influenza dell'ossigeno sulla degradazione dei campioni, in particolare considerando i materiali trattati con FeCl₃ e PPy, che possono reagire o ossidarsi in sua presenza.



Fig 25: TGA

3.5.3 DSC

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica di analisi termica che permette di misurare, in funzione della temperatura, la differenza di flusso termico tra un campione e un materiale di riferimento, mentre entrambi sono sottoposti a un programma controllato di riscaldamento o raffreddamento. Lo strumento impiegato in questo studio è il DSC 3 STArT System (Mettler Toledo), rappresentato in Fig 26.

Gli idrogel, precedentemente essiccati, sono stati posti ciascuno in un crogiolo di alluminio, opportunamente pesati, sul cui coperchio è stato praticato un foro.

L'analisi è stata condotta in aria, anziché in atmosfera inerte come l'azoto, per riprodurre condizioni ambientali più realistiche e valutare il comportamento dei materiali in presenza di ossigeno. Questa scelta è stata particolarmente importante considerando la presenza di FeCl_3 , un sale ossidante, e di PPy, un polimero conduttivo suscettibile a fenomeni di ossidazione.

Tutti i campioni sono stati sottoposti a un protocollo termico uniforme, al fine di garantire la comparabilità dei risultati. In dettaglio, ogni campione è stato inizialmente portato a -60°C , dove è stato mantenuto per 10 minuti per consentire la stabilizzazione termica. Successivamente, è stata eseguita una prima rampa di riscaldamento da -60°C a 120°C con una rate costante di $20^\circ\text{C}/\text{min}$, seguita da un raffreddamento fino a -60°C alla stessa velocità. Dopo un periodo di stabilizzazione isoterma a -60°C , è stata effettuata una seconda rampa di riscaldamento identica alla prima, con le stesse condizioni di velocità e intervallo di temperatura, per valutare la ripetibilità termica e osservare eventuali cambiamenti. La curva DSC registrata durante quest'ultimo passaggio è stata utilizzata per l'analisi del campione, in particolare per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa (Tg).



Fig 26: DSC

3.5.4 SEM

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) rappresenta uno strumento di imaging ad alta risoluzione essenziale nella caratterizzazione dei materiali. A differenza dei microscopi ottici, che impiegano la luce visibile, il SEM sfrutta un fascio di elettroni focalizzato che, interagendo con la superficie del campione, genera diversi segnali. Questi segnali forniscono informazioni fondamentali relative alla morfologia, alla composizione chimica e alla struttura cristallina del materiale analizzato.

Il principio operativo primario del SEM per l'imaging superficiale si basa sulla rilevazione degli elettroni secondari (SE). Quando il fascio elettronico incide sulla superficie, la raccolta e l'elaborazione di questi elettroni secondari permettono la generazione di un'immagine ad altissima risoluzione, cruciale per l'osservazione dettagliata della morfologia e topografia superficiale.

Nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato un Microscopio Elettronico a Scansione a Emissione di Campo (FESEM, Zeiss Supra 40) per analizzare la morfologia superficiale e la struttura interna dei campioni stampati, impiegando ingrandimenti pari a 100x, 250x e 1000x.

3.5.5 Test a compressione

I test di compressione dinamica sono stati eseguiti utilizzando una macchina Z5 500 N, controllata tramite il programma THSSD, con una velocità di spostamento di 1 mm/min, uno spostamento totale di 0.85 mm, inferiore allo spessore del campione di 2mm (Fig 27), un carico massimo di 100 N e un precarico di 0.05 N.

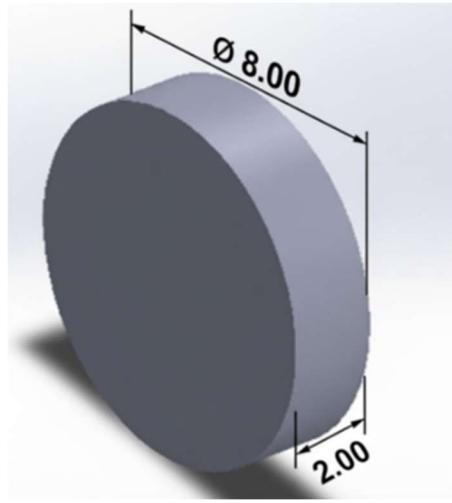


Fig 27: CAD realizzato per test di compressione, con diametro 8mm e spessore 2mm

La compressione è stata applicata in modo uniforme sulla superficie dei campioni tramite una piattaforma dedicata, formata da un morsetto superiore mobile, che si abbassava progressivamente durante la prova esercitando una forza controllata sul campione, e uno inferiore che rimaneva fisso.

Durante ogni test sono state registrate anche le variazioni delle proprietà elettriche degli idrogel, tra cui la risposta alla deformazione e la sensibilità, grazie a degli elettrodi in rame posti sul sistema, collegati al software per le misure. Ogni configurazione sperimentale è stata ripetuta per verificarne la riproducibilità, e i dati raccolti sono stati analizzati statisticamente per valutare la resistenza dei sensori alla compressione in diverse condizioni.

La configurazione del sistema è rappresentata in Fig 28.

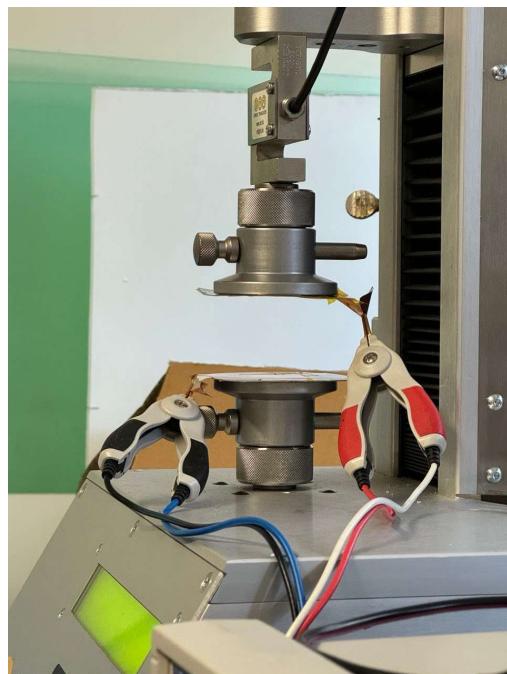


Fig 28: Configurazione test a compressione con caratterizzazione elettrica

3.5.6 Test a trazione

I test di trazione sono stati eseguiti al fine di valutare le proprietà meccaniche dei sensori, utilizzando una macchina di trazione Z5 con una cella di carico da 500 N Fig 29. I campioni sono stati fissati mediante due morsetti zigrinati, che ne assicuravano una presa stabile durante l'applicazione del carico. L'impostazione dei parametri di prova e la registrazione dei dati sono state gestite attraverso il software THSSD.



Fig 29: Configurazione test a trazione con caratterizzazione elettrica

La macchina di trazione è dotata di due morsetti contrapposti, di cui uno fisso e uno mobile. Quest'ultimo, azionato da un motore lineare, si solleva progressivamente provocando l'allungamento del campione. La cella di carico installata sul morsetto mobile consente di misurare in tempo reale la forza applicata (F). Il valore della tensione (σ) è stato quindi calcolato secondo la relazione (1):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

dove A rappresenta l'area della sezione trasversale del campione.

Parallelamente, la deformazione (ϵ) è stata determinata in funzione della posizione del motore lineare, utilizzando la formula (2):

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{l_0} \quad (2)$$

dove ΔL rappresenta lo spostamento della cella di carico durante il test e l_0 la lunghezza iniziale a riposo.

La pendenza della retta nella prima porzione lineare del grafico sforzo-deformazione è stata considerata come modulo di Young (o modulo elastico) del materiale, calcolato secondo la relazione (3):

$$E = \sigma * \epsilon \quad (3)$$

dove E rappresenta il modulo elastico, σ la tensione applicata e ϵ la deformazione corrispondente.

Di seguito vengono riportati i CAD realizzati per i test a trazione (Fig 30):

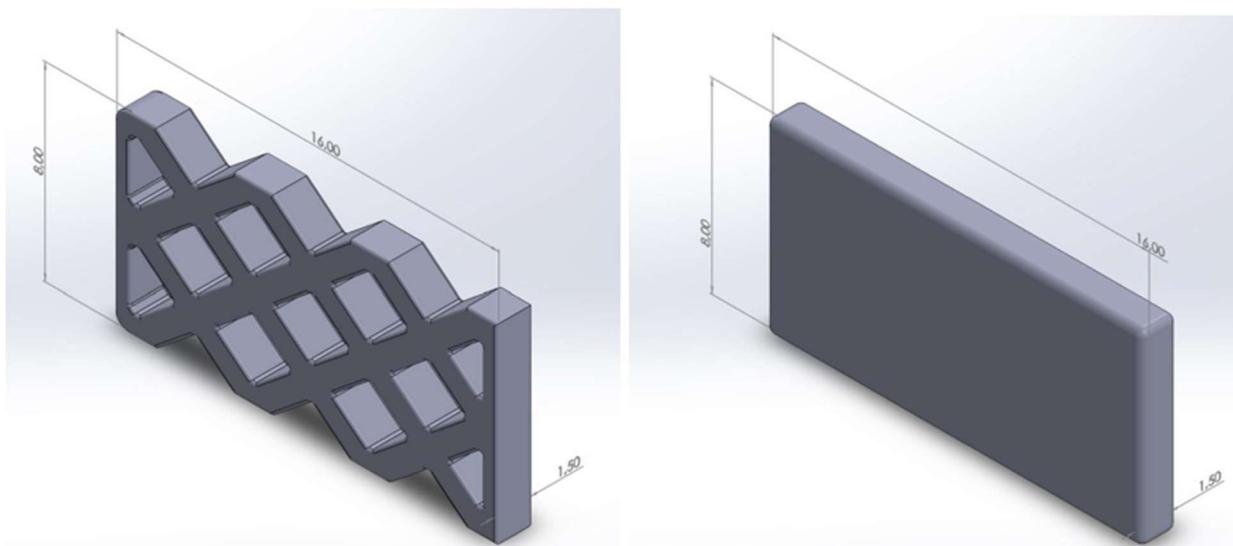


Fig 30: CAD realizzati per test a trazione: mesh e strip

3.5.7 Test di conducibilità elettrica

Per studiare le variazioni delle caratteristiche elettriche sotto sollecitazioni esterne è stato utilizzato il sistema LCR meter (BK Precision 894), impostando i parametri di misura e raccogliendo i dati tramite il LabView (National Instruments). Come modello di impedenza è stato adottato un circuito parallelo costituito da una resistenza R_p e un condensatore C_p .

La frequenza di stimolazione applicata per le prove è di 1000 Hz, mentre l'ampiezza del segnale è di 1V, con l'obiettivo di determinare il valore di R_p .

I campioni sono stati analizzati verificandone la ripetibilità delle misure ed anche la durabilità, testando quelli trattati con $FeCl_3$ dopo 96ore dal trattamento, mentre quelli con Py dopo 7giorni, per garantire che le caratteristiche meccaniche ed elettriche del sensore rimanessero stabili e non degradassero.

Oltre alle misure elettriche statiche, i sensori, precisamente le mesh trattate con PPy, sono stati testati anche in configurazione biometrica per valutarne la funzionalità in condizioni d'uso reali. I dispositivi sono stati applicati sulla falange del dito indice e sull'avambraccio per la contrazione muscolare. Il segnale piezoresistivo è stato registrato in tempo reale tramite LCR meter a 1000 Hz e LabView

durante cicli controllati di flessione/estensione del dito e durante contrazioni volontarie del muscolo estensore.

La risposta è stata analizzata in termini di variazione relativa di resistenza ($\Delta R/R_0$), stabilità del segnale e ripetibilità dei cicli.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Il presente capitolo illustra e interpreta criticamente i risultati sperimentali seguendo un percorso progressivo che inizia dalla messa a punto della formulazione per la stampa degli idrogel e dall'applicazione del trattamento conduttivo basato su FeCl_3 e PPy. Si prosegue con la caratterizzazione chimico-fisica dei materiali mediante FT-IR, TGA, DSC e SEM, passaggio indispensabile per comprendere e contestualizzare il successivo studio delle proprietà piezoresistive. L'analisi si sviluppa mediante prove di compressione e termina con la verifica delle prestazioni del sensore su differenti geometrie tramite test di trazione, con una successiva dimostrazione preliminare in vivo.

4.1 Preparazione della formulazione

L'elaborazione della formulazione finale destinata alla stampa degli idrogel ha richiesto una fase approfondita di analisi e validazione sperimentale. L'obiettivo principale di queste attività preliminari era individuare la combinazione di componenti più idonea e le procedure operative capaci di garantire la piena compatibilità con la tecnologia della stampante Xube.

Il primo materiale considerato è stato il Poli (etilene glicole) diacrilato con peso molecolare pari a 700g/mol (PEGDA 700). Le valutazioni iniziali hanno però evidenziato una viscosità eccessiva e una trasparenza ottica insufficiente. Queste caratteristiche limitavano la penetrazione uniforme della radiazione UV e impedivano una fotopolimerizzazione efficace lungo tutto lo spessore del materiale. Per tali motivi, l'attenzione è stata successivamente rivolta al Poli (etilene glicole) diacrilato con peso molecolare pari a 575 g/mol (PEGDA 575). Questa configurazione, più fluida e maggiormente trasparente, ha mostrato fin da subito un livello di compatibilità nettamente superiore con il sistema di stampa, costituendo il componente polimerico di riferimento per gli sviluppi successivi.

Come descritto nel paragrafo 3.2, la preparazione della resina fotopolimerizzabile prevede la realizzazione di tre stock solutions mantenute sotto agitazione magnetica per un'intera notte, al fine di garantire la completa omogeneizzazione dei costituenti: la prima costituita da acqua e Carbopol, la seconda è una soluzione acquosa contenente Carbopol 1.2% w/v e Trietanolammina, mentre l'ultima contiene PEGDA575 e DCPI 2002.

La prima soluzione viene preparata mettendo acqua e CP per la realizzazione della soluzione CP 1.2% w/v, posta sotto agitazione magnetica per una notte e poi conservata in frigo.

Le altre due formulazioni sono le due fasi che costituiscono la resina: la prima contenente acqua e CP 1.2% w/v, formando una soluzione CP 0.2% w/v, dove viene aggiunta lentamente goccia a goccia la TEOA, che funge da agente neutralizzante e co-iniziatore favorendo la gelificazione del Carbopol. Il composto deve rimanere in agitazione per tutta la notte, così da garantire completa omogeneità. È inoltre fondamentale che, prima di ogni impiego nella preparazione della miscela finale destinata alla cuvetta di stampa, la soluzione madre venga sottoposta a centrifugazione per eliminare eventuali microbolle d'aria o aggregati, assicurando così la miglior qualità possibile del materiale di partenza.

Infatti, diverse prove di stampa hanno evidenziato che, in assenza del passaggio in centrifuga, la stampa non produceva alcun esito, come se le particelle — o le regioni a maggiore concentrazione di TEOA — non fossero più distribuite in modo uniforme all'interno della soluzione. Una distribuzione non uniforme del neutralizzante porta a regioni del Carbopol con diverso grado di gelificazione e

viscosità; di conseguenza, il materiale non reagisce in maniera uniforme ostacolando la corretta formazione del gel e rendendo impossibile il processo di stampa.

Parallelamente viene preparata la seconda soluzione madre, costituita da PEGDA 575 e dal fotoiniziatore DCPI 2002. Questa miscela deve essere mantenuta in condizioni il più possibile schermate dalla luce ambientale e lasciata sotto agitazione magnetica per tutta la notte, così da assicurare la completa e ottimale dissoluzione del fotoiniziatore.

Successivamente si combinano le due soluzioni nelle quantità richieste per la preparazione di una cuvetta: 2000 mg della miscela PEGDA–DCPI vengono prelevati e inseriti in una siringa, mentre 3000 mg della soluzione CP–acqua bidistillata–TEOA vengono trasferiti in una vial ambrata.

Nelle prime fasi sperimentali, la procedura di miscelazione consisteva nell'aggiungere manualmente, goccia a goccia tramite eppendorf, la soluzione con il fotoiniziatore. Sebbene semplice, questo protocollo genera una formulazione poco trasparente e non compatibile con la stampa, poiché il materiale risulta opaco e, dunque, impediva alla radiazione UV di attraversare uniformemente il materiale (Fig 31).



Fig 31: Formulazione ottenuta nelle prime fasi sperimentali

Per rendere più regolare e controllata l'aggiunta dei componenti, è stata introdotta una pompa a siringa, impostata con un diametro specifico per la siringa usata e un flusso di 0.5 mL/min. Durante questa fase, tutte le soluzioni devono essere mantenute schermate con carta di alluminio allo scopo di evitare la degradazione prematura o l'attivazione indesiderata del fotoiniziatore dovute all'esposizione alla luce ambiente (Fig 32).



Fig 32: Configurazione pompa a siringa

Dalle prove di stampa è emerso che alcune parti della formulazione risultavano molto più reattive di altre, comportamento attribuibile alla distribuzione non omogenea del DCPI all'interno della miscela, che impediva di ottenere condizioni di stampa stabili.

Per tale ragione, conformemente alle indicazioni del produttore della stampante, è stato valutato l'impiego di un mescolatore meccanico (Fig 33), fornito dalla stessa azienda, seguendo il protocollo consigliato di cinque minuti di agitazione per ciascuno dei tre livelli di velocità. Tuttavia, questa procedura si è rivelata troppo lenta, causando una parziale perdita di reattività del DCPI. Inoltre, nonostante l'apparente omogeneità iniziale, il metodo ha generato due criticità significative: un eccesso di bolle d'aria, difficili da eliminare, e un livello di trasparenza non sufficiente per le esigenze di stampa. I tentativi di risolvere questi problemi, inclusa la completa schermatura del sistema durante l'agitazione, non hanno prodotto risultati soddisfacenti.

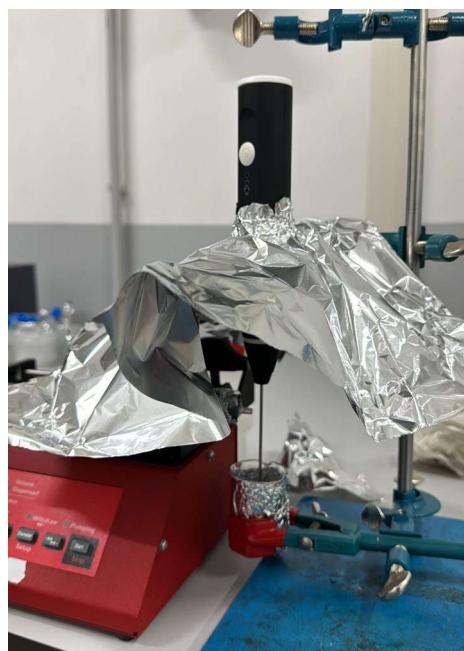


Fig 33: Sistema con pompa a siringa e montalatte

Per superare questa criticità è stato adottato un mixer ad alta velocità, modello T10 basic ULTRA-TURRAX®¹¹⁰, che ha consentito di ottenere una soluzione omogenea e perfettamente trasparente. Il protocollo ottimizzato stabilito prevede 1 minuto a velocità 5, seguito da 1 minuto a velocità 6 (Fig 34).



Fig 34: Mixer

L'intensa azione di miscelamento introduce inevitabilmente un volume significativo di bolle d'aria, che potrebbero compromettere la precisione dimensionale dei campioni stampati. Per eliminarle, la formulazione viene sottoposta a cicli di centrifugazione: un primo ciclo di mixing a 2000 rpm per 1 minuto, seguito da un ciclo di defoaming a 2200 rpm per 1 minuto.

Questa procedura si è dimostrata altamente efficace nel rimuovere l'aria inglobata e ha permesso di ottenere un materiale stabile, perfettamente trasparente e pienamente idoneo alla stampa tridimensionale con il sistema Xube.

4.2 Stampa

Una volta preparata la resina, si procede alla fase di stampa. La polimerizzazione avviene solo se la densità di energia (E) supera la soglia specifica della resina, che dipende da due parametri di stampa principali:

- Potenza della luce UV (I): Determina il numero di molecole di fotoiniziatore attivate in ciascun layer;
- Velocità della cuvetta (v): Definisce il tempo di esposizione del singolo layer nell'area di intersezione dei fasci ortogonali.

L'ottimizzazione di questi parametri risulta dunque essenziale per definire la cosiddetta 'finestra di stampa', ovvero l'insieme di combinazioni che garantiscono geometrie fedeli al CAD.

A tal fine, è stata sviluppata una procedura di calibrazione specifica utilizzando un modello CAD di forma cilindrica (\varnothing 8 mm e spessore 2 mm). L'analisi dei dati sperimentali ha permesso di distinguere tre zone operative principali, determinate dal rapporto tra la velocità di stampa e l'intensità della radiazione ultravioletta, mostrate in Fig 35:

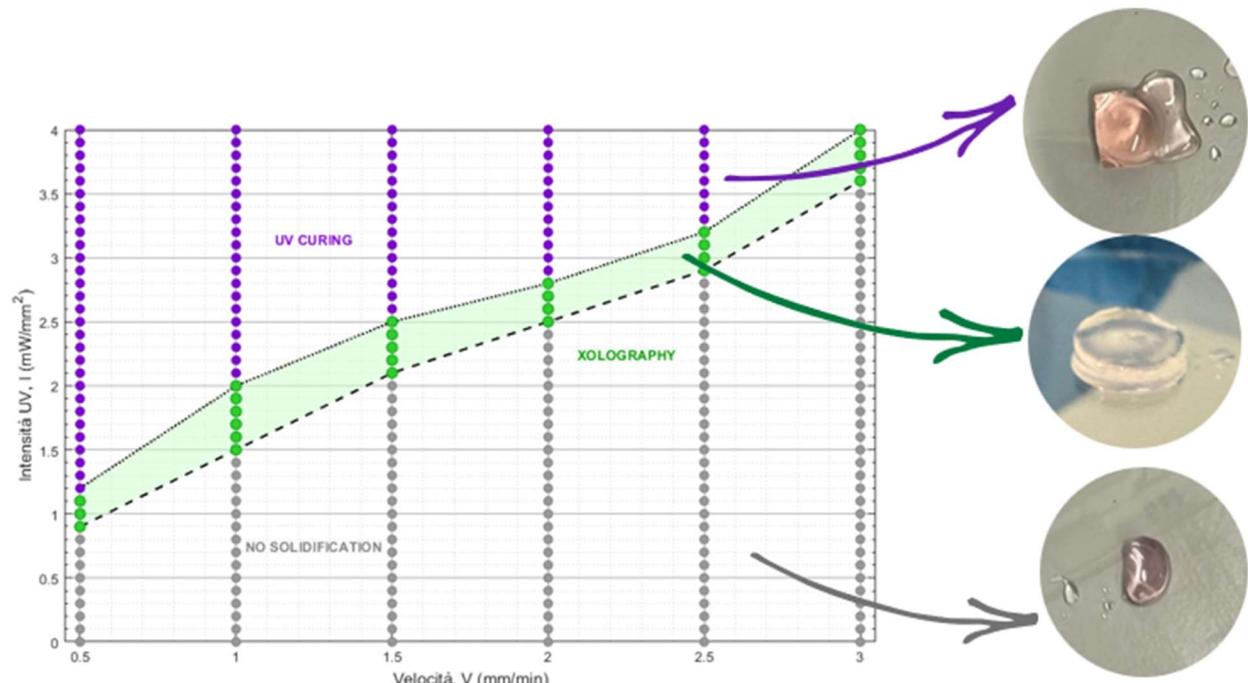


Fig 35: Procedura di Calibrazione

La prima area è identificabile come zona di UV Curing, corrispondente a condizioni di sovraesposizione. In questa situazione, l'intensità luminosa risulta elevata mentre la velocità di avanzamento della cuvetta è ridotta. Il fotoiniziatore viene attivato prevalentemente a una singola lunghezza d'onda, per cui la resina reagisce alla sola presenza del fascio UV, indipendentemente dalla modulazione selettiva del proiettore. Di conseguenza, la polimerizzazione avviene in maniera non controllata e diffusa, dando origine a oggetti deformati, irregolari e privi di fedeltà rispetto al modello CAD originale. Tale condizione evidenzia chiaramente come un'eccessiva energia concentrata possa compromettere la precisione geometrica e la qualità complessiva della stampa.

La zona centrale, nota come fascia Xolography, rappresenta la condizione operativa ideale. In questa regione, si osserva un equilibrio ottimale tra una velocità di stampa più elevata e una potenza di luce UV sufficientemente contenuta. La solidificazione della resina avviene esclusivamente grazie all'interazione sinergica tra il fascio UV e la luce modulata del proiettore, garantendo una polimerizzazione selettiva e controllata. È questa combinazione a consentire il raggiungimento della precisione geometrica richiesta e a riprodurre con fedeltà le strutture progettate in CAD.

Infine, si distingue la zona di No Solidification, caratterizzata da condizioni in cui la velocità di stampa risulta eccessiva oppure l'intensità della radiazione UV è insufficiente. In questo scenario, l'energia fornita alla resina non supera la soglia necessaria per l'attivazione del fotoiniziatore. L'assenza di innesto della reazione chimica a livello molecolare impedisce la formazione di qualsiasi struttura solida, mantenendo il materiale nello stato liquido e rendendo impossibile la realizzazione dell'oggetto desiderato.

Al termine della fase di stampa, i campioni vengono sottoposti a un accurato lavaggio, per rimuovere parti di resina non fotopolimerizzate. Inizialmente, i campioni stampati sono stati sottoposti a un lavaggio preliminare utilizzando una soluzione di fosfato salino tamponata (PBS 1x) in acqua. Questo approccio, tuttavia, si è rivelato insufficiente per rimuovere completamente i residui non polimerizzati, compromettendo la pulizia e la definizione delle strutture ottenute. Successivamente, è stato testato un metodo combinato che prevedeva l'impiego di PBS 1x in associazione a un trattamento mediante sonicatore. Sebbene l'azione del sonicatore aumentasse l'efficacia del lavaggio, questa strategia ha introdotto danni alla struttura anche a bassa potenza, generando microcricche e difetti locali che compromettevano l'integrità meccanica e la continuità dei campioni.

Per superare questi limiti, è stata adottata una procedura ottimizzata basata sull'uso di una soluzione di PBS 2x, combinata con agitazione a bassa velocità tramite vortex. Questo protocollo ha permesso di rimuovere efficacemente i residui di resina non polimerizzata, preservando al contempo l'integrità strutturale dei campioni.

Per valutare l'efficacia dei protocolli di lavaggio e la loro capacità di preservare la geometria, le procedure sono state sperimentate su una serie di modelli CAD progressivamente più complessi. Inizialmente, sono stati utilizzati modelli relativamente semplici, basati su una geometria esagonale forata (Fig 36), scelti per la facilità di controllo. La stampa è stata realizzata ad una velocità di 1mm/min e una intensità della luce di 1.6 mW/mm².

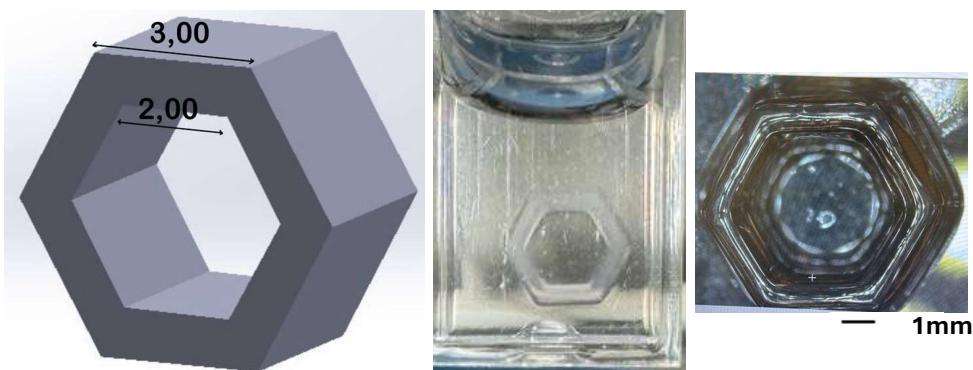


Fig 36: CAD esagonale forato

Sulla base dei risultati ottenuti, si è quindi passati a strutture più complesse, ispirate alla geometria del nido d'ape, caratterizzate da fori di dimensioni ridotte e da un'architettura più intricata. Come mostrato in Fig 37, i fori risultano vuoti. Anche questa stampa è stata realizzata ad una velocità di 1mm/min e una intensità della luce di 1.6 mW/mm².

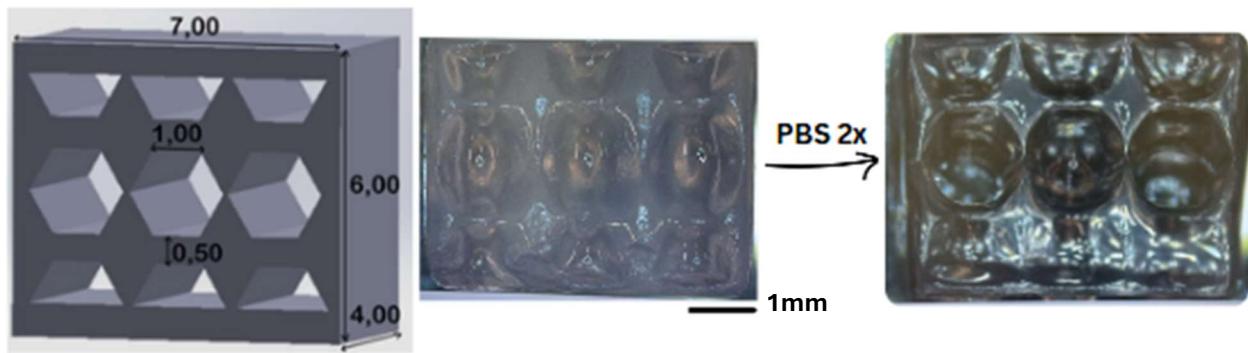


Fig 37: CAD nido d'ape

Al fine di valutare i limiti di risoluzione del processo di stampa, sono state realizzate geometrie CAD caratterizzate da un livello di complessità estremamente elevato, come la Ball in Cage (Fig 38), stampata con $V = 1 \text{ mm/min}$ e $I = 1.5 \text{ mW/mm}^2$, e la struttura Gyroid, realizzata con $V = 1 \text{ mm/min}$ $I = 1.1 \text{ mW/mm}^2$ (Fig 39).

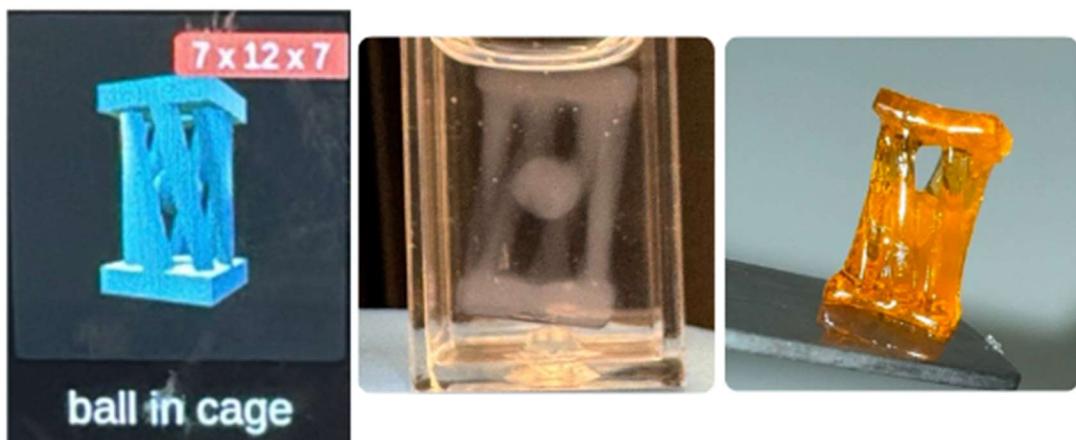


Fig 38: Ball in cage

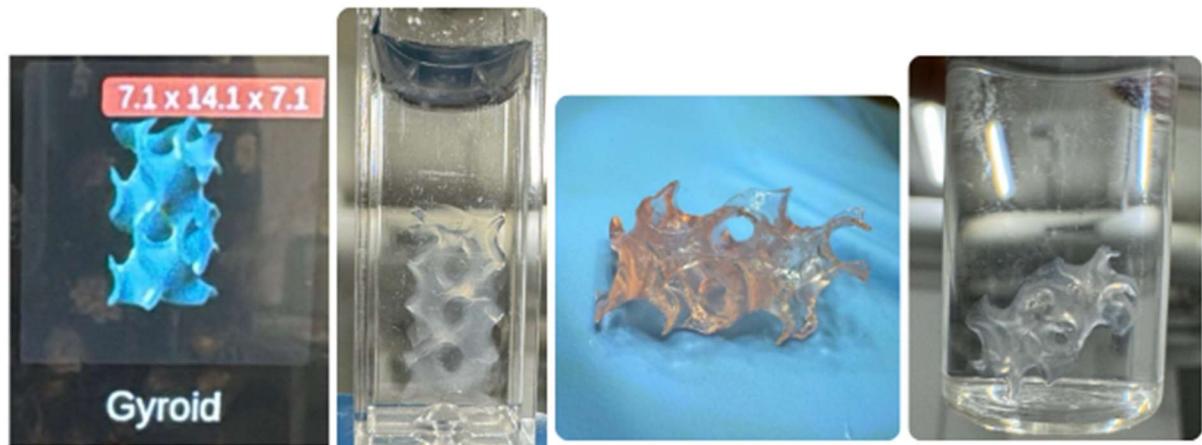


Fig 39: Gyroid

L'analisi visiva dei campioni ottenuti conferma l'efficacia della tecnologia Xolografica: nonostante l'elevata complessità geometrica, ogni singolo dettaglio è stato riprodotto con estrema fedeltà.

Questo risultato evidenzia chiaramente la capacità della metodologia di realizzare architetture tridimensionali complesse, preservando un alto grado di accuratezza geometrica e di fedeltà rispetto al modello originale, anche in assenza di strutture di supporto.

4.3 Trattamento conduttivo

Gli idrogel cilindrici, dopo la stampa e il lavaggio, sono stati sottoposti a un trattamento finalizzato a renderli elettricamente conducibili. Una volta preparate le soluzioni di FeCl_3 alle concentrazioni indicate nel paragrafo 3.4, per ciascuna di esse sono stati immersi sei campioni: tre utilizzati per le caratterizzazioni del solo trattamento con FeCl_3 e altri tre destinati alla successiva formazione del PPy. Terminata l'immersione nel FeCl_3 , i campioni sono stati prelevati e tamponati con attenzione per eliminare l'eccesso di reagente. Come controllo sperimentale, sono stati realizzati idrogel mantenuti in acqua bidistillata per gli stessi intervalli temporali previsti per i trattamenti in FeCl_3 , in modo da isolare e identificare gli effetti attribuibili esclusivamente al cloruro ferrico sulle proprietà conduttrive (Fig 40).



Fig 40: Trattamento conduttivo con FeCl_3 e H_2O

La fase successiva ha previsto la preparazione sotto cappa della soluzione di pirrolo, nella quale sono stati immersi i campioni pretrattati, mantenendo la distinzione in base al rispettivo tempo di immersione nel FeCl_3 (Fig 41). Questo step ha avviato la polimerizzazione ossidativa del pirrolo direttamente sulla struttura dell'idrogel.

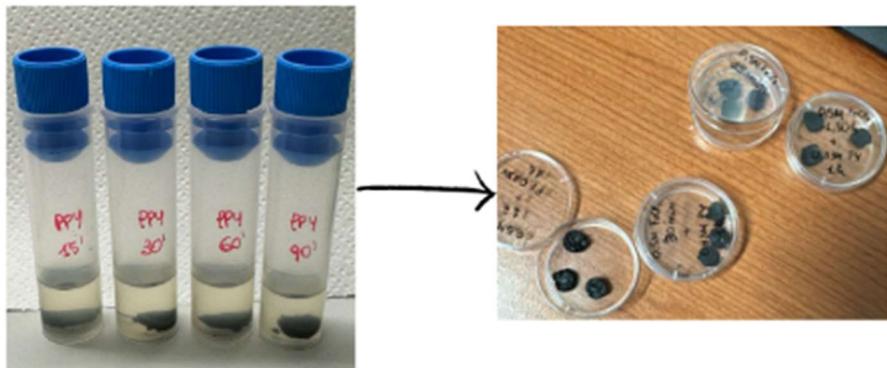


Fig 41: Trattamento con PPy

Al termine della reazione, i campioni sono stati suddivisi in gruppi e sottoposti a differenti trattamenti finali: una parte è stata esposta a irraggiamento UV, mentre l'altra è stata semplicemente essiccati, ottenendo così le diverse tipologie di campioni conduttori impiegate nelle analisi successive.

4.4 Tecniche di caratterizzazione

Il presente paragrafo è dedicato all'analisi dei dati ottenuti dai test condotti sugli idrogeli.

Lo studio è stato organizzato con l'intento di raggiungere tre obiettivi principali: primo, definire l'impatto dei trattamenti chimici (FeCl_3 e PPy) sulla struttura dei campioni; secondo, identificare le condizioni di trattamento che massimizzano l'equilibrio tra la stabilità meccanica e la sensibilità elettrica del materiale; e terzo, convalidare le condizioni ottimali in configurazioni finali del sensore.

La discussione procede analizzando i risultati ottenuti sulle geometrie cilindriche (tramite TGA, IR, DSC, SEM e prove di compressione/elettriche) per stabilire le correlazioni chimico-fisiche. Successivamente, i risultati delle prove di trazione sulle configurazioni ottimizzate (mesh e strip) vengono discussi per validare le prestazioni in un contesto operativo realistico. Il capitolo si conclude con l'identificazione del trattamento e della configurazione geometrica che dimostrano le migliori prestazioni complessive.

4.4.1 FT-IR

Il grafico in Fig 42 mostra gli spettri di assorbanza FT-IR dell'idrogel non trattato e dei campioni immersi in soluzione di cloruro ferrico a 0.5 M, per tempi variabili da 15 a 90 minuti, tutti normalizzati al picco della catena principale del polimero a 1100 cm^{-1} . La scelta dei picchi di riferimento e delle bande caratteristiche segue quanto riportato da Sheng et al. (2020)¹¹¹, che hanno studiato le interazioni tra cloruro ferrico e matrici organiche. La normalizzazione permette di confrontare i campioni in modo affidabile, mostrando che le differenze di assorbanza non dipendono da massa o spessore. Il fatto che il campione non trattato presenti valori generalmente più bassi conferma che le modifiche osservate derivano esclusivamente dall'interazione degli ioni ferrici con il polimero.

La regione compresa tra 3600 e 3200 cm^{-1} , corrispondente ai legami O-H e ai legami a idrogeno, mostra un aumento dell'assorbanza che cresce con la durata del trattamento. Questo incremento conferma la formazione di complessi tra gli ioni ferrici e i gruppi ossidrilici.

Nella regione dei carbonili intorno a 1740 cm^{-1} si osservano variazioni leggere ma significative, indicative di deboli interazioni tra gli ioni ferrici e i gruppi C=O più accessibili.

Il picco di riferimento a 1100 cm^{-1} , corrispondente al legame C-O della catena principale, rimane invariato tra i campioni.

Si osservano anche consistenti differenze nelle regioni tra 1650 e 1500 cm^{-1} e intorno i 950 cm^{-1} , tipiche delle vibrazioni dei legami Fe-O, a conferma della formazione dei complessi tra il polimero e gli ioni ferrici.

Complessivamente, gli spettri FT-IR mostrano che l'immersione in cloruro ferrico induce modifiche chimiche legate alla formazione di legami, che aumentano con la durata del trattamento. Queste modifiche forniscono una base strutturale e chimica per spiegare la modulazione delle proprietà piezoresistive osservata nelle misurazioni meccaniche, confermando il ruolo chiave degli ioni ferrici.

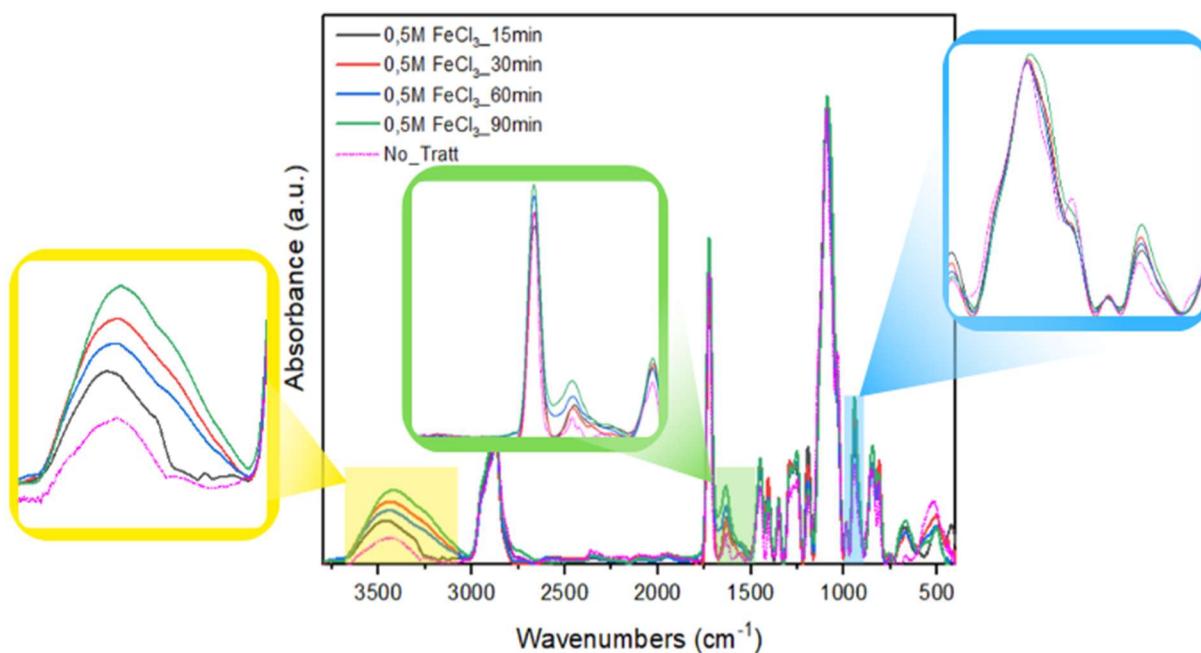


Fig 42: FT-IR campioni trattati con FeCl_3

L'analisi del set di spettri FT-IR per gli idrogel trattati con PPy (Fig 43) è stata condotta in modo qualitativo, poiché la sovrapposizione dei segnali provenienti dalla matrice polimerica originale e dalla fase di polipirrolo rende molto difficile individuare un picco di riferimento interno stabile, impedendo una normalizzazione quantitativa affidabile. L'introduzione del PPy modifica profondamente l'ambiente chimico e strutturale. L'analisi dei picchi conferma il successo del processo di polimerizzazione ossidativa, in accordo con quanto riportato in letteratura sui polimeri conduttori, come nell'articolo di Yuvika Sood et al.¹¹²

Analizzando in dettaglio la regione tra 1800 e 500 cm⁻¹ (Fig 44), i picchi spettrali mostrano differenze qualitative significative che riflettono variazioni nel grado di ordine e nell'integrazione degli ioni ossidanti nella matrice del polipirrolo al variare del tempo di pretrattamento.

Nella regione tra 1550 e 1500 cm⁻¹, corrispondente alle vibrazioni dell'anello pirrolico, si osserva un picco ben definito attorno a 1536 cm⁻¹, attribuibile ai legami C=C. L'intensità e la forma di questo segnale forniscono informazioni sul grado di ossidazione del polipirrolo e sull'efficienza dell'interazione con gli ioni ossidanti: i campioni trattati per 60 e 90 minuti mostrano picchi più netti rispetto ai trattamenti più brevi, indicando una struttura più ordinata e uniforme in cui una parte più significativa della catena polimerica ha subito ossidazione.

Le vibrazioni dei legami C-N, intorno a 1450 cm⁻¹, e dei legami C-H, vicino a 1150 cm⁻¹, confermano questo andamento, essendo particolarmente sensibili alla presenza degli ossidanti. Anche in queste regioni, i campioni sottoposti a trattamenti più lunghi mostrano segnali più distinti, coerenti con una maggiore interazione chimica degli ossidanti con il pirrolo.

Nelle zone a bassa frequenza, tra 1050 e 900 cm⁻¹ e tra 850 e 600 cm⁻¹, si rilevano vibrazioni dei legami C-H e N-H, caratteristiche del PPy. Il campione trattato per 90 minuti presenta una struttura più complessa e definita, a indicare una un'interazione più intensa con gli ioni ossidanti.

Complessivamente, questi risultati mostrano che tempi di pretrattamento più lunghi favoriscono la formazione di polipirrolo con struttura più uniforme e ben ossidata, caratterizzata da picchi più definiti.

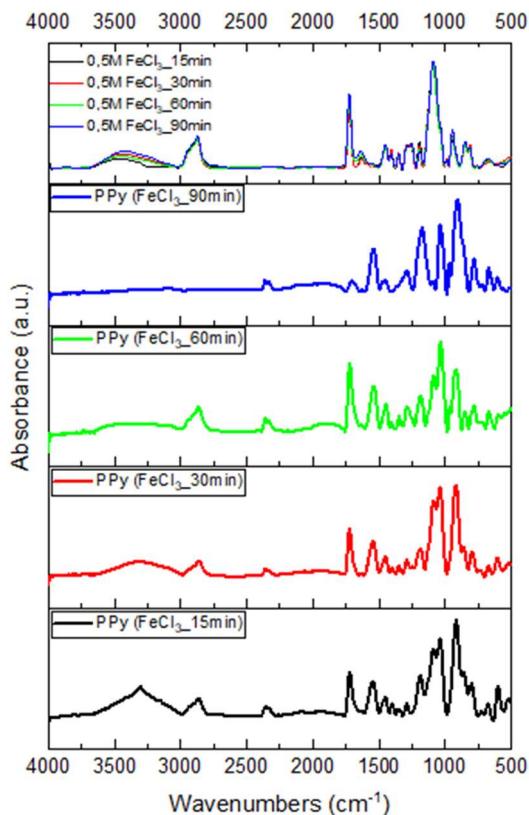


Fig 43: FT-IR campioni trattati con PPy

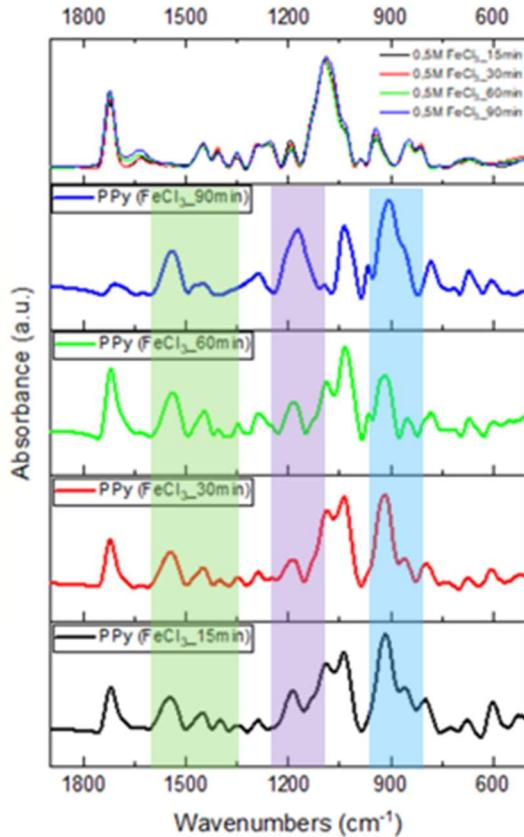


Fig 44: FT-IR campioni trattati con PPy tra 1900 cm^{-1} e 500 cm^{-1}

4.4.2 TGA

L'analisi termogravimetrica è stata utilizzata per valutare la stabilità termica dei campioni e per monitorare le variazioni di massa dovute al riscaldamento, fornendo informazioni sul comportamento dei materiali a temperature elevate.

I campioni analizzati includono:

- l'idrogel non trattato (campione di riferimento, No_Tratt);
- gli idrogel trattati con 0.5M FeCl₃ per diversi tempi di immersione: 15, 30, 60, 90min;
- gli idrogel con trattati con 0.83M PPy, ottenuti mediante successiva immersione dei campioni pretrattati con 0.5M FeCl₃ in pirrolo (Py) per 90 minuti, in modo da favorire la polimerizzazione ossidativa in situ del monomero.

Per rendere il confronto più significativo, le curve TGA sono state normalizzate al 100 % a partire da 100 °C, escludendo quindi la prima perdita di massa (compresa tra 25 °C e 100 °C), attribuita all'evaporazione dell'acqua residua presente nell'idrogel e non alla degradazione del polimero stesso.

4.3.2.1 TGA e DTG idrogel trattati con FeCl₃

Il termogramma in Fig 45 relativo all'idrogel di PEGDA non trattato (No_Tratt) mostra un comportamento di degradazione tipico di un polimero stabile, caratterizzato da un singolo e netto stadio di decomposizione. La perdita di massa principale si verifica nell'intervallo di temperatura compreso tra circa 300 °C e 450 °C, indicando una degradazione concentrata e repentina della catena polimerica. Tale comportamento conferma la buona stabilità termica del PEGDA, la cui curva di degradazione risulta spostata verso temperature più elevate rispetto a quelle osservate nei campioni sottoposti a trattamento con FeCl₃.

Nei campioni trattati con cloruro ferrico si osserva una chiara diminuzione della stabilità termica: la degradazione inizia a temperature più basse rispetto all'idrogel non trattato. Questo fenomeno suggerisce che la presenza dello ione Fe³⁺ eserciti un effetto catalitico sulla decomposizione termica e ossidativa dell'idrogel in aria. È quindi plausibile che il Fe³⁺ favorisca l'innesto della degradazione per effetto redox, riducendo l'energia di attivazione richiesta per la rottura dei legami nella catena del polimero.

Confrontando i diversi tempi di trattamento (15, 30, 60 e 90 min), si nota come le curve relative ai campioni trattati per 30, 60 e 90 minuti risultino molto simili tra loro, suggerendo che l'incorporazione del sale raggiunge una condizione di saturazione o equilibrio già dopo circa 30 minuti di immersione. Ciò implica che, oltre tale tempo, la quantità di Fe³⁺ incorporata non varia in modo significativo, e l'effetto catalitico si mantiene costante.

L'analisi delle derivate delle curve TGA in Fig 46, ottenuta tramite la curva DTG (Derivata Termogravimetrica), permette di evidenziare in modo più preciso i cambiamenti nel meccanismo di decomposizione. Il campione No_Tratt mostra un unico picco principale di degradazione centrato attorno a 400 °C, coerente con un processo di scissione termica concentrato. Nei campioni trattati con FeCl₃, invece, il picco principale si sposta verso temperature inferiori, tra 320 °C e 330 °C, e appare un secondo picco secondario a temperature più elevate (intorno a 470 °C–480 °C).

Questo comportamento bimodale testimonia che la presenza del sale non solo abbassa la temperatura di decomposizione del PEGDA, ma ne modifica la kinetica e la modalità di degradazione, probabilmente introducendo processi ossidativi multipli e la formazione intermedia di prodotti stabili.

A 800 °C, i campioni trattati mostrano un residuo finale compreso tra 3 % e 4 %, che può essere attribuito alla formazione di ossidi di ferro, generati dalla trasformazione termica del FeCl₃ in aria. L'aumento del residuo con il tempo di trattamento conferma il progressivo arricchimento della matrice in ioni Fe³⁺, coerente con la maggiore quantità di sale incorporato e con il suo ruolo strutturale e stabilizzante nei materiali trattati.

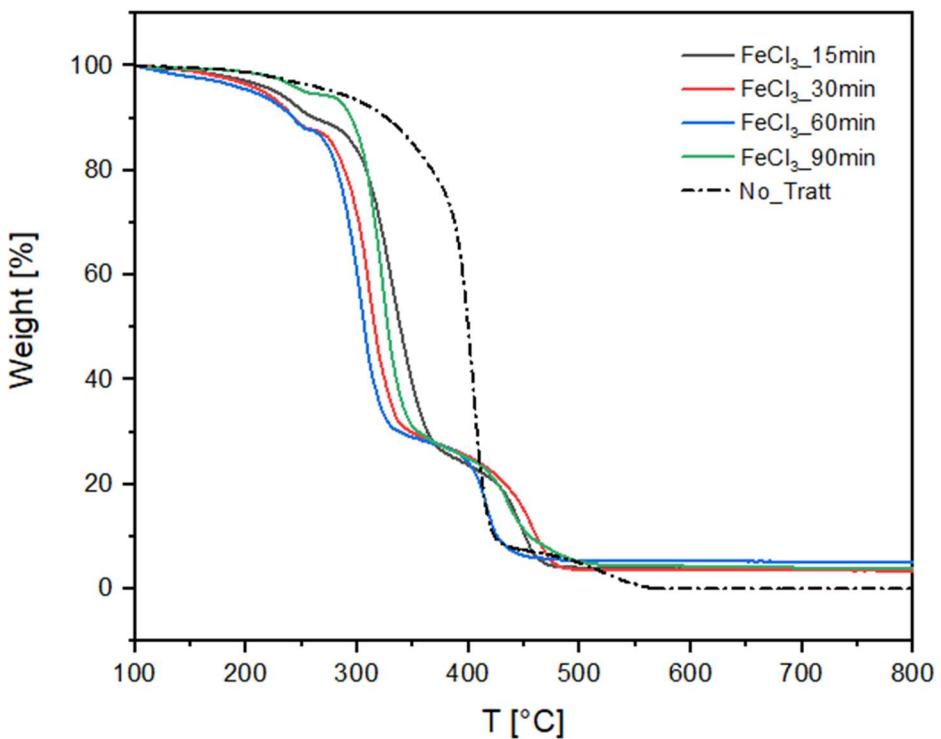


Fig 45: Termogramma (TGA) degli idrogel trattati con 0.5M FeCl_3 per diversi tempi di immersione confrontati con l'idrogel di riferimento non trattato

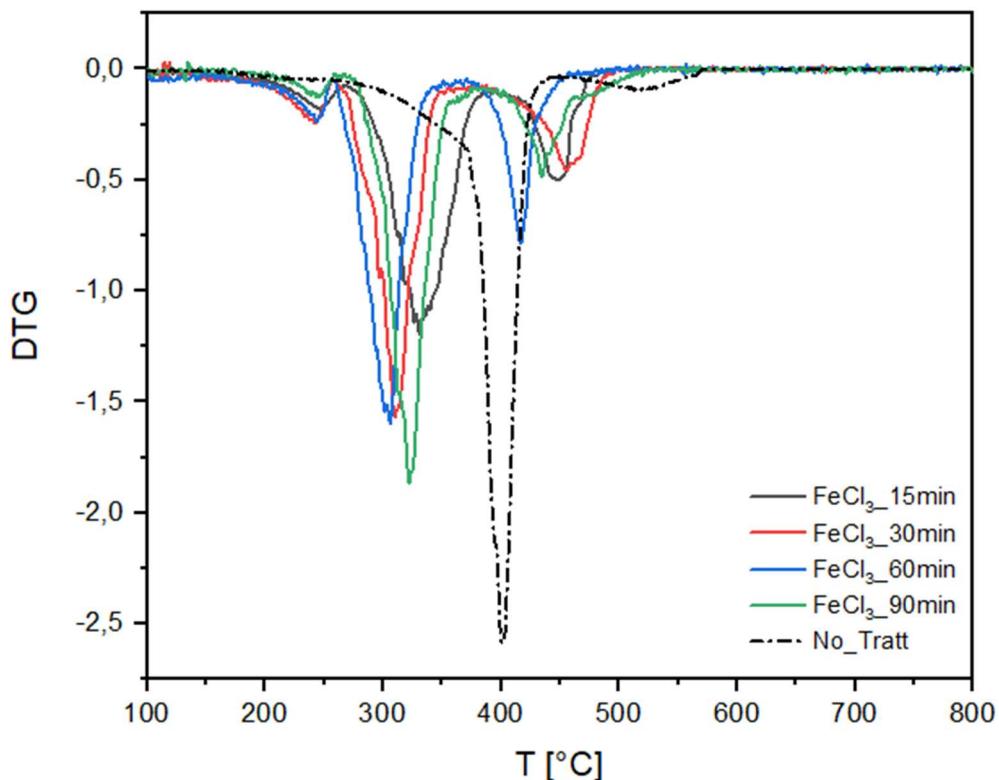


Fig 46: Curva DTG (derivata prima della curva TGA) degli idrogel trattati con 0.5M FeCl_3 per diversi tempi di immersione confrontati con l'idrogel di riferimento non trattato

4.3.2.2 TGA e DTG idrogel trattati con PPy

Le curve TGA (Fig 47) dei costrutti con PPy, precedentemente trattati con 0.5M FeCl₃, mostrano una degradazione anticipata rispetto al campione non trattato, riflettendo l'effetto catalitico del FeCl₃ residuo e le differenti proprietà termiche del polimero conduttivo. La perdita di massa principale, associata alla decomposizione del PEGDA, avviene nell'intervallo compreso tra 250 °C e 450 °C, in analogia con i campioni FeCl₃ ma con un andamento complessivamente più articolato.

L'analisi DTG (Fig 48) rivela infatti una degradazione a stadi multipli, con la comparsa di due picchi distinti: il primo, a bassa temperatura (circa 320–330 °C), corrisponde alla decomposizione del PEGDA, mentre il secondo, a temperature più elevate (450–500 °C), è attribuibile alla degradazione del polipirrolo. Quest'ultimo, per la sua struttura, subisce un processo di pirolisi più complesso, che avviene in più fasi e produce residui carboniosi stabili.

Si osserva inoltre che l'intensità del picco DTG ad alta temperatura aumenta progressivamente con il tempo di pretrattamento con FeCl₃ (da 15 a 90 min), indicando una crescente quantità di PPy presente nella matrice. Questo risultato è coerente con il ruolo del FeCl₃ come ossidante e iniziatore della polimerizzazione del pirrolo: tempi di immersione più lunghi comportano una maggiore conversione del monomero e quindi una più elevata frazione di PPy nel composito.

Il residuo finale misurato a 800 °C per i campioni contenenti polipirrolo è risultato estremamente ridotto, pari a circa l'1%. Questo valore, inferiore alla quantità del FeCl₃ (circa 3–4%) suggerisce che una porzione sostanziale degli ioni Fe³⁺ sia fuoriuscita dal reticolo polimerico durante la fase di immersione in ciclosesano per la formazione del PPy, fattore che può avere un impatto diretto sui meccanismi di conduzione elettrica dei campioni.

La decomposizione del PEGDA, seguita dalla combustione del PPy alle alte temperature, non ha quindi lasciato tracce carboniose rilevanti.

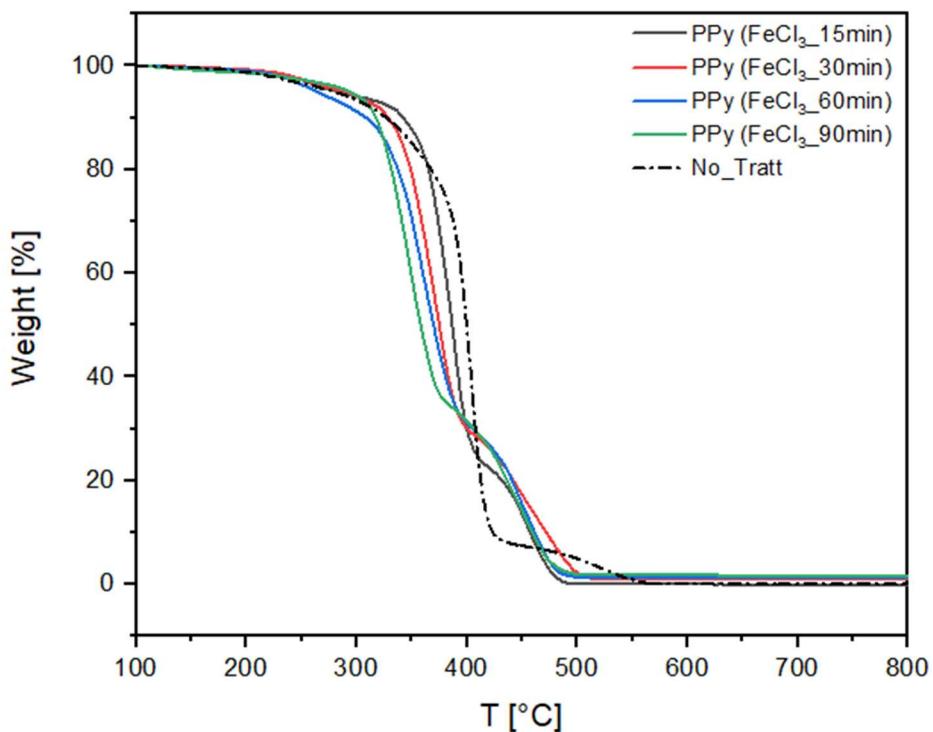


Fig 47: Termogramma (TGA) degli idrogel trattati con PPy confrontati con l'idrogel di riferimento non trattato

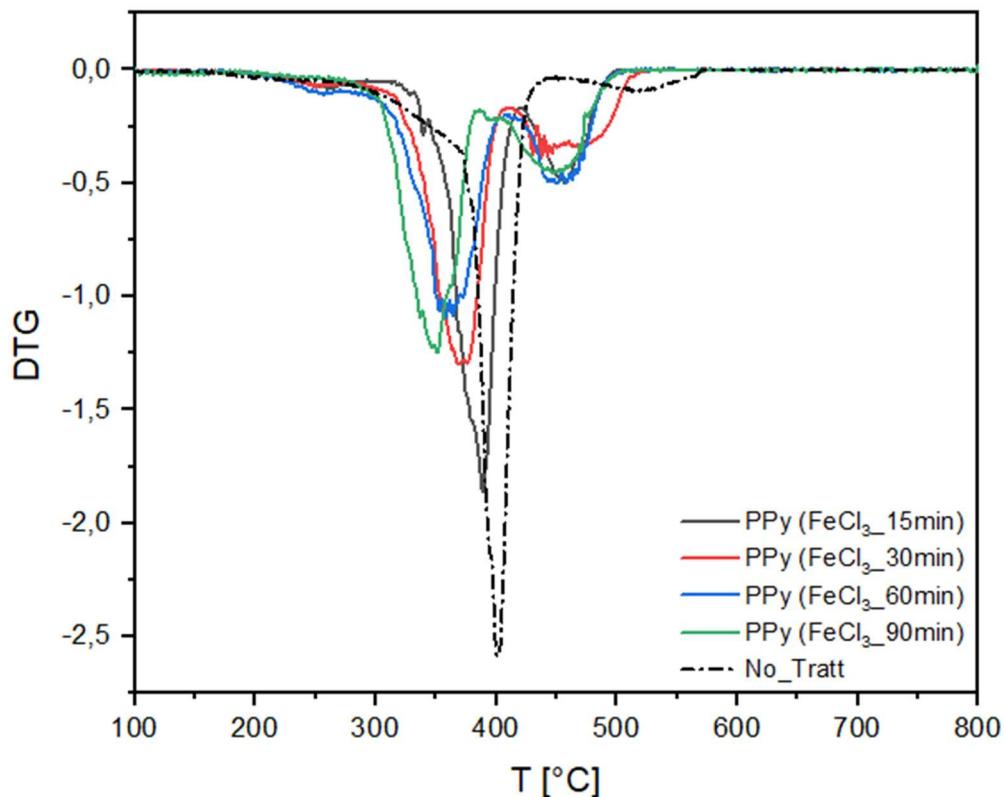


Fig 48: Curva DTG (derivata prima della curva TGA) degli idrogel trattati con PPy confrontati con l'idrogel di riferimento non trattato

4.4.3 DSC

Per valutare il comportamento termico dei campioni e analizzare l'effetto dei trattamenti con FeCl_3 e PPy sulla struttura del PEGDA575, sono state eseguite analisi calorimetriche a scansione differenziale. È stata inizialmente eseguita una prima rampa di riscaldamento, seguita da un periodo di stabilizzazione isoterma a -60°C , al termine del quale è stata condotta una seconda rampa, mantenendo le stesse condizioni di velocità e intervallo di temperatura, al fine di verificare la ripetibilità del segnale e analizzare con maggiore precisione le transizioni caratteristiche del materiale. La curva registrata durante questo secondo ciclo è stata utilizzata per la discussione dei risultati, con particolare attenzione alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) e agli eventuali cambiamenti indotti dai trattamenti.

Il primo grafico (Fig 49) evidenzia l'andamento del flusso di calore in funzione della temperatura, mettendo in luce le transizioni termiche del campione non trattato in relazione alla durata del trattamento con FeCl_3 . Il campione non trattato, utilizzato come riferimento, presenta una T_g intorno a -40°C e non mostra picchi di fusione significativi. Nei campioni sottoposti a trattamento con 0.5M FeCl_3 per tempi pari o superiori a 30 minuti, la T_g appare leggermente spostata verso temperature più elevate e il gradino corrispondente risulta attenuato. Questo può essere associato alla presenza degli ioni o alle interazioni ioniche che probabilmente ostacolano il movimento delle catene.

Un comportamento differente emerge nel campione trattato per soli 15 minuti, la cui curva DSC evidenzia una sequenza complessa di eventi termici: si osserva un marcato picco esotermico, situato a -30°C , indicativo di un processo di cristallizzazione a freddo o di un rilassamento entalpico; subito dopo, la curva mostra un pronunciato picco endotermico centrato tra -10°C e -5°C , corrispondente alla fusione di una fase residua.

Per chiarire l'origine di questa anomalia, il campione trattato per 15 minuti è stato confrontato direttamente con il PEGDA575 puro, non polimerizzato (Fig 50). La curva del monomero liquido presenta un ampio picco endotermico di fusione, tipico della frazione cristallina del PEGDA a basso peso molecolare, che si colloca intorno a 2°C , mentre quella del campione FeCl_3 _15min risulta spostata a circa -10°C , con una differenza complessiva di circa 12°C . Questo comportamento anomalo, riscontrato solo in questa tipologia di campione, anche in prove ripetute, non è direttamente spiegabile e necessita di ulteriori sperimentazioni che esulano dagli obiettivi di questa tesi, ma comunque necessarie in futuro.

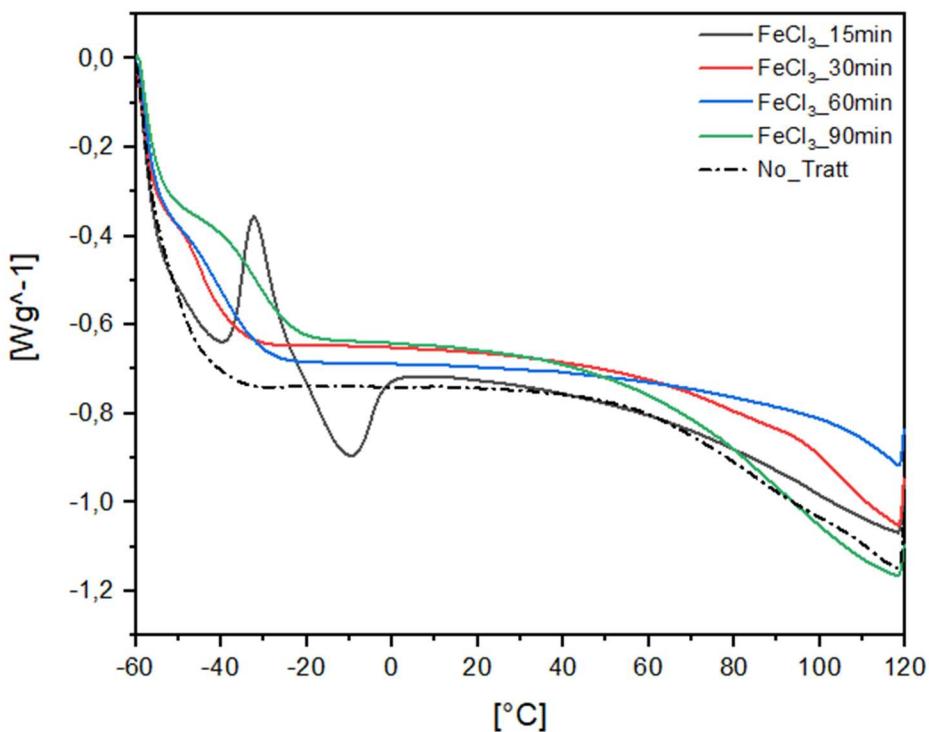


Fig 49: Curva DSC degli idrogel trattati con $0.5M FeCl_3$ per diversi tempi di immersione confrontati con l'idrogel di riferimento non trattato

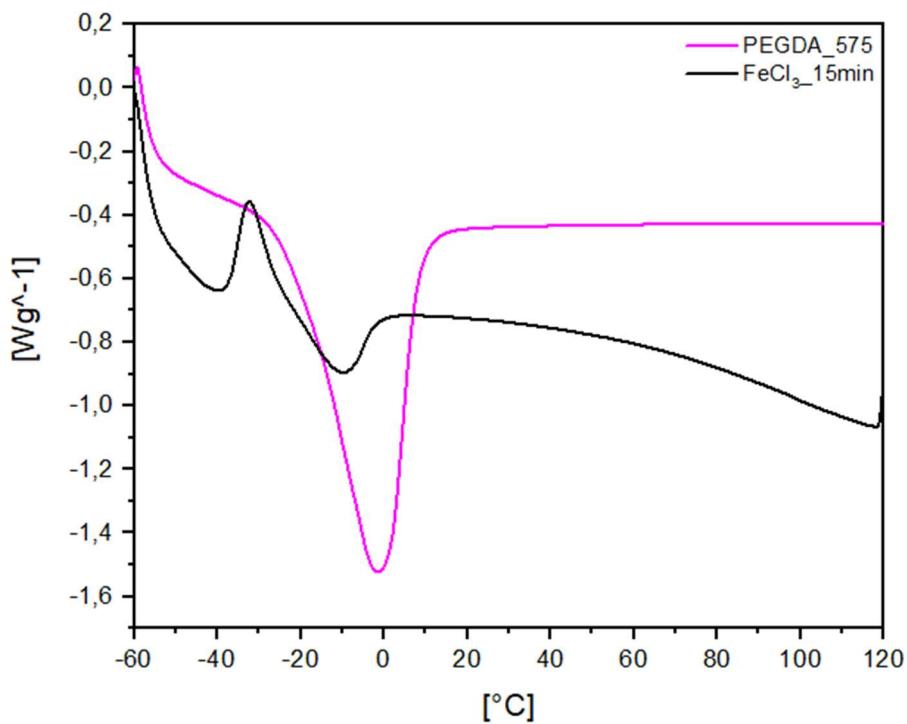


Fig 50: Curva DSC dell'idrogel trattato con $0.5M FeCl_3$ per 15 minuti, confrontato con il PEGDA 575

Successivamente, l'analisi si è concentrata sui campioni trattati con polipirrolo per comprendere come l'introduzione di un polimero conduttivo influenzi le proprietà termiche della matrice. Anche in questo caso, curve DSC dei campioni trattati con PPy sono state confrontate con quelle dell'idrogel non trattato.

Dalla Fig 51 si evidenzia l'assenza di picchi eso/endotermici, indicando l'assenza di fenomeni di cristallizzazione, fusione o reazione chimica dei materiali.

L'analisi della temperatura di transizione vetrosa ha evidenziato che i campioni trattati con polipirrolo presentano un valore di Tg leggermente inferiore rispetto al PEGDA 575 puro, in funzione del tempo di pretrattamento con FeCl_3 . Questo risultato può essere spiegato considerando che teoricamente la creazione del PPy dovrebbe essere principalmente superficiale, non influenzando quindi in maniera globale il comportamento della matrice. Inoltre, bisogna considerare che una temperatura di transizione vetrosa non è osservabile, in quanto la degradazione chimica inizia prima dell'eventuale Tg.

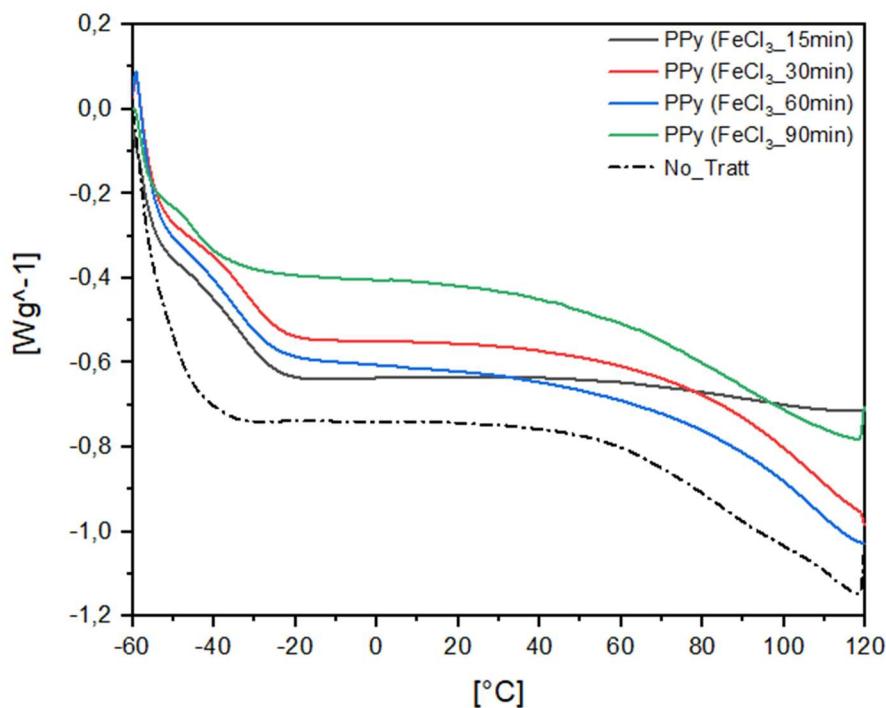


Fig 51: Curva DSC degli idrogel trattati con PPy, confrontati con il campione non trattato

La seguente

Tabella 1 riassume i valori stimati di temperatura di transizione vetrosa per tutti i campioni analizzati:

CAMPIONE	Tg [°C]
No_Tratt	-41,58
FeCl ₃ _15min	-15,95
FeCl ₃ _30min	-38,78
FeCl ₃ _60min	-38,88
FeCl ₃ _90min	-27,85
PPy_15min	-36,59
PPy_30min	-29,70
PPy_60min	-32,94
PPy_90min	-39,13

Tabella 1: Tg dei campioni analizzati

4.4.4 SEM

Dalle immagini SEM emerge con chiarezza come la morfologia dei campioni vari in funzione del trattamento applicato. In Fig 52 è mostrato il campione immerso in soluzione 0.5 M FeCl₃, in cui la matrice polimerica appare priva di qualsiasi deposito, come prevedibile.

Le Fig 53 e Fig 54 illustrano invece i campioni sottoposti a pretrattamento di 15 e 90 minuti seguiti dalla deposizione di PPy, evidenziando in modo netto l'influenza del tempo di esposizione sulla crescita del polimero. Dopo 15 minuti, infatti, la superficie mostra depositi discontinui e localizzati, caratterizzati da struttura aghiforme. Con un pretrattamento di 90 minuti, la quantità di PPy depositato aumenta sensibilmente e lo strato risulta più spesso e strutturato, con regioni che suggeriscono uno stadio di crescita più avanzato; inoltre, la conformazione risulta più a cavolfiore, emergendo dalla superficie dell'idrogel. Tuttavia, la crescita del PPy non appare pienamente uniforme, poiché persistono zone in cui la matrice sottostante rimane visibile.

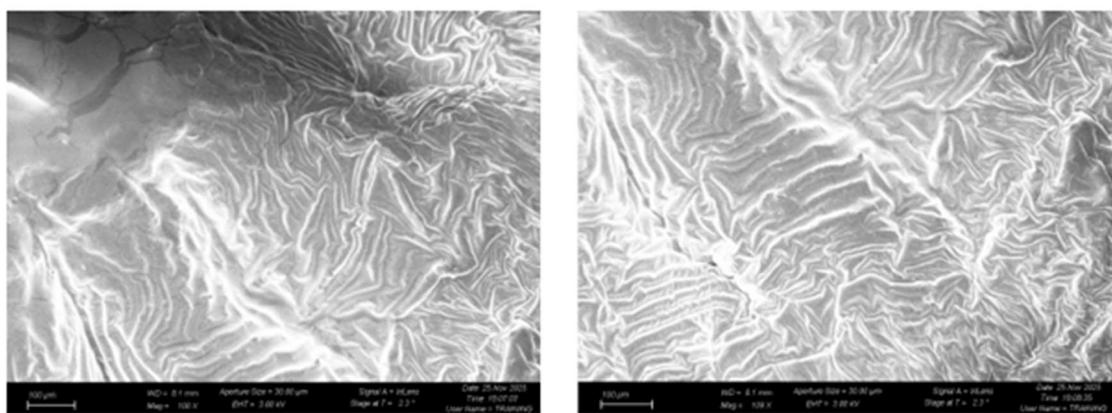


Fig 52: SEM campioni trattati con 0.5M FeCl₃, rispettivamente 100x e 250x

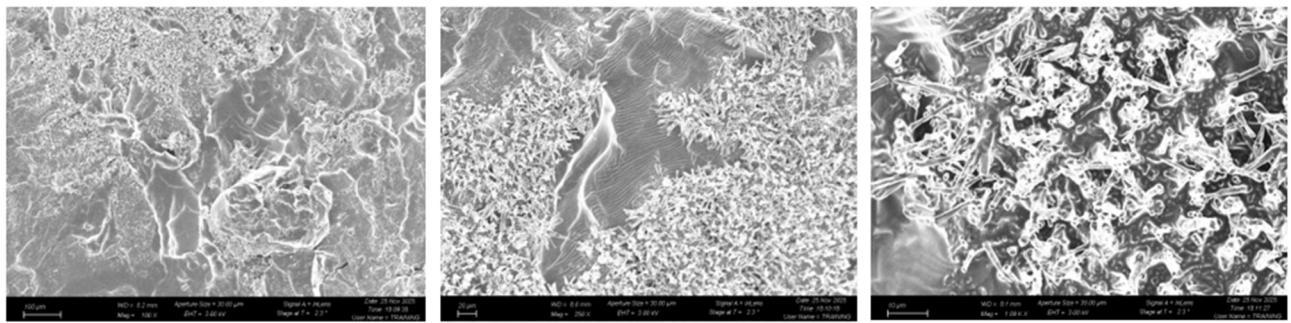


Fig 53: SEM campione PPy pretratrattato con 0.5M FeCl_3 per 15min, rispettivamente 100x, 250x e 1000x

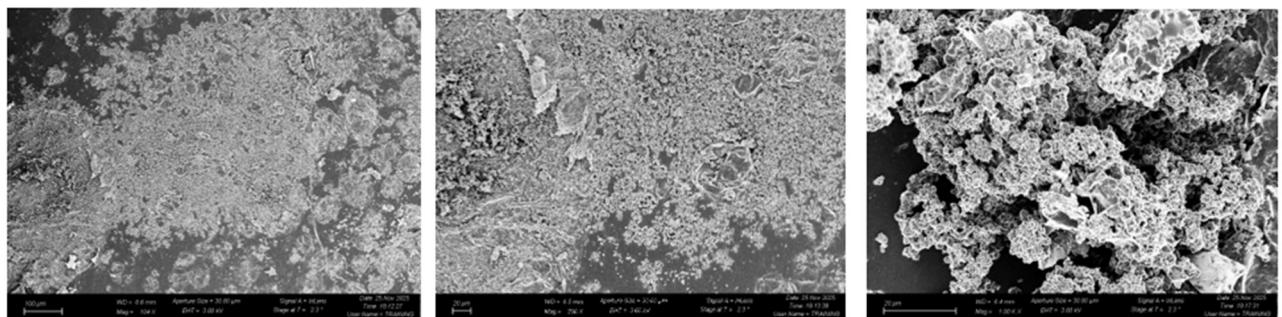


Fig 54: SEM campione PPy pretratrattato con 0.5M FeCl_3 per 90min, rispettivamente 100x, 250x e 1000x

4.4.5 Test a compressione con caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione meccanico-elettrica in compressione dinamica (Fig 55) è stata eseguita per confrontare la risposta piezoresistiva ($\Delta R/R$) delle differenti formulazioni di idrogel, al fine di valutare l'influenza del trattamento sulla sensibilità e sulla resistenza meccanica del materiale. In particolare, sono stati analizzati l'idrogel non trattato (No_Tratt), il campione idratato in acqua (H_2O), i campioni trattati con cloruro ferrico a concentrazioni molari di 0.1 M, 0.3 M e 0.5 M e quelli trattati con PPy.

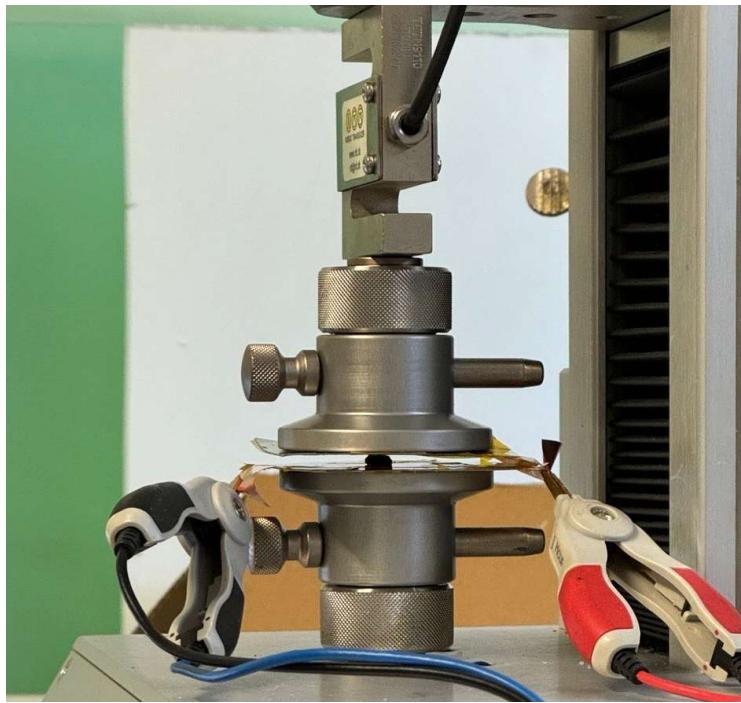


Fig 55: Configurazione test a compressione dinamica e caratterizzazione elettrica

4.4.5.1 Confronto molarità di FeCl_3 nei diversi tempi di immersione e H_2O

L'analisi dei test a compressione dinamica è stata condotta suddividendo i campioni in base al tempo di immersione, con l'obiettivo di valutare in che modo il trattamento con cloruro ferrico influenzi l'interazione tra la natura polimerica dell'idrogel e gli ioni metallici introdotti.

Lo studio comparativo dei campioni trattati per 15 minuti (Fig 56), confrontati con il riferimento non trattato, mette in evidenza una relazione tra integrità strutturale e risposta piezoresistiva, elementi fondamentali per la progettazione di un sensore efficiente.

Il diagramma sforzo-deformazione mostra una progressiva diminuzione delle proprietà meccaniche al crescere della concentrazione di FeCl_3 . Il campione non trattato definisce l'idrogel di riferimento, presentando la massima resistenza meccanica, seguito dal trattamento con sola acqua che induce una riduzione contenuta di tale caratteristica. Le soluzioni a base di FeCl_3 , in particolare quella a concentrazione 0.5M, comportano una rilevante diminuzione delle prestazioni strutturali, evidente nella quasi totale perdita di pendenza della curva e nei valori molto bassi di stress. Questo comportamento è inaspettato: ci si aspettava un irrigidimento dovuto all'interazione elettrostatica, ma si nota invece che la presenza degli ioni diminuisce la rigidezza dell'idrogel. La spiegazione di questo effetto non è semplice, ma si può speculare sul fatto che la presenza degli ioni possa indurre un riarrangiamento delle catene sfavorendo la formazione *entanglements* e dunque facilitando lo scorrimento. Non è comunque da escludere un discorso geometrico sul fatto che, con il trattamento, l'idrogel sia rigonfiato, modificando i parametri geometrici e quindi variando leggermente le variabili ingegneristiche.

L'analisi piezoresistiva, espressa come variazione percentuale di resistenza in funzione del carico, mette in luce aspetti differenti rispetto alla valutazione strutturale. Il comportamento elettrico sotto carico mostra la funzione del FeCl_3 nell'aumentare la sensibilità del materiale. Il trattamento con

acqua risulta il meno performante in termini sia di sensibilità iniziale sia di variazione complessiva, mentre i campioni trattati con FeCl_3 mostrano una sensibilità a bassi carichi significativamente superiore rispetto al riferimento non trattato. Questi risultati sono congrui considerando sia la quantità di ioni incamerata (cfr TGA) che le proprietà meccaniche misurate.

La configurazione 0.5M FeCl_3 garantisce la massima sensibilità iniziale, come indicato dalla pendenza più accentuata, ma il relativo intervallo operativo risulta fortemente limitato dalla fragilità meccanica precedentemente riscontrata.

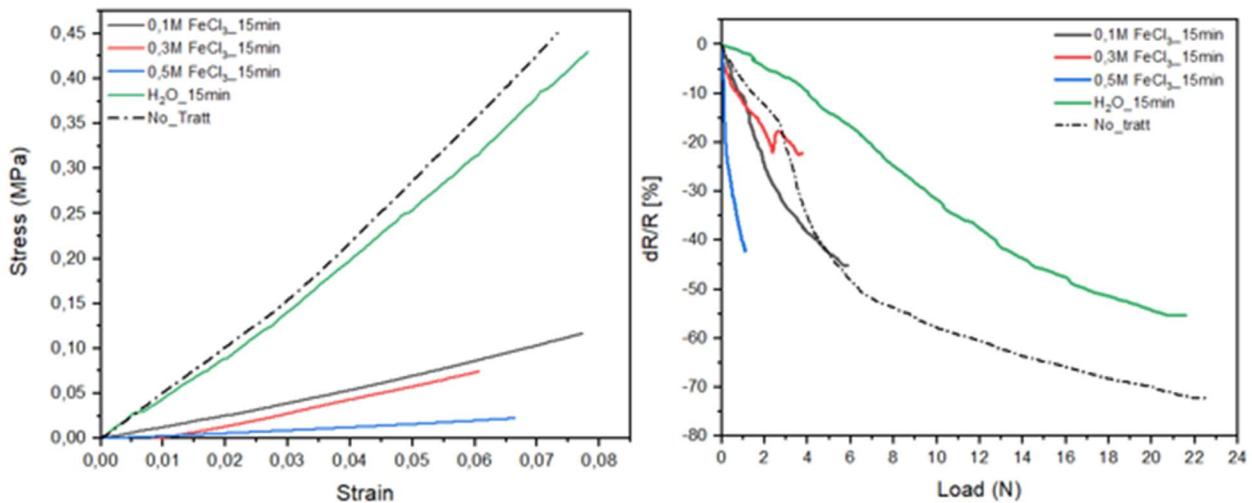


Fig 56: Caratteristica meccanica e analisi piezoresistiva per 15min di trattamento

L'analisi dei campioni sottoposti a 30 minuti di immersione (Fig 57) nelle diverse soluzioni conferma i comportamenti osservati nel trattamento di 15 minuti. Il comportamento meccanico evidenzia l'influenza del tempo di trattamento sulla struttura: il campione di riferimento non trattato conserva la massima rigidezza e resistenza meccanica lungo l'intero intervallo di deformazione. Il trattamento con sola acqua determina una riduzione moderata della rigidezza, pur mantenendo prestazioni nettamente superiori rispetto ai campioni trattati chimicamente, sebbene la curva presenti leggere ondulazioni indicative di una possibile destabilizzazione della matrice polimerica.

Come osservato anche per il trattamento di 15 minuti, l'aumento della concentrazione di FeCl_3 provoca un effetto significativo, con la curva che rimane prossima all'asse delle deformazioni e si interrompe a carichi molto bassi.

L'analisi piezoresistiva offre una prospettiva differente rispetto all'analisi meccanica.

I campioni trattati con FeCl_3 mostrano nuovamente una sensibilità iniziale superiore rispetto ai riferimenti, specialmente a bassi carichi, sebbene a 30 minuti l'effetto sia meno marcato rispetto a quello osservato a 15 minuti. Il campione a concentrazione più alta presenta la massima sensibilità iniziale, ma la sua curva si interrompe immediatamente. Tra i campioni che raggiungono carichi intermedi, quello a concentrazione 0.3 M mostra la pendenza più accentuata dopo il punto di flesso iniziale, superando leggermente quello a concentrazione 0.1 M in termini di variazione totale di resistenza.

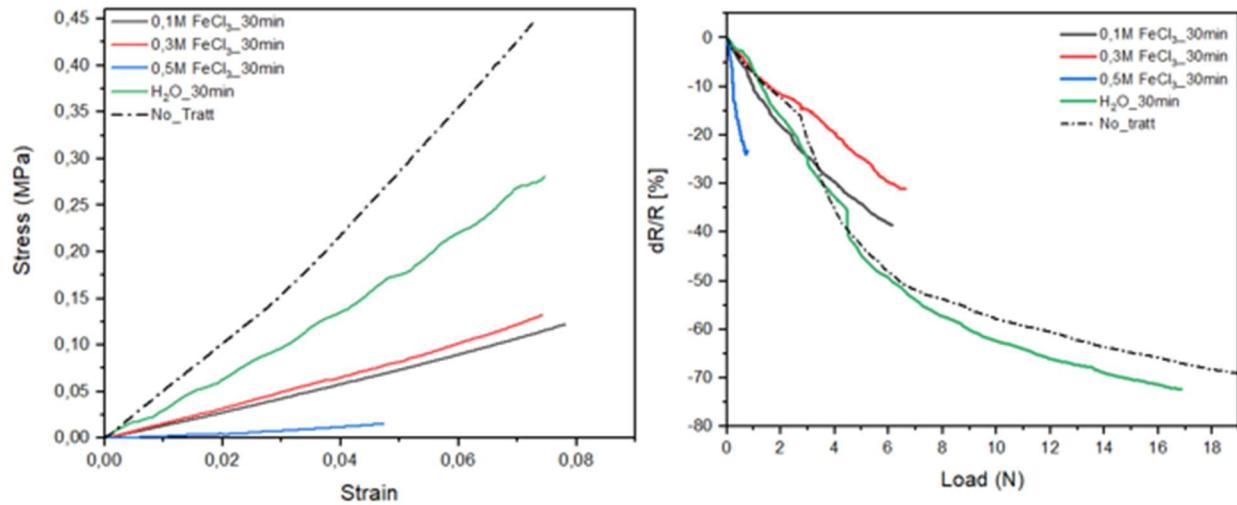


Fig 57: Caratteristica meccanica e analisi piezoresistiva per 30min di trattamento

I dati relativi al trattamento di 60 minuti (Fig 58) confermano quanto osservato per tempi di immersione inferiori, amplificando gli effetti precedentemente riscontrati: tutte le concentrazioni testate provocano una marcata riduzione della resistenza meccanica, con curve che si appiattiscono sensibilmente, in particolare il campione a concentrazione 0.5 M.

L'analisi piezoresistiva mostra come l'obiettivo di migliorare la conduzione sotto sforzo sia fortemente limitato dalla fragilità meccanica. Sebbene le curve dei campioni trattati chimicamente, in particolare quelle a concentrazione 0.1 M e 0.3 M, mostrino pendenze iniziali migliori, esse si interrompono a carichi molto bassi, con una variazione totale di resistenza che non supera mai il 50%.

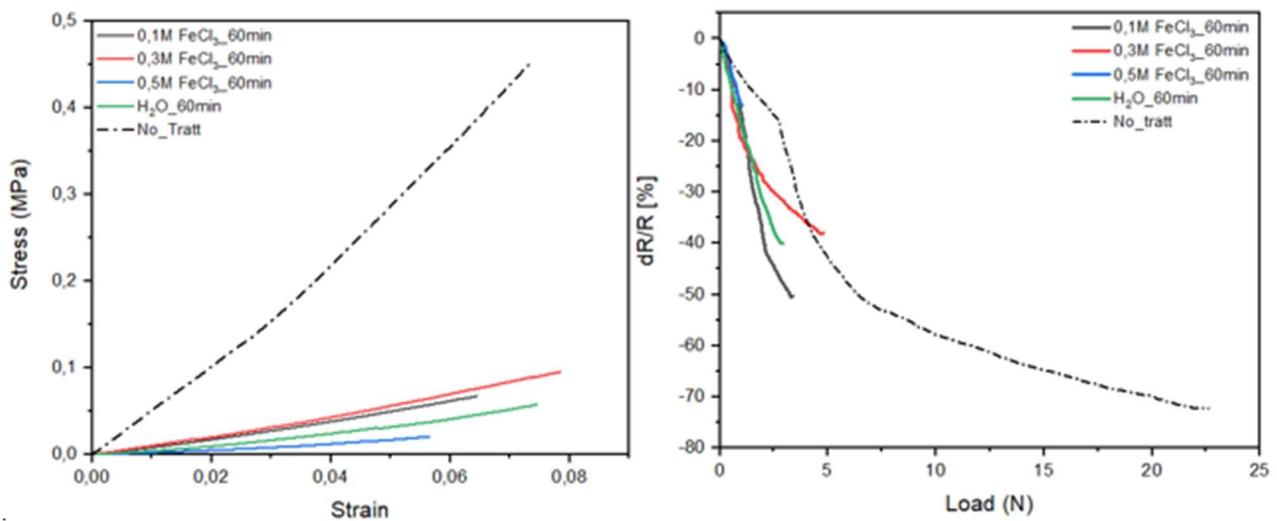


Fig 58: Caratteristica meccanica e analisi piezoresistiva per 60min di trattamento

L'analisi dei campioni sottoposti al trattamento più prolungato, pari a 90 minuti (Fig 59), conferma in modo evidente la netta differenza tra la stabilità intrinseca del materiale di riferimento e la degradazione indotta dall'agente chimico.

L'immersione estesa a 90 minuti in acqua e nelle diverse concentrazioni di FeCl_3 provoca un effetto strutturale uniforme e marcato: tutte le curve dei campioni trattati si collocano nella parte inferiore del grafico.

L'analisi piezoresistiva rispecchia pienamente la perdita di stabilità meccanica osservata: il campione non trattato resta l'unico a garantire un ampio intervallo operativo e una variazione totale di resistenza elevata. L'esposizione prolungata a FeCl_3 compromette in modo significativo la capacità dei campioni di sopportare carichi sufficienti a massimizzare la variazione di resistenza. Sebbene le curve dei campioni trattati chimicamente mostrino inizialmente pendenze molto elevate, indicative di una buona sensibilità resistiva a bassi carichi, tutte le curve si interrompono prematuramente a carichi compresi tra 4 e 7 N, con una variazione massima di resistenza limitata a circa -55%.

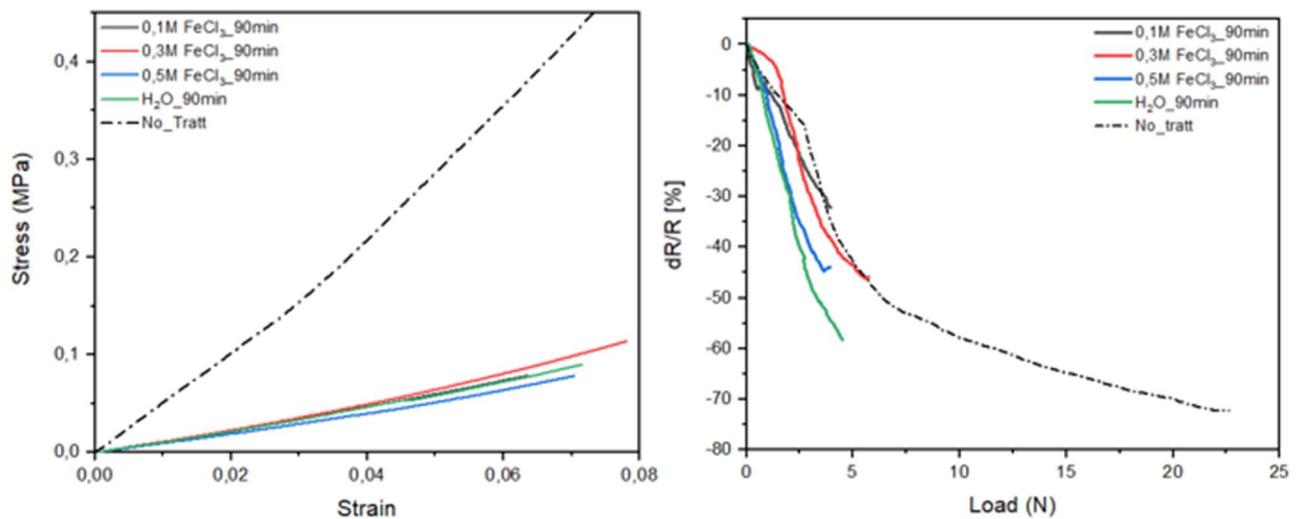


Fig 59: Caratteristica meccanica e analisi piezoresistiva per 90min di trattamento

Per comprendere l'influenza dei diversi trattamenti chimici sulla conducibilità intrinseca dei campioni, è stata condotta un'analisi preliminare della resistenza elettrica iniziale, misurata prima dell'applicazione del carico (Fig 60). Questa valutazione consente di determinare il potenziale di conduzione del materiale e di confrontare l'effetto delle varie concentrazioni di FeCl_3 e dei tempi di immersione.

Poiché la resistenza elettrica è inversamente proporzionale alla conduttività, secondo la relazione (4):

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (4)$$

dove ρ è la resistività, un sensore piezoresistivo ottimale richiede una bassa resistenza di base per massimizzare il segnale e l'efficienza. In questo contesto, la configurazione 0.5 M FeCl_3 garantisce il miglior stato di conducibilità intrinseca.

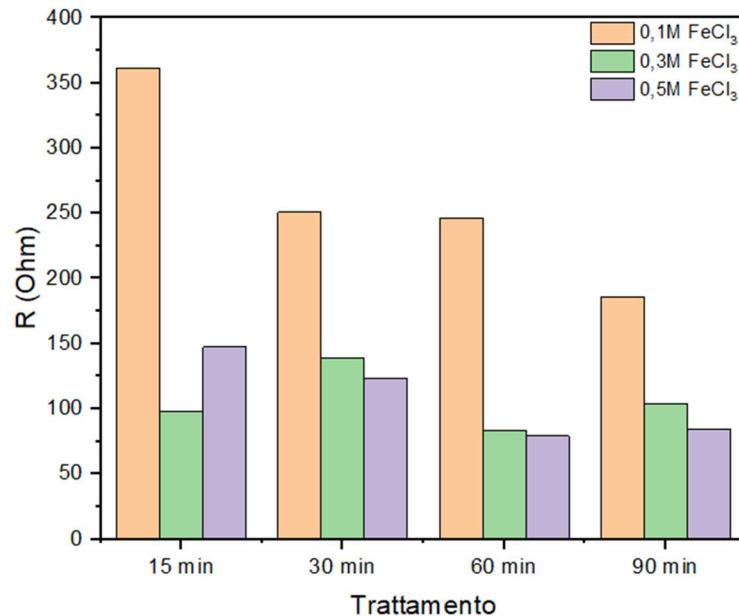


Fig 60: Confronto delle resistenze elettriche iniziali per ciascun campione

Considerando che l'obiettivo primario di un sensore è la massima efficienza nella trasmissione del segnale e che la 0.5 M ha mostrato nei grafici precedenti la maggiore sensibilità iniziale sotto carico, le prove successive sono state realizzate con questa concentrazione. Di seguito sono riportati i grafici riassuntivi relativi all'analisi delle prestazioni della configurazione 0.5 M FeCl_3 (Fig 61).

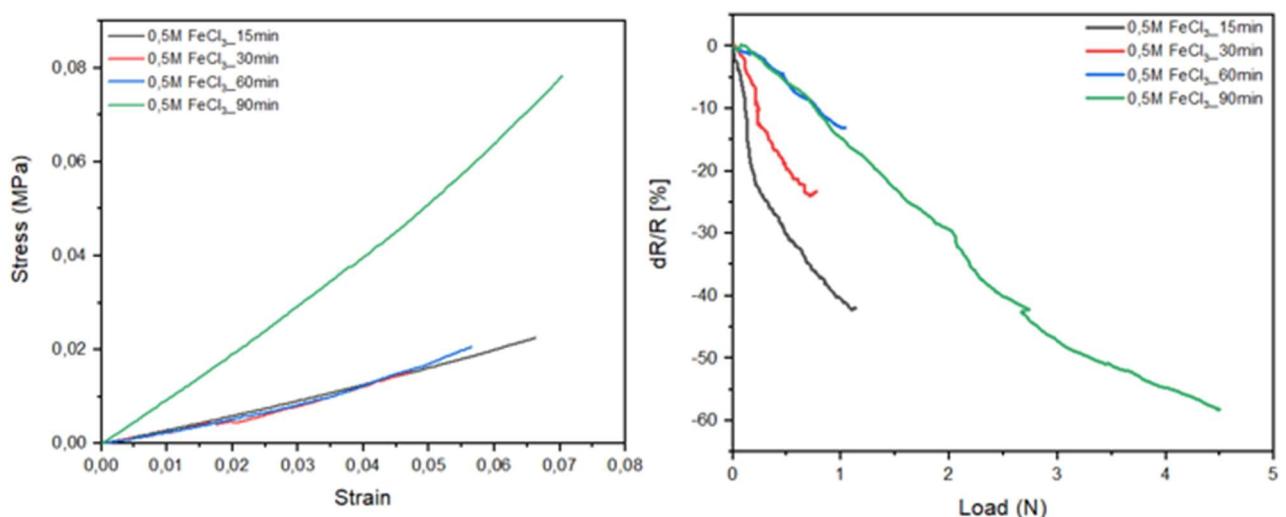


Fig 61: Caratteristica meccanica e analisi piezoresistiva dei campioni trattati con 0.5M FeCl_3 per diversi tempi di immersione

La valutazione della stabilità a lungo termine delle proprietà strutturali e funzionali dei campioni trattati chimicamente è cruciale per garantire l'affidabilità operativa di un sensore. Un dispositivo efficace non deve limitarsi a offrire elevate prestazioni iniziali, ma deve essere in grado di mantenere la propria funzionalità nel tempo, resistendo a fenomeni di rilassamento strutturale o di degradazione chimica successivi al trattamento.

A questo scopo, l'analisi condotta a 96 ore dall'immersione (Fig 62) ha confrontato i risultati meccanici, derivati dai diagrammi Stress-Strain, e quelli piezoresistivi, espressi come variazione di resistenza $\Delta R/R$ in funzione del carico, considerando tutti i tempi di esposizione.

I campioni trattati con sola acqua hanno mostrato una maggiore stabilità strutturale, mantenendo resistenza meccanica massima, mentre tutte le concentrazioni di $FeCl_3$ hanno evidenziato lo stesso comportamento visto già subito dopo il trattamento. L'unico campione con un andamento completamente differente è quello trattato per 90 minuti, da analizzare in studi successivi.

Per quanto riguarda la risposta piezoresistiva, l'analisi a 96 ore dal trattamento con $FeCl_3$ ha mostrato che la sensibilità, sebbene inizialmente accompagnata da una certa fragilità strutturale, non solo viene mantenuta nel tempo, ma può addirittura aumentare grazie al naturale riassestamento della matrice dopo il trattamento. Questo processo di stabilizzazione contribuisce infatti a rendere la risposta elettrica più marcata in diverse configurazioni. Tra tutte le condizioni sperimentate, la combinazione con una concentrazione di 0.3 M e un tempo di trattamento di 90 minuti è risultata quella più stabile nel lungo periodo, offrendo la maggiore variazione complessiva di resistenza su un ampio intervallo di carico. Ciò conferma che il bilanciamento tra concentrazione dell'ossidante e durata dell'immersione rappresenta un parametro chiave per massimizzare la durata e l'efficacia funzionale del sensore.

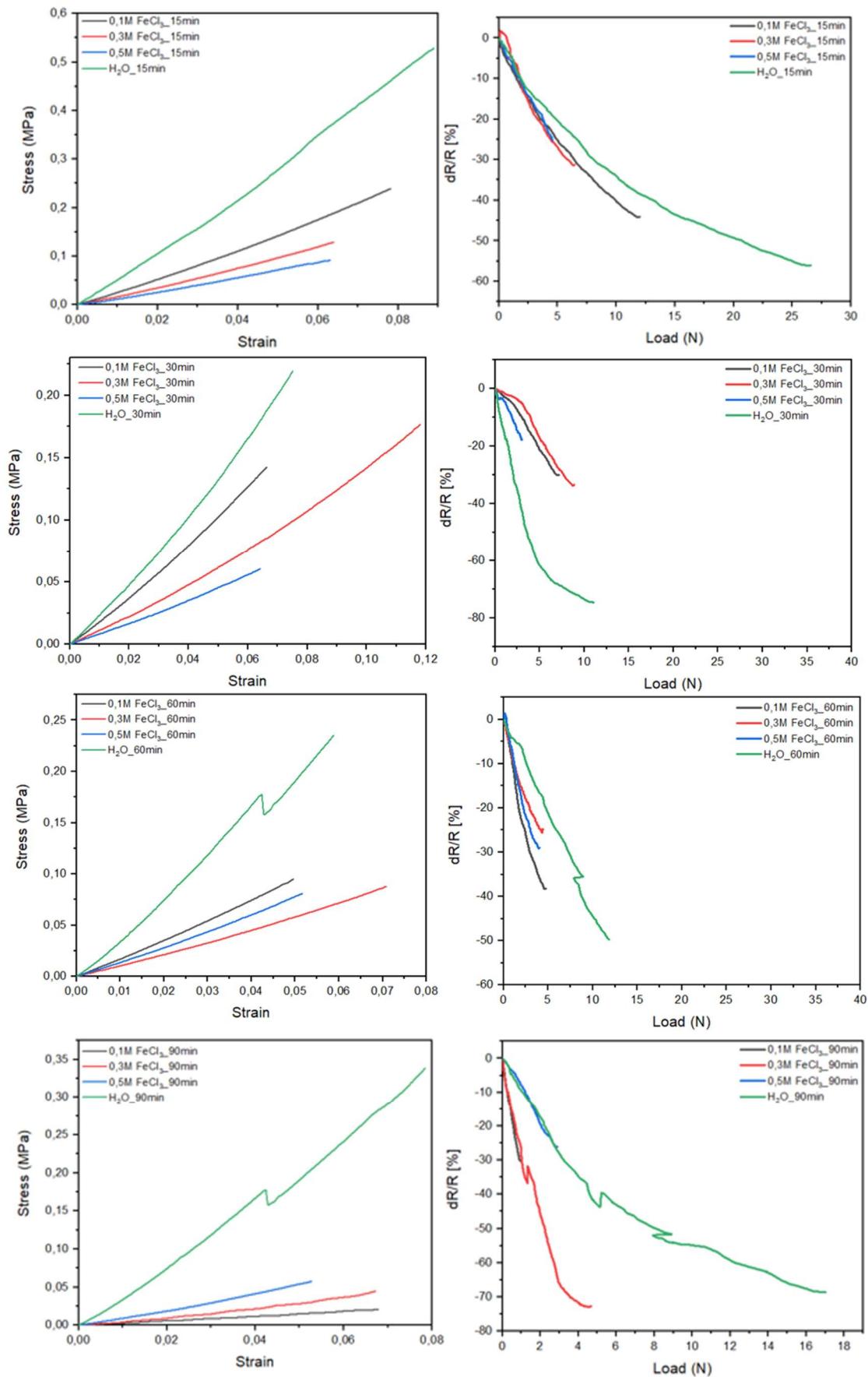


Fig 62: Caratteristiche meccaniche e analisi piezoelettriche dopo 96 ore dal trattamento

4.4.5.2 Confronto PPy

L'analisi dei campioni ottenuti mediante pretrattamento in 0.5M FeCl_3 , seguito dall'immersione in Py per 90 minuti, consente di valutare come la durata del pretrattamento influenzi le proprietà meccaniche e piezoresistive del film di PPy, formatosi a seguito dell'ossidazione del pirrolo.

Dal punto di vista meccanico (Fig 63), le curve Stress-Strain mostrano una chiara relazione tra la durata del pretrattamento e le proprietà strutturali del costrutto: i campioni sottoposti a 90 minuti di pretrattamento evidenziano la massima rigidezza e resistenza meccanica, suggerendo che un tempo di ossidazione più lungo in 0.5M FeCl_3 favorisca la formazione di un film di PPy più compatto e coeso. Al contrario, il pretrattamento di 30 minuti dà luogo a materiali più deboli e meno resistenti.

Per quanto riguarda la risposta piezoresistiva (Fig 64), misurata come variazione $\Delta R/R$ in funzione del carico, i dati indicano che la massima variazione totale di resistenza è ottenuta dai campioni pretrattati per 30 e 90 minuti, mentre quello a 60 minuti mostra la sensibilità più limitata.

Rispetto ai campioni analizzati in precedenza, che spesso manifestavano instabilità o rottura a carichi inferiori, che non superavano 5 o 10 N, i campioni trattati con PPy mostrano una resistenza meccanica nettamente superiore. Questo conferma che la deposizione di PPy migliora significativamente l'integrità meccanica del sensore e la sua conducibilità.

Considerando la necessità di realizzare un sensore che combini elevata sensibilità e robustezza operativa, il pretrattamento di 90 minuti in 0.5M FeCl_3 si configura come la scelta più favorevole. Questo approccio garantisce non solo la massima resistenza meccanica, essenziale per la durabilità del dispositivo, ma anche una delle più elevate risposte piezoresistive su un ampio intervallo di carico, ottimizzando contemporaneamente le prestazioni strutturali e funzionali del composito di PPy.

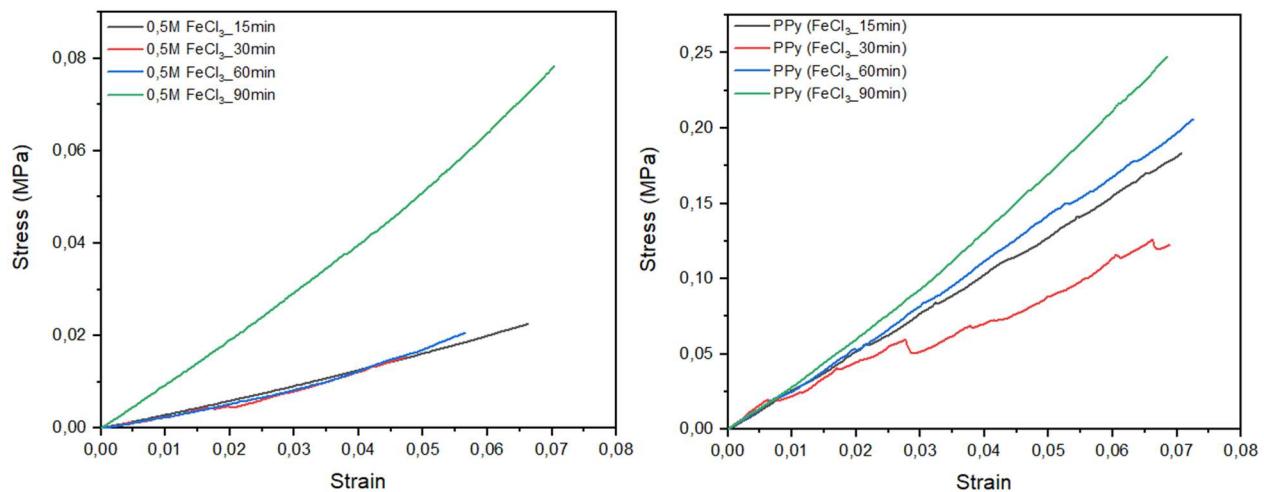


Fig 63: Caratteristica meccanica campioni trattati in PPy, confrontata con i campioni pretrattati

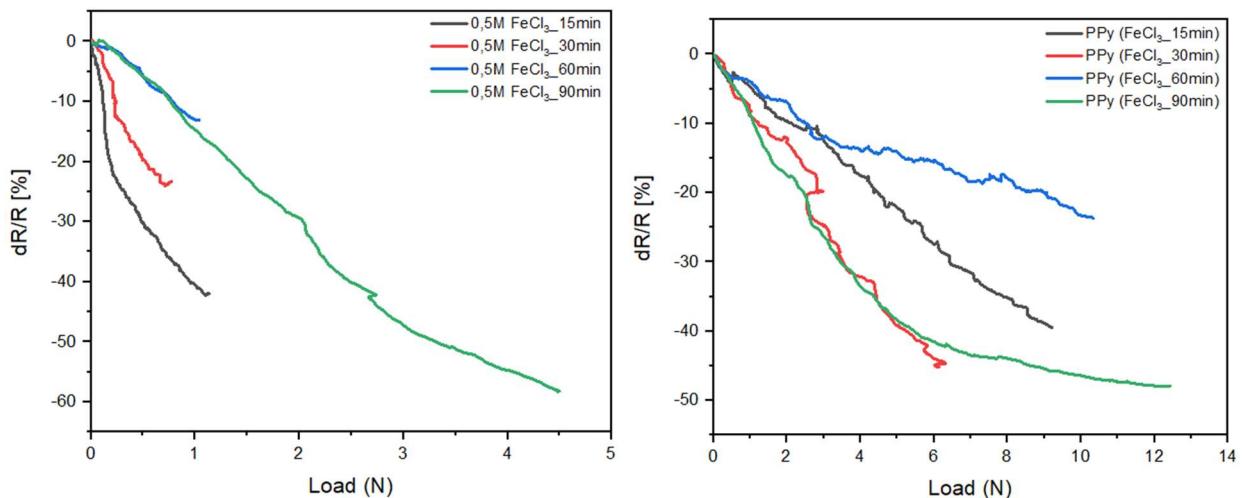


Fig 64: Analisi piezoresistiva campioni trattati in PPy, confrontata con i campioni pretrattati

Per verificare la stabilità e l'affidabilità come sensori nel tempo, sono state effettuate analisi di compressione dinamica con misurazioni elettriche dei campioni immersi in PPy a sette giorni dal trattamento.

Dai grafici in Fig 65 e Fig 66 emerge chiaramente un netto aumento della sensibilità e della variazione massima di $\Delta R/R$ per quasi tutti i campioni, in particolare per quelli sottoposti a pretrattamenti più lunghi, rispetto ai dati registrati poco dopo il trattamento. Questo comportamento suggerisce un processo di stabilizzazione del PPy, che ne esalta le proprietà piezoresistive.

Il campione pretrattato per 90 minuti si conferma il più performante, con un marcato aumento della reattività del materiale. Esso copre il range operativo più esteso, arrivando fino a 20 N di carico e uno strain di 0,09 e raggiunge la variazione di resistenza massima in assoluto, superando il -95 %. La pendenza costantemente ripida indica non solo elevate performance, ma anche un'eccellente stabilità nel tempo, rendendo questo campione un chiaro esempio di sensore affidabile.

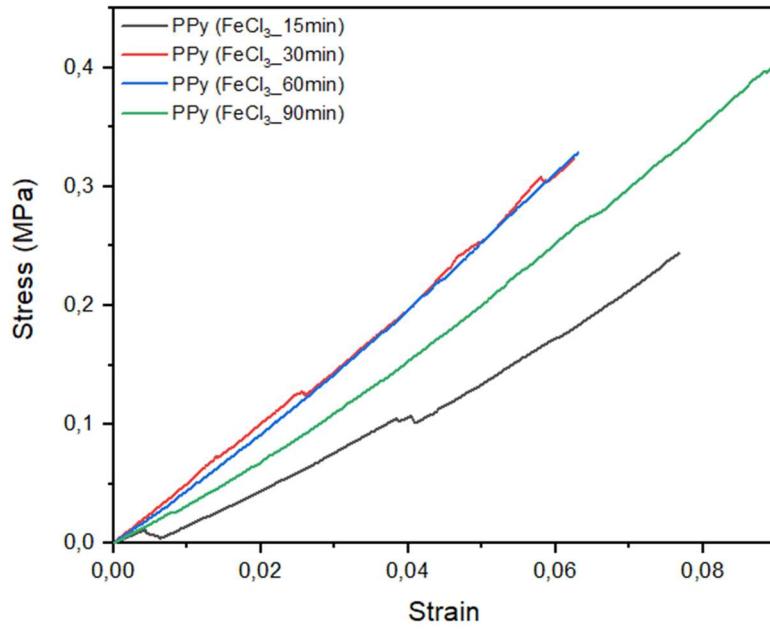


Fig 65: Caratteristica meccanica campioni trattati in PPy dopo 7 giorni

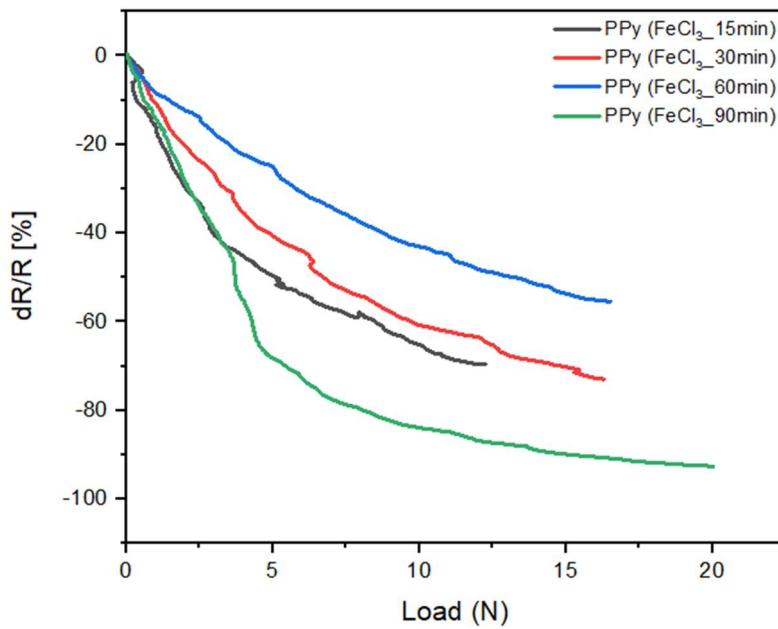


Fig 66: Analisi piezoresistiva campioni trattati in PPy dopo 7 giorni

4.4.5.3 Campioni essiccati

Per isolare e analizzare le proprietà elettriche intrinseche dei campioni trattati (prima in 0.5M FeCl₃ e poi in PPy), è stata condotta una comparazione delle resistenze iniziali R₀ prima e dopo un'essiccazione a vuoto di 24 ore. Questo approccio permette di valutare l'influenza dell'acqua residua sulla conduttività apparente, distinguendo il contributo del solvente da quello della rete polimerica effettivamente formata.

Il grafico (Fig 67) mostra chiaramente che l'essiccazione provoca un aumento significativo della resistenza iniziale in tutti i campioni trattati con 0.5M FeCl₃. La differenza è marcata per il trattamento più breve di 15 minuti, indicando che l'acqua inglobata contribuisce in misura rilevante alla conducibilità apparente. Con l'aumentare della durata del trattamento in FeCl₃, la differenza tra campioni essiccati e non, diminuisce progressivamente, suggerendo che tempi di immersione più lunghi favoriscono una maggiore interazione con il FeCl₃.

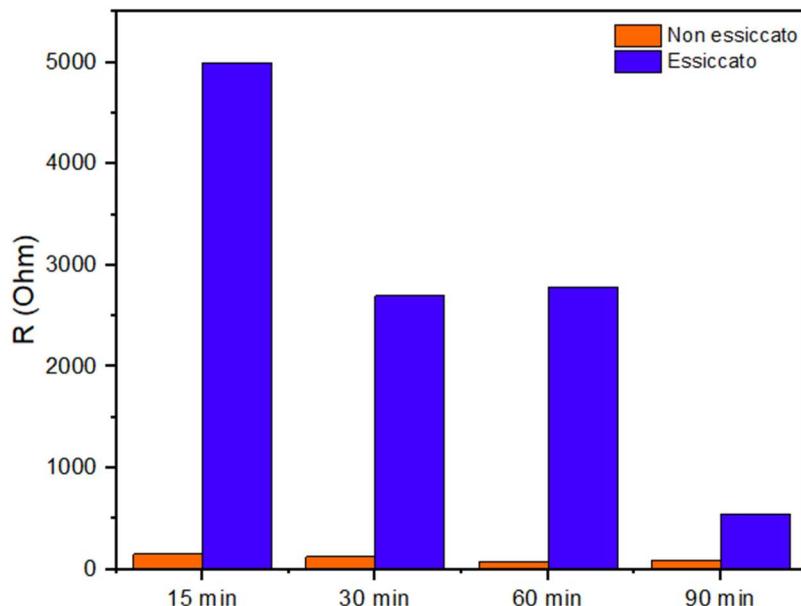


Fig 67: Confronto resistenze iniziali per campioni trattati in 0.5M FeCl₃ essiccati e non essiccati

La stessa analisi è stata condotta sui campioni trattati con PPy, essiccati e non essiccati, indicando sull'asse delle ascisse il tempo di trattamento riferito al pretrattamento in 0.5M FeCl₃, in modo da distinguere i campioni (Fig 68).

Anche in questo caso, l'essiccazione comporta un aumento marcato e generalizzato della resistenza iniziale, sebbene l'entità dell'incremento si riduca progressivamente con l'aumentare del tempo di pretrattamento. Nel campione pretrattato per 15 minuti, l'effetto è particolarmente evidente: la resistenza dopo essiccazione supera i 14.000 Ohm, evidenziando che la conducibilità iniziale era fortemente influenzata dal solvente a causa della formazione di un film di PPy ancora poco sviluppato.

Per pretrattamenti più lunghi, in particolare 60 e 90 minuti, la differenza tra campioni essiccati e non essiccati diminuisce sensibilmente. Questo comportamento indica che una maggiore immersione in FeCl_3 favorisce la crescita di un film di PPy più compatto, caratterizzato da una conducibilità intrinseca più stabile e meno dipendente dalla presenza di acqua residua.

In questo modo, tempi di pretrattamento più prolungati non solo migliorano la qualità strutturale del film, ma conferiscono anche una conducibilità più affidabile e intrinsecamente superiore al materiale ottenuto.

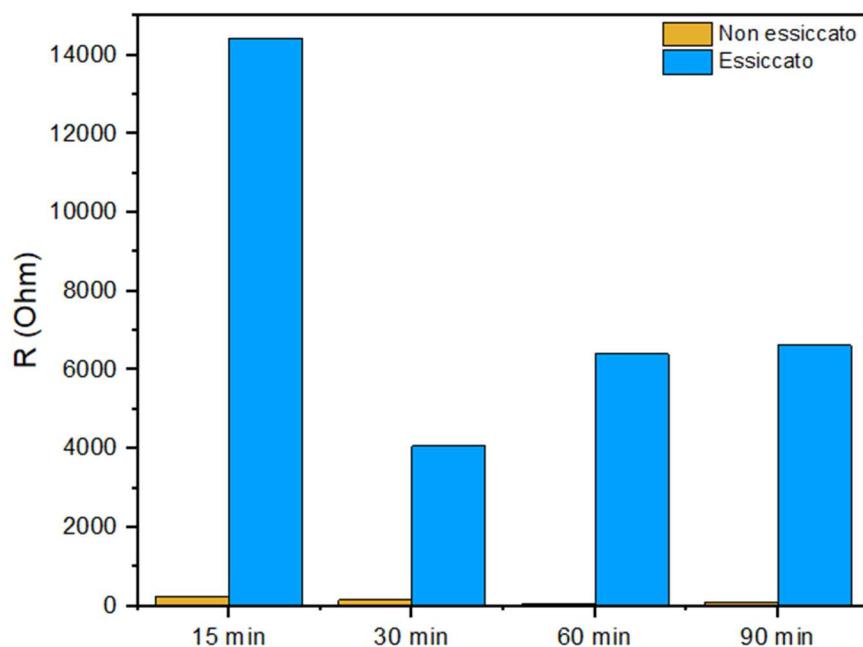


Fig 68: Confronto resistenze iniziali per campioni trattati con PPy essiccati e non essiccati

4.4.6 Test a trazione con caratterizzazione elettrica

In questa sezione, i risultati delle analisi condotte sulla concentrazione e sul tempo di trattamento dei campioni, vengono applicati alla valutazione delle prestazioni di due configurazioni geometriche del sensore, progettate tramite CAD: la geometria a maglia (mesh) stampata con $V = 1 \text{ mm/min}$ e $I = 1.2 \text{ mW/mm}^2$, e quella a striscia piena (strip), realizzata con $V = 1 \text{ mm/min}$ e $I = 1.5 \text{ mW/mm}^2$. Entrambe sono state sottoposte al trattamento ottimale individuato nelle sezioni precedenti, ossia il pretrattamento in 0.5M FeCl_3 per 90 minuti (Fig 69) seguito dalla polimerizzazione in PPy per 90 minuti (Fig 70).

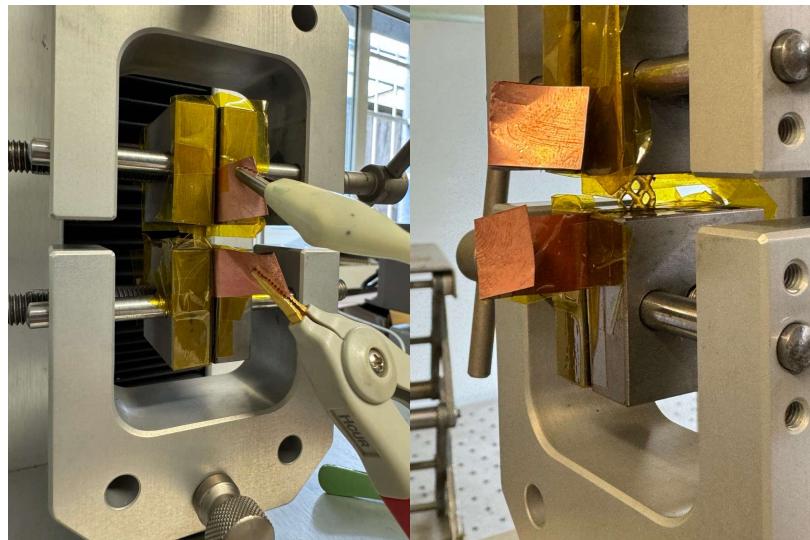


Fig 69: Test a trazione per strip e mesh trattate con 0.5M FeCl_3

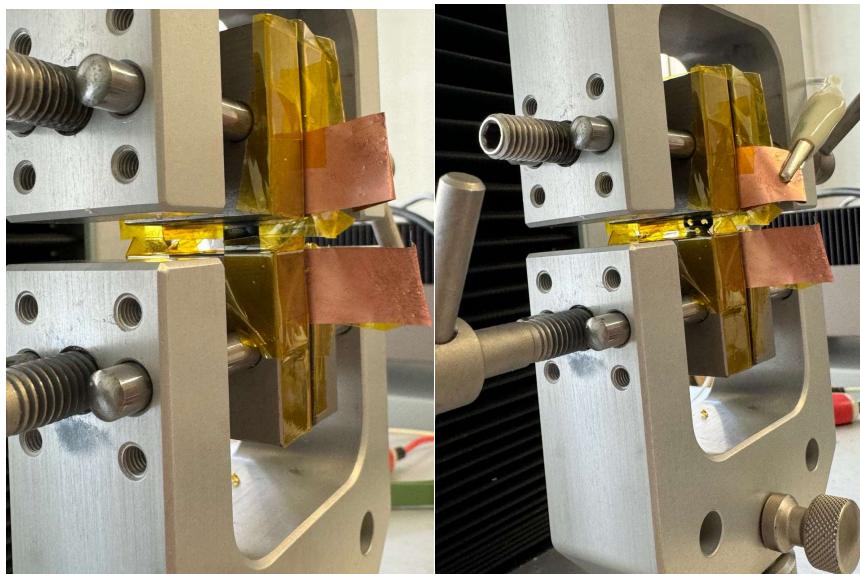


Fig 70: Test a trazione per strip e mesh trattate con PPy

L'obiettivo è duplice: da un lato analizzare l'influenza della geometria — mesh rispetto a strip — sulla risposta meccanica e piezoresistiva del PPy; dall'altro valutare la capacità dei campioni di operare come sensori di stress e di strain in condizioni di trazione.

La seguente analisi mette a confronto le curve meccaniche Stress-Strain delle due configurazioni e la loro sensibilità piezoresistiva, al fine di individuare quale geometria offra il miglior equilibrio tra rigidezza, resistenza e sensibilità per l'applicazione finale.

Il grafico (Fig 71) mette in luce come le due geometrie del sensore presentino comportamenti meccanici profondamente diversi già dopo il solo trattamento in cloruro ferrico. La mesh mostra una risposta estremamente flessibile: la struttura si lascia deformare con facilità e lo sforzo generato rimane basso lungo tutto l'intervallo di deformazione. Questo comportamento deriva naturalmente dalla sua architettura reticolare, in cui le maglie aperte permettono agli elementi di ruotare, espandersi e adattarsi al carico senza significativi incrementi di stress, conferendo un modulo elastico basso e una notevole capacità di deformazione. La strip, al contrario, reagisce in modo completamente diverso: la struttura compatta e continua oppone una resistenza alla trazione, con una pendenza della curva che cresce rapidamente già nelle prime fasi della trazione. La continuità del materiale limita le deformazioni locali, facendo aumentare lo stress rispetto alla mesh per lo stesso strain, con un modulo elastico elevato e una deformazione a rottura più contenuta, a testimonianza della capacità della strip di sopportare carichi elevati entro un intervallo ridotto di deformazione.

Dopo il trattamento con polipirrolo (Fig 72), che ottimizza struttura e condutività dei film polimerici, la stessa analisi mette in luce la conferma di questi comportamenti distinti. La strip continua a comportarsi come una struttura rigida: anche piccoli incrementi di deformazione producono aumenti significativi dello stress, confermando la risposta lineare e concentrata lungo l'asse principale. La mesh, invece, mantiene la sua deformabilità elevata, con una curva che evidenzia come possa sopportare allungamenti importanti mantenendo lo stress contenuto.

Il confronto tra mesh e strip rivela differenze strutturali significative: la strip canalizza il carico lungo il proprio asse, reagendo in modo rigido e lineare, mentre la mesh, flessibile e adattabile, dissipa la deformazione attraverso nodi e segmenti, mantenendo lo stress quasi costante anche a elevate deformazioni. La natura reticolare e deformabile della mesh la rende particolarmente adatta per sensori flessibili e indossabili, in grado di seguire superfici complesse e tradurre le variazioni meccaniche in segnali elettrici in modo efficace, mentre la strip, più rigida, eccelle nella resistenza a carichi elevati ma limita la deformabilità complessiva.

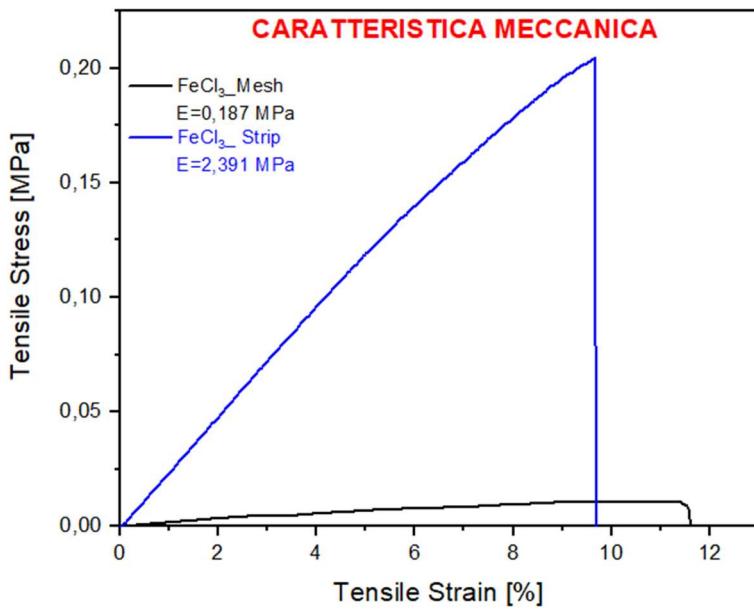


Fig 71: Caratteristica meccanica per strip e mesh trattate con $0.5M$ $FeCl_3$

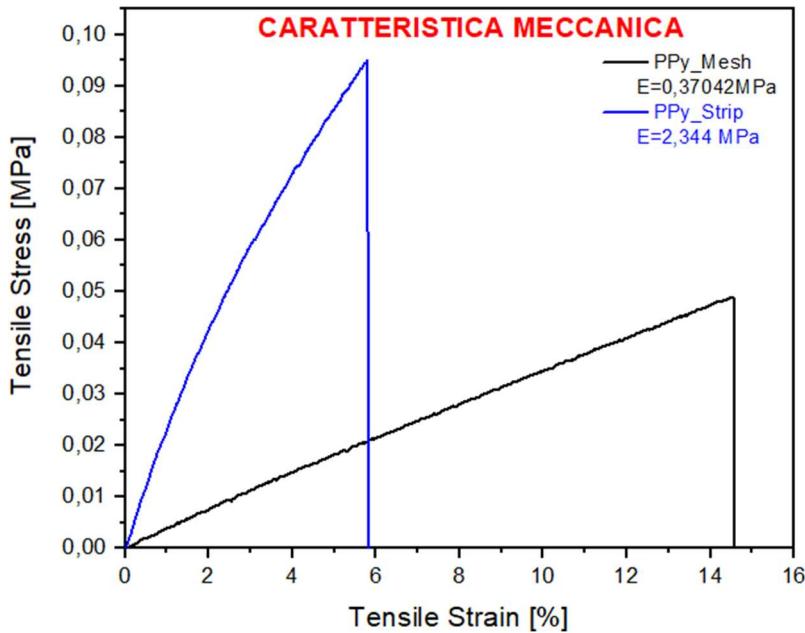


Fig 72: Caratteristica meccanica per strip e mesh trattate con PPy

L'analisi comparativa delle curve piezoresistive mette in luce come la polimerizzazione del PPy e la geometria del sensore influenzino la funzionalità piezoresistiva. Nella fase di pretrattamento con solo cloruro ferrico, le curve (Fig 73) relative alla mesh e alla strip risultano quasi sovrapposte, indicando che in assenza del PPy la risposta elettrica è uniforme e poco influenzata dalla geometria macroscopica del sensore. Con l'integrazione del PPy (Fig 74) però, le differenze diventano evidenti: la strip mostra un aumento marcato della sensibilità, con la curva che si innalza rapidamente e il Gauge Factor molto più alto, perché la struttura continua e rigida trasmette la trazione in variazioni elettriche molto efficienti, massimizzando lo spostamento dei domini conduttori. La mesh, invece,

evidenzia una riduzione della sensibilità, pur mantenendo un ampio intervallo operativo coerente con la sua elevata flessibilità meccanica. In questo caso, la geometria reticolare determina una distribuzione non uniforme del polipirrolo tra i diversi segmenti della struttura, e sotto stress questa variabilità porta a una risposta elettrica più diluita, poiché gran parte della deformazione viene assorbita dalla riorganizzazione delle maglie piuttosto che trasmessa direttamente alla rete conduttriva.

Questi comportamenti mettono in luce un compromesso intrinseco tra geometria e funzionalità piezoresistiva: la strip sfrutta la rigidità per amplificare la risposta alle piccole deformazioni, risultando il sensore più sensibile, mentre la mesh, più deformabile e adattabile, è più indicata per monitorare grandi deformazioni, traducendo variazioni meccaniche estese in segnali elettrici stabili e permettendo di seguire superfici complesse in applicazioni flessibili o indossabili.

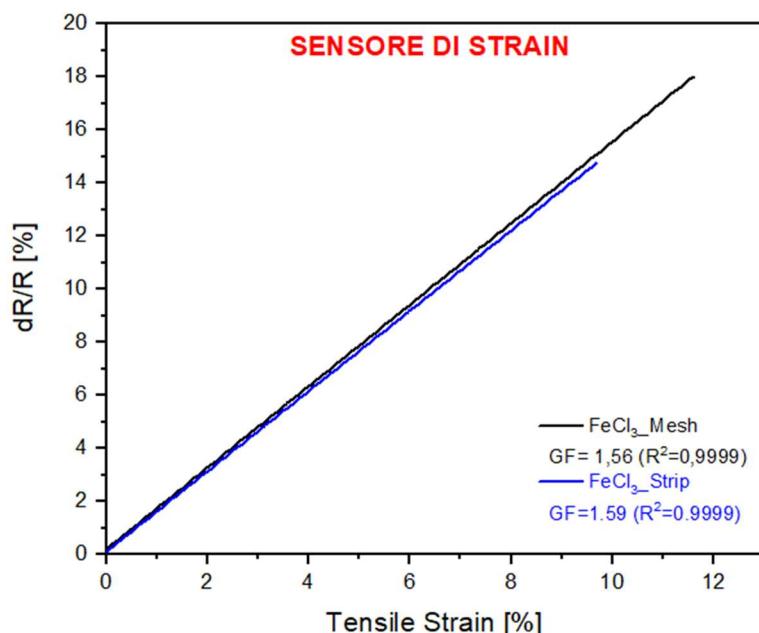


Fig 73: Sensore di stress per strip e mesh trattate con 0.5M FeCl₃

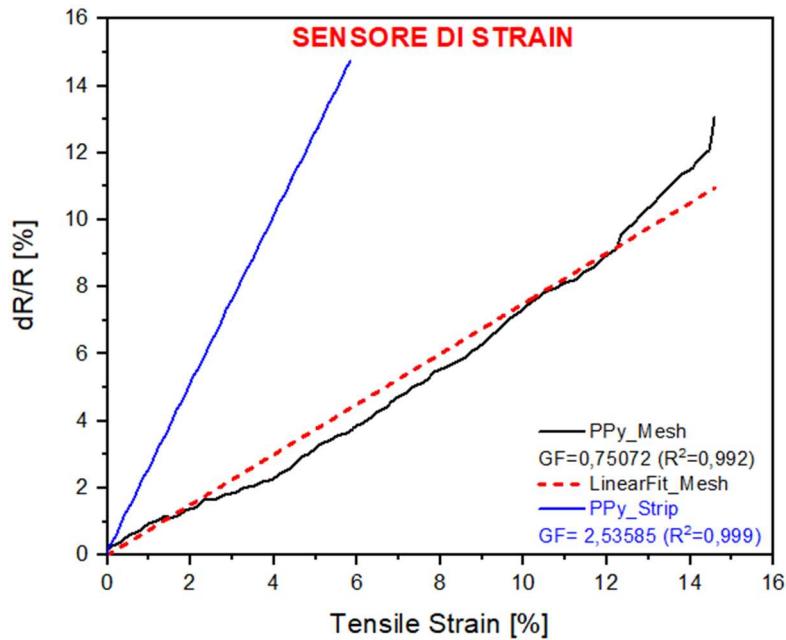


Fig 74: Sensore di stress per strip e mesh trattate con PPy

L’analisi delle curve che descrivono la risposta dei sensori alla forza, evidenzia come la geometria influisca in modo opposto rispetto a quanto osservato nella rilevazione dello strain, determinando la capacità dei sensori di tradurre lo stress applicato in variazioni elettriche. Nella fase di pretrattamento con solo cloruro ferrico (Fig 75), la mesh si comporta con estrema sensibilità: anche una minima forza provoca un aumento immediato e significativo della resistenza, mentre la strip reagisce in modo molto più contenuto e lineare.

Dopo il trattamento finale con polipirrolo (Fig 76), entrambe le configurazioni mostrano una diminuzione della sensibilità, poiché la rete conduttriva più rigida richiede uno sforzo maggiore per essere modificata elettricamente. Nonostante questa riduzione, la mesh continua a evidenziare una risposta più marcata, sfruttando la sua flessibilità per tradurre le sollecitazioni in variazioni elettriche più rilevanti, mentre la strip mantiene un comportamento più limitato, in cui la rigidità intrinseca riduce l’efficacia della trasmissione dello stress alla rete conduttriva.

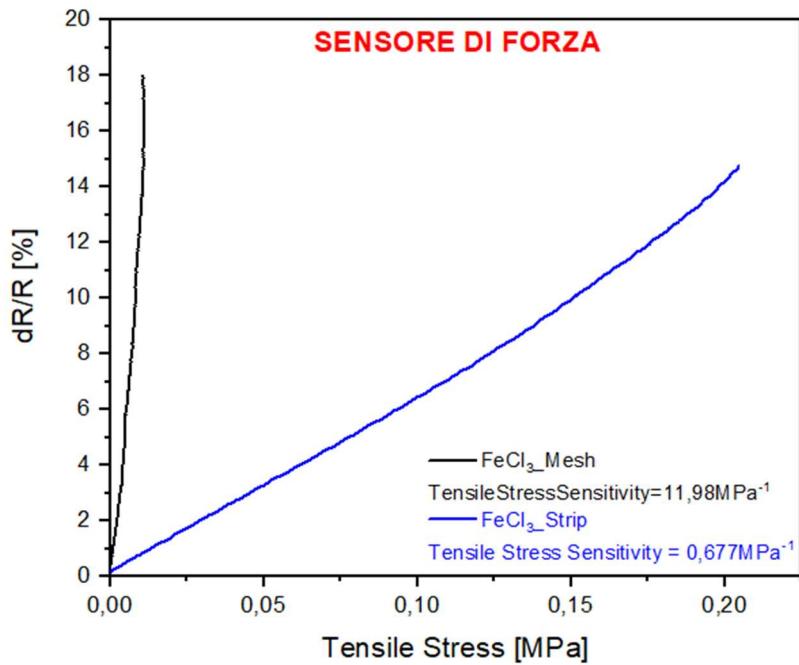


Fig 75: Sensore di forza per strip e mesh trattate con 0.5M FeCl₃

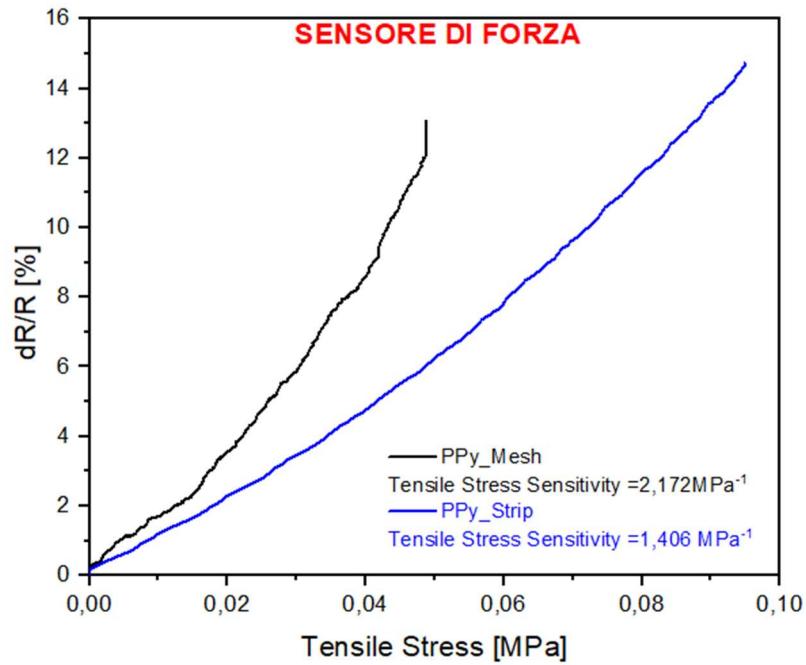


Fig 76: Sensore di forza per strip e mesh trattate con PPy

La mesh si distingue, dunque, per la sua struttura reticolare aperta e flessibile, che le permette di adattarsi facilmente a superfici curve o in movimento, come quelle tipiche dei dispositivi indossabili, senza compromettere l'integrità del film conduttivo. Questa conformazione consente al sensore di seguire deformazioni complesse e di trasformare anche piccoli stress in variazioni elettriche significative.

La combinazione di flessibilità e struttura conduttrice più compatta garantisce una risposta più sensibile e immediata rispetto alla strip, che, essendo più rigida, limita il trasferimento dello stress alla rete conduttrice e risulta meno efficace nella rilevazione di piccoli carichi. In questo modo la mesh riesce a sfruttare al massimo la propria geometria per tradurre la forza in segnali elettrici amplificati, dimostrandosi particolarmente adatta per sensori indossabili e applicazioni in cui sono richiesti sia adattabilità sia alta sensibilità alla forza, rendendo evidente il vantaggio decisivo di questa configurazione rispetto alla strip.

4.5 Applicazione come sensore biometrico

L'obiettivo finale del lavoro di tesi è stato testare in vivo il sensore (mesh) trattato con polipirrolo, al fine di valutarne l'efficacia come dispositivo indossabile per il monitoraggio del movimento umano. Le prove sperimentali hanno evidenziato una risposta piezoresistiva chiara e riproducibile dei materiali in due diverse configurazioni di applicazione.

Nella prima, rappresentata in Fig 77, il sensore è stato posizionato sul dito. Il dispositivo è stato sottoposto a cicli di flessione caratterizzati inizialmente da diverse ampiezze, per testare la risposta a differenti gradi di deformazione meccanica, e successivamente da varie velocità di movimento. In entrambe le condizioni, il sensore ha risposto prontamente, dimostrando un'elevata capacità di tracciamento dinamico e una correlazione diretta tra l'entità della deformazione e l'ampiezza relativa del segnale.

Nella seconda configurazione, illustrata in Fig 78, il sensore è stato applicato sull'avambraccio, in corrispondenza dei gruppi muscolari e tendinei responsabili del movimento delle dita e del palmo. Anche in questo caso, in cui la deformazione è indotta indirettamente dall'attività muscolare variando la velocità di apertura e chiusura della mano, il materiale ha mostrato una risposta piezoresistiva chiara e ripetibile.

L'analisi complessiva della variazione relativa della resistenza nel tempo conferma che il sensore trattato con PPy è in grado di tradurre la sollecitazione meccanica in un segnale elettrico. Questi risultati evidenziano l'idoneità del dispositivo al monitoraggio continuo e dinamico dell'attività corporea, sottolineandone il potenziale per applicazioni future come sensore indossabile per il tracciamento dei movimenti umani.

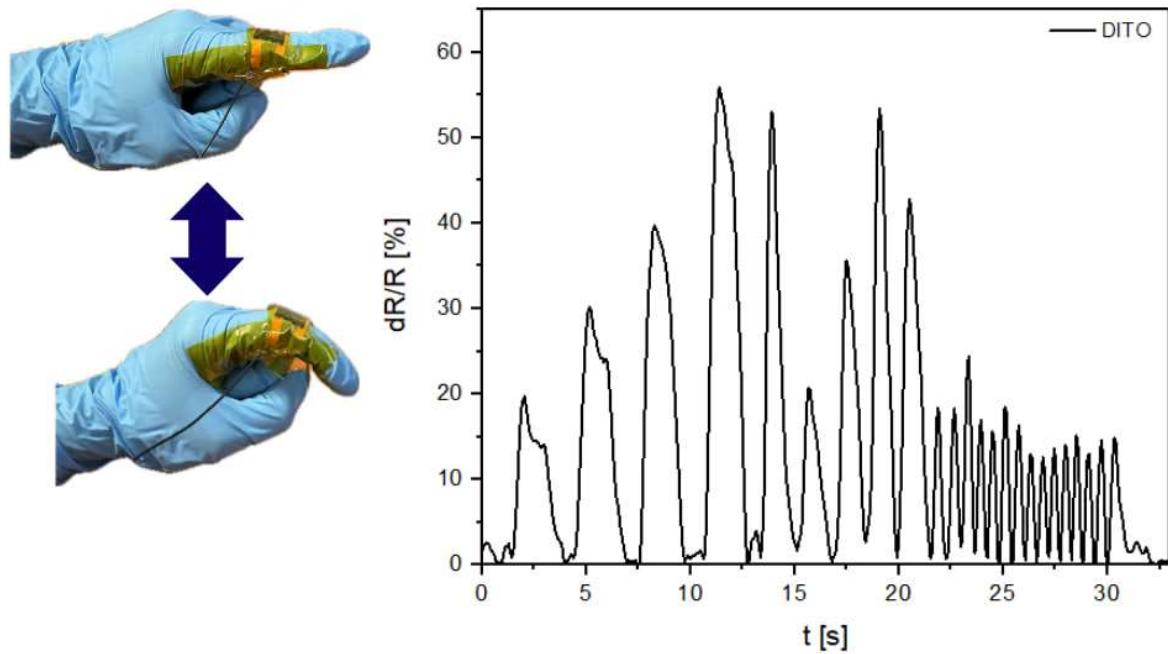


Fig 77: Applicazione del sensore sul dito

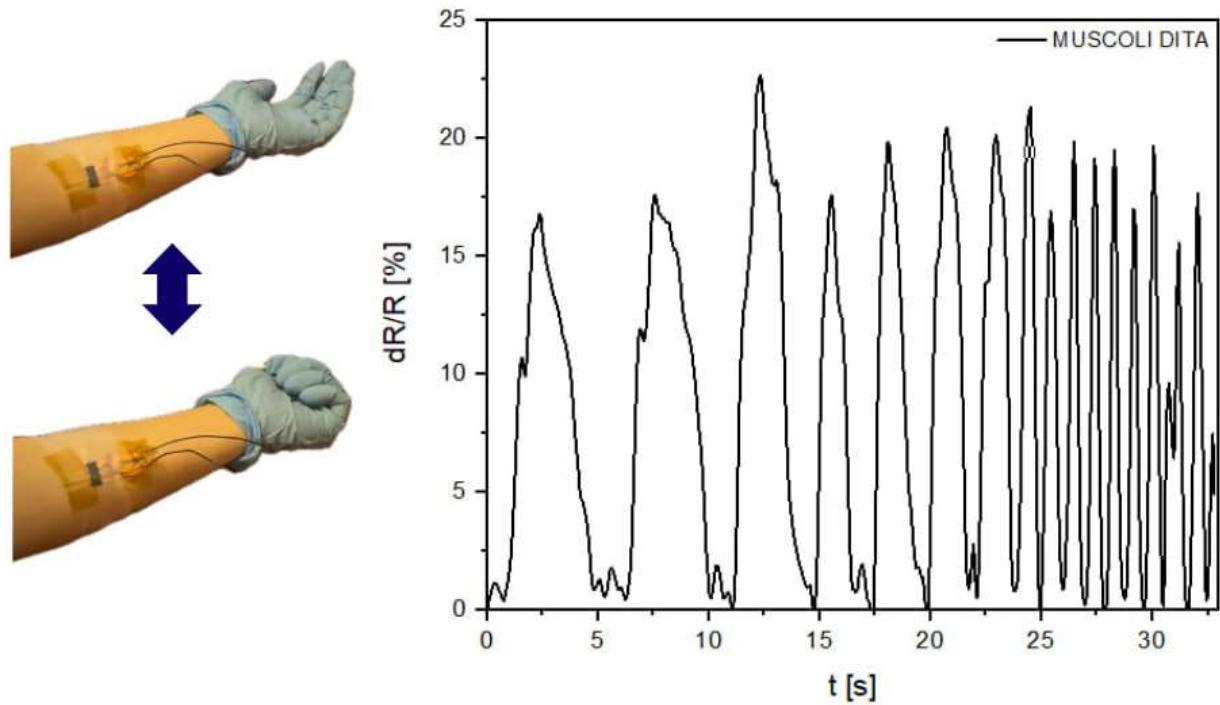


Fig 78: Applicazione del sensore sui muscoli dell'avambraccio

5. CONCLUSIONI

Il presente elaborato di tesi si colloca nel campo della sensoristica flessibile, con l’obiettivo principale di progettare e ottimizzare materiali compositi piezoresistivi, perseguito attraverso la sinergia tra la precisione micrometrica della stampa volumetrica Xolografica e la funzionalizzazione chimica di idrogel mediante polipirrolo, al fine di definire un protocollo che bilanciasse efficacemente stabilità strutturale e sensibilità piezoresistiva.

La fase iniziale del lavoro ha riguardato la messa a punto di un protocollo di stampa per idrogel a base di PEGDA 575. La resina fotopolimerizzabile utilizzata costituisce un sistema complesso composto da: il PEGDA 575, che rappresenta il polimero di base e conferisce integrità strutturale e resistenza meccanica alla matrice; l’acqua bidistillata, impiegata come solvente principale per assicurare l’assenza di contaminanti ionici potenzialmente dannosi per la fotopolimerizzazione e per le successive caratterizzazioni elettriche; il DCPI 2002, fotoiniziatore dual-color progettato appositamente per la stampante Xube e responsabile dell’avvio della polimerizzazione radicalica sotto esposizione UV; il Carbopol, derivato dall’acido acrilico utilizzato come thickening agent per incrementare la viscosità della soluzione e permettere una sospensione uniforme di tutti i componenti; infine, la Trietanolammina, base organica impiegata sia come co-iniziatore nel sistema a radicali liberi, sia come agente neutralizzante per stabilizzare il gel di Carbopol e regolarne il pH. La preparazione della formulazione ha richiesto un protocollo rigoroso che prevede la creazione di tre stock solutions separate, seguita dalla combinazione di 3000 mg della miscela H₂O/CP/TEOA con 2000 mg della miscela PEGDA/DCPI. Per garantire una dispersione perfettamente omogenea e ottenere la trasparenza necessaria alla stampa volumetrica, sono stati impiegati strumenti di alta precisione: una pompa a siringa per consentire l’aggiunta controllata del monomero e del fotoiniziatore, un mixer ad alta velocità, utilizzato secondo un protocollo ottimizzato di omogeneizzazione di un minuto a velocità 5 seguito da un minuto a velocità 6, e infine una sequenza di centrifugazione e defoaming con cicli a 2000 rpm e successivamente a 2200 rpm, fondamentali per eliminare l’aria introdotta durante il miscelamento e ottenere così un mezzo otticamente omogeneo, trasparente e privo di difetti, pienamente idoneo alla stampa Xolografica.

Il principio centrale della fabbricazione additiva volumetrica consiste nella definizione della cosiddetta “finestra di stampa”, ovvero l’intervallo operativo che consente di ottenere manufatti con elevata fedeltà geometrica. Quest’ultimo viene determinato attraverso una calibrazione accurata che mette in relazione due parametri chiave: l’intensità della luce UV (I) e la velocità di avanzamento della cuvetta (v), poiché la polimerizzazione si attiva solo quando la densità di energia fornita supera la soglia caratteristica della resina. Lo studio di questa interazione ha permesso di distinguere tre regioni operative ben definite: la prima è la zona di UV Curing, in cui un’elevata intensità luminosa combinata con una bassa velocità provoca una polimerizzazione non selettiva, dominata dalla singola lunghezza d’onda UV, che porta alla formazione di oggetti deformati e poco regolari. All’estremo opposto emerge la zona di No Solidification, in cui la quantità di energia risulta insufficiente, a causa di velocità troppo elevate o di una potenza UV ridotta, impedendo la formazione del reticolo polimerico. Fra questi due limiti si colloca la regione Xohography, che rappresenta la condizione ideale di funzionamento: in questo intervallo, l’equilibrio tra una velocità relativamente sostenuta e un’intensità UV moderata consente una solidificazione selettiva e controllata, attivata esclusivamente dall’intersezione ortogonale dei due fasci luminosi.

Infine, l'ottimizzazione dell'intero processo ha permesso di ottenere una miscela stampabile che, una volta esposta alle radiazioni luminose, è risultata capace di replicare con grande fedeltà geometrie tridimensionali altamente complesse, incluse strutture come Ball in Cage e Gyroid.

La seconda fase del lavoro ha riguardato la funzionalizzazione chimica dei campioni, ottenuta attraverso un trattamento sequenziale che prevede in primo luogo l'immersione degli idrogel in soluzioni di cloruro ferrico (FeCl_3) a diverse molarità e tempi di immersione diversi e, successivamente, l'esposizione al monomero di pirrolo (Py). Questa procedura in due step è stata progettata per indurre la formazione di polipirrolo (PPy) sulla superficie della matrice polimerica, così da conferire al materiale una conducibilità elettrica stabile. L'analisi delle diverse concentrazioni di FeCl_3 ha messo in evidenza l'equilibrio tra prestazioni elettriche e integrità strutturale: l'aumento della molarità, infatti, favoriva una migliore sensibilità elettrica e quindi un miglioramento della conducibilità intrinseca, ma allo stesso tempo portava ad una riduzione meccanica. La soluzione 0.5M si è dimostrata la più efficace nel promuovere l'attivazione ossidativa necessaria alla polimerizzazione del pirrolo, pur rappresentando anche la condizione più critica dal punto di vista meccanico. Il successivo trattamento con Py ha però permesso di mitigare in parte questo comportamento: il monomero, grazie all'azione ossidante residua del FeCl_3 , ha generato un film uniforme di PPy che ha progressivamente irrigidito la struttura dell'idrogel. Questo rivestimento conduttivo non solo ha aumentato la stabilità meccanica e migliorato la durabilità nel tempo, ma ha anche conferito ai campioni una marcata risposta piezoresistiva, con variazioni relative di resistenza superiori al 95%, ottenendo così materiali funzionalizzati capaci di coniugare flessibilità e sensibilità elettrica.

Su questi campioni sono state condotte delle caratterizzazioni chimico-fisiche dei materiali mediante le analisi FT-IR, TGA, DSC e SEM. Le analisi FT-IR hanno evidenziato che il pretrattamento con cloruro ferrico modifica chimicamente la matrice polimerica, formando complessi tra gli ioni metallici e i gruppi ossidrilici e carbonilici del PEGDA. Tali interazioni si riflettono in un incremento dell'assorbanza nelle regioni associate ai legami a idrogeno, che risulta progressivamente più marcato al crescere della durata del trattamento. Successivamente, gli spettri ottenuti sui campioni sottoposti alla polimerizzazione del polipirrolo hanno confermato l'avvenuta ossidazione del monomero, mostrando bande caratteristiche del PPy e indicando, per i tempi di pretrattamento più lunghi, la formazione di una rete polimerica più ordinata. L'analisi termogravimetrica ha inoltre mostrato come la presenza di ioni Fe^{3+} riduca la stabilità termica del PEGDA: l'effetto catalitico del ferro anticipa l'inizio della degradazione, che nei campioni trattati si manifesta attraverso un comportamento bimodale. Nei campioni finali con PPy, la curva DTG ha mostrato chiaramente una decomposizione a stadi multipli, con un picco distintivo alle alte temperature attribuibile al polimero conduttivo, e un residuo finale prossimo allo zero. Parallelamente, la caratterizzazione mediante DSC ha rivelato che l'introduzione del FeCl_3 comporta un leggero aumento della temperatura di transizione vetrosa (Tg), tranne per l'anomalia riscontrata nel campione trattato 15minuti. Nei campioni successivamente funzionalizzati con PPy, la DSC ha mostrato chiaramente la Tg del PEGDA, leggermente aumentata rispetto al materiale di partenza, senza mostrare ulteriori reazioni termiche nel range termico osservato. Il Microscopio Elettronico a Scansione ha rivelato che la crescita del PPy sulla matrice di ferro è proporzionale al tempo di pretrattamento, passando da una morfologia aghiforme sparsa (15 minuti) a una struttura più densa e complessa (90 minuti). Nonostante l'incremento di materiale, si è

riscontrata una carenza critica di uniformità, con aree scoperte che richiedono una migliore calibrazione del processo di deposizione.

La terza e ultima fase del lavoro ha mostrato come le prestazioni del sensore e la sua potenziale applicazione dipendano strettamente dal design geometrico, reso completamente personalizzabile grazie alla precisione della stampa volumetrica Xolografica. Le due configurazioni CAD selezionate, la strip piena e la mesh reticolare, sono state realizzate applicando le condizioni di trattamento ottimizzate —0.5 M FeCl₃ per 90 minuti, seguiti da 90 minuti di polimerizzazione in PPy— così da valutare il comportamento dei campioni in condizioni chimico-meccaniche ideali. Le prove di trazione hanno evidenziato una distinzione funzionale netta tra le due architetture: le strip piene, più rigide e caratterizzate da una risposta meccanica sostanzialmente lineare, hanno dimostrato una superiore capacità nel supportare maggiori carichi., ma con una sensibilità elettrica bassa. Al contrario, le geometrie reticolari a mesh, grazie alla loro elevata flessibilità e alla capacità di ridistribuire e amplificare gli sforzi locali, hanno manifestato una sensibilità piezoresistiva significativamente maggiore in regime di bassi carichi.

La validità di questa seconda configurazione è stata ulteriormente confermata dai test come sensore biometrico: la mesh ha registrato in modo netto, riproducibile e privo di artefatti sia la flessione del dito sia la contrazione muscolare delle dita sull'avambraccio. Nel complesso, tali risultati non solo consolidano il valore del composito idrogel/PPy come piattaforma sensoriale indossabile affidabile, ma ne delineano anche il potenziale come tecnologia versatile per applicazioni nel monitoraggio fisiologico e nella robotica morbida.

Il lavoro ha sviluppato un protocollo completo per la fabbricazione di sensori piezoresistivi flessibili, evidenziando al contempo alcuni limiti strutturali che rappresentano le principali sfide per il futuro sviluppo di questi dispositivi. La preparazione della resina richiede particolare attenzione: deve avere una viscosità adeguata, essere completamente trasparente e priva di difetti ottici, poiché anche piccole imperfezioni possono compromettere la qualità della stampa e la fedeltà delle geometrie complesse. Inoltre, l'esposizione alla luce va attentamente controllata, considerando la sensibilità del fotoiniziatore e l'impatto diretto sulla polimerizzazione e sulla precisione volumetrica dei manufatti. Un'altra criticità risiede nel compromesso chimico-strutturale: il trattamento ossidativo con cloruro ferrico, indispensabile per la polimerizzazione del polipirrolo, comporta una riduzione della resistenza meccanica del composito finale, rappresentando una delle sfide chiave da affrontare per ottimizzare le prestazioni dei sensori flessibili nelle applicazioni pratiche.

Le prospettive future della ricerca si potrebbero concentrare sulla riprogettazione della matrice polimerica e sull'ottimizzazione del processo di funzionalizzazione. Una prima strategia prevederebbe la sostituzione del PEGDA con un materiale che offra maggiore flessibilità intrinseca e una superiore capacità di swelling. Questo approccio consentirebbe di ottenere una matrice più adattabile che, rigonfiandosi maggiormente, potrebbe migliorare la diffusione dell'ossidante e favorire una polimerizzazione più uniforme del polipirrolo. Una seconda prospettiva riguarda la modulazione della concentrazione del PEGDA: al posto del 40%, si potrebbe aumentare significativamente fino al 60% o oltre. L'incremento della densità del network renderebbe la matrice più rigida e compatta, limitando la penetrazione del cloruro ferrico principalmente alla superficie del bulk e favorendo una polimerizzazione interfacciale del polipirrolo più controllata, preservando al contempo l'integrità meccanica del sensore.

Un possibile sviluppo futuro del lavoro potrebbe concentrarsi sul miglioramento della fase di innescò della polimerizzazione nella stampa Xolografica, che si è rivelata fondamentale per velocità e precisione degli idrogel. Ad esempio, variando quantità e tipologie di co-iniziatore si potrebbe rendere la resina più reattiva, accelerando la propagazione dei radicali, riducendo i tempi di esposizione e aumentando la velocità di stampa senza perdere dettagli. Un'altra strada promettente è l'uso di fotoiniziatori alternativi compatibili con la tecnica Xolografica, come il DCPI 5004, che è molto più reattivo del DCPI 2002 e, essendo solubile in acqua come quest'ultimo, si presta perfettamente al processo. Combinando co-iniziatori più efficaci e fotoiniziatori più reattivi, sarebbe possibile ottenere resine più performanti, capaci di stampare più velocemente mantenendo alta la risoluzione e la fedeltà geometrica, aprendo nuove possibilità per la realizzazione di sensori soft sempre più precisi e affidabili.

Complessivamente, questa tesi ha stabilito un quadro completo per la progettazione e la fabbricazione di sensori piezoresistivi flessibili basati su PPy e stampa volumetrica Xolografica, fornendo protocolli ottimizzati e un'analisi dettagliata delle relazioni tra chimica, geometria e comportamento funzionale. I risultati offrono una solida base per la realizzazione di dispositivi wearable ad alte prestazioni, aprendo la strada a ulteriori sviluppi nella sensoristica, con potenziali applicazioni in interfacce uomo-macchina e sistemi di monitoraggio della salute.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Peppas, N. A.; Bures, P.; Leobandung, W.; Ichikawa, H. Hydrogels in Pharmaceutical Formulations. *Eur J Pharm Biopharm* **2000**, *50* (1), 27–46. [https://doi.org/10.1016/s0939-6411\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/s0939-6411(00)00090-4).
- (2) Buwalda, S. J.; Boere, K. W. M.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; Vermonden, T.; Hennink, W. E. Hydrogels in a Historical Perspective: From Simple Networks to Smart Materials. *J Control Release* **2014**, *190*, 254–273. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.03.052>.
- (3) Hoffman, A. S. Hydrogels for Biomedical Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2012**, *64*, 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.010>.
- (4) (PDF) Polymer Hydrogels: A Review. *ResearchGate* **2025**.
- (5) Oyen, M. L. Mechanical Characterisation of Hydrogel Materials. *International Materials Reviews* **2014**, *59* (1), 44–59. <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000022>.
- (6) Ho, T.-C.; Chang, C.-C.; Chan, H.-P.; Chung, T.-W.; Shu, C.-W.; Chuang, K.-P.; Duh, T.-H.; Yang, M.-H.; Tyan, Y.-C. Hydrogels: Properties and Applications in Biomedicine. *Molecules* **2022**, *27* (9), 2902. <https://doi.org/10.3390/molecules27092902>.
- (7) Ullah, F.; Othman, M. B. H.; Javed, F.; Ahmad, Z.; Md Akil, H. Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2015**, *57*, 414–433. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.053>.
- (8) *Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications*. <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/11/2702> (accessed 2025-10-28).
- (9) Revete, A.; Aparicio, A.; Cisterna, B. A.; Revete, J.; Luis, L.; Ibarra, E.; Segura González, E. A.; Molino, J.; Reginensi, D. Advancements in the Use of Hydrogels for Regenerative Medicine: Properties and Biomedical Applications. *International Journal of Biomaterials* **2022**, *2022* (1), 3606765. <https://doi.org/10.1155/2022/3606765>.
- (10) *A Review on the Design and Hydration Properties of Natural Polymer-Based Hydrogels*. <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/5/1095> (accessed 2025-10-28).
- (11) (PDF) Immobilization of Yeast on Polymeric Supports. *ResearchGate* **2025**.
- (12) Weber, L. M.; Hayda, K. N.; Anseth, K. S. Cell–Matrix Interactions Improve β-Cell Survival and Insulin Secretion in Three-Dimensional Culture. *Tissue Eng Part A* **2008**, *14* (12), 1959–1968. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2007.0238>.
- (13) Tibbitt, M. W.; Anseth, K. S. Hydrogels as Extracellular Matrix Mimics for 3D Cell Culture. *Biotechnol Bioeng* **2009**, *103* (4), 655–663. <https://doi.org/10.1002/bit.22361>.
- (14) Maitra, J.; Shukla, V. K. Cross-Linking in Hydrogels - A Review. *American Journal of Polymer Science* **2014**, *4* (2), 25–31.

- (15) Bruchet, M.; Melman, A. Fabrication of Patterned Calcium Cross-Linked Alginate Hydrogel Films and Coatings through Reductive Cation Exchange. *Carbohydr Polym* **2015**, *131*, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.021>.
- (16) Yokoyama, F.; Masada, I.; Shimamura, K.; Ikawa, T.; Monobe, K. Morphology and Structure of Highly Elastic Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogel Prepared by Repeated Freezing-and-Melting. *Colloid & Polymer Sci* **1986**, *264* (7), 595–601. <https://doi.org/10.1007/BF01412597>.
- (17) Hennink, W. E.; van Nostrum, C. F. Novel Crosslinking Methods to Design Hydrogels. *Adv Drug Deliv Rev* **2002**, *54* (1), 13–36. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(01\)00240-x](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(01)00240-x).
- (18) Hu, W.; Wang, Z.; Xiao, Y.; Zhang, S.; Wang, J. Advances in Crosslinking Strategies of Biomedical Hydrogels. *Biomater. Sci.* **2019**, *7* (3), 843–855. <https://doi.org/10.1039/C8BM01246F>.
- (19) Zu, Y.; Zhang, Y.; Zhao, X.; Shan, C.; Zu, S.; Wang, K.; Li, Y.; Ge, Y. Preparation and Characterization of Chitosan-Polyvinyl Alcohol Blend Hydrogels for the Controlled Release of Nano-Insulin. *Int J Biol Macromol* **2012**, *50* (1), 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.10.006>.
- (20) Akhtar, M. F.; Hanif, M.; Ranjha, N. M. Methods of Synthesis of Hydrogels ... A Review. *Saudi Pharm J* **2016**, *24* (5), 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.jsp.2015.03.022>.
- (21) Lee, F.; Bae, K. H.; Kurisawa, M. Injectable Hydrogel Systems Crosslinked by Horseradish Peroxidase. *Biomed Mater* **2015**, *11* (1), 014101. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/11/1/014101>.
- (22) (PDF) *Hydrogel: Classification, Properties, Preparation and Technical Features*. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/316075989_Hydrogel_Classification_Properties_Preparation_and_Technical_Features (accessed 2025-10-28).
- (23) Thang, N. H.; Chien, T. B.; Cuong, D. X. Polymer-Based Hydrogels Applied in Drug Delivery: An Overview. *Gels* **2023**, *9* (7), 523. <https://doi.org/10.3390/gels9070523>.
- (24) *Hydrogels Classification According to the Physical or Chemical Interactions and as Stimuli-Sensitive Materials*. <https://www.mdpi.com/2310-2861/7/4/182> (accessed 2025-10-28).
- (25) Malpure, P. A Review On- Hydrogel. *American Journal of PharmTech Research*. <https://doi.org/10.46624/AJPTR.2018.V8.I3.005>.
- (26) Falamarzian, M.; Varshosaz, J. The Effect of Structural Changes on Swelling Kinetics of Polybasic/Hydrophobic pH-Sensitive Hydrogels. *Drug Dev Ind Pharm* **1998**, *24* (7), 667–669. <https://doi.org/10.3109/03639049809082369>.

- (27) Ron, E. S.; Bromberg, L. E. Temperature-Responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery. *Adv Drug Deliv Rev* **1998**, *31* (3), 197–221. [https://doi.org/10.1016/s0169-409x\(97\)00121-x](https://doi.org/10.1016/s0169-409x(97)00121-x).
- (28) *Photoinduced phase transition of gels | Macromolecules*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma00207a046> (accessed 2025-10-29).
- (29) Casolaro, M.; Barbucci, R. An Insulin-Releasing System Responsive to Glucose: Thermodynamic Evaluation of Permeability Properties. *Int J Artif Organs* **1991**, *14* (11), 732–738.
- (30) Liu, X.; Wei, Y.; Qiu, Y. Advanced Flexible Skin-Like Pressure and Strain Sensors for Human Health Monitoring. *Micromachines* **2021**, *12* (6), 695. <https://doi.org/10.3390/mi12060695>.
- (31) Zhang, Q.; Liu, L.; Pan, C.; Li, D. Review of Recent Achievements in Self-Healing Conductive Materials and Their Applications. *J Mater Sci* **2018**, *53* (1), 27–46. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1388-8>.
- (32) Fan, Z.; Ji, D.; Kim, J. Recent Progress in Mechanically Robust and Conductive-Hydrogel-Based Sensors. *Advanced Intelligent Systems* **2023**, *5* (10), 2300194. <https://doi.org/10.1002/aisy.202300194>.
- (33) Xu, J.; Tsai, Y.-L.; Hsu, S. Design Strategies of Conductive Hydrogel for Biomedical Applications. *Molecules* **2020**, *25* (22), 5296. <https://doi.org/10.3390/molecules25225296>.
- (34) Zhao, X.; Li, P.; Guo, B.; Ma, P. X. Antibacterial and Conductive Injectable Hydrogels Based on Quaternized Chitosan-Graft-Polyaniline/Oxidized Dextran for Tissue Engineering. *Acta Biomaterialia* **2015**, *26*, 236–248. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.08.006>.
- (35) Qu, J.; Zhao, X.; Liang, Y.; Xu, Y.; Ma, P. X.; Guo, B. Degradable Conductive Injectable Hydrogels as Novel Antibacterial, Anti-Oxidant Wound Dressings for Wound Healing. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *362*, 548–560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.028>.
- (36) Dispenza, C.; Presti, C. L.; Belfiore, C.; Spadaro, G.; Piazza, S. Electrically Conductive Hydrogel Composites Made of Polyaniline Nanoparticles and Poly(*N*-Vinyl-2-Pyrrolidone). *Polymer* **2006**, *47* (4), 961–971. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.071>.
- (37) Xu, T.; Chu, M.; Wu, Y.; Liu, J.; Chi, B.; Xu, H.; Wan, M.; Mao, C. Safer Cables Based on Advanced Materials with a Self-Healing Technique That Can Be Directly Powered off and Restored Easily at Any Time. *New J. Chem.* **2018**, *42* (7), 4803–4806. <https://doi.org/10.1039/C7NJ04811D>.
- (38) Yang, S.; Jang, L.; Kim, S.; Yang, J.; Yang, K.; Cho, S.-W.; Lee, J. Y. Polypyrrole/Alginate Hybrid Hydrogels: Electrically Conductive and Soft Biomaterials for Human Mesenchymal

- Stem Cell Culture and Potential Neural Tissue Engineering Applications. *Macromol Biosci* **2016**, *16* (11), 1653–1661. <https://doi.org/10.1002/mabi.201600148>.
- (39) Wu, Y.; Chen, Y. X.; Yan, J.; Yang, S.; Dong, P.; Soman, P. Fabrication of Conductive Polyaniline Hydrogel Using Porogen Leaching and Projection Microstereolithography. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3* (26), 5352–5360. <https://doi.org/10.1039/C5TB00629E>.
- (40) *Incorporation of Conductive Materials into Hydrogels for Tissue Engineering Applications.* <https://www.mdpi.com/2073-4360/10/10/1078> (accessed 2025-10-29).
- (41) Hardy, J. G.; Cornelison, R. C.; Sukhavasi, R. C.; Saballos, R. J.; Vu, P.; Kaplan, D. L.; Schmidt, C. E. Electroactive Tissue Scaffolds with Aligned Pores as Instructive Platforms for Biomimetic Tissue Engineering. *Bioengineering* **2015**, *2* (1), 15–34. <https://doi.org/10.3390/bioengineering2010015>.
- (42) Yang, J.; Choe, G.; Yang, S.; Jo, H.; Lee, J. Y. Polypyrrole-Incorporated Conductive Hyaluronic Acid Hydrogels. *Biomaterials Research* **2016**, *20* (1), 31. <https://doi.org/10.1186/s40824-016-0078-y>.
- (43) Sayyar, S.; Murray, E.; Thompson, B. C.; Chung, J.; Officer, D. L.; Gambhir, S.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G. Processable Conducting Graphene/Chitosan Hydrogels for Tissue Engineering. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *3* (3), 481–490. <https://doi.org/10.1039/C4TB01636J>.
- (44) Sayyar, S.; Gambhir, S.; Chung, J.; Officer, D. L.; Wallace, G. G. 3D Printable Conducting Hydrogels Containing Chemically Converted Graphene. *Nanoscale* **2017**, *9* (5), 2038–2050. <https://doi.org/10.1039/C6NR07516A>.
- (45) Lee, S.-J.; Zhu, W.; Nowicki, M.; Lee, G.; Heo, D. N.; Kim, J.; Zuo, Y. Y.; Zhang, L. G. 3D Printing Nano Conductive Multi-Walled Carbon Nanotube Scaffolds for Nerve Regeneration. *J. Neural Eng.* **2018**, *15* (1), 016018. <https://doi.org/10.1088/1741-2552/aa95a5>.
- (46) Ray, P. C.; Yu, H.; Fu, P. P. Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs. *J Environ Sci Health C Environ Carcinog Ecotoxicol Rev* **2009**, *27* (1), 1–35. <https://doi.org/10.1080/10590500802708267>.
- (47) Jia, Z.; Zeng, Y.; Tang, P.; Gan, D.; Xing, W.; Hou, Y.; Wang, K.; Xie, C.; Lu, X. Conductive, Tough, Transparent, and Self-Healing Hydrogels Based on Catechol–Metal Ion Dual Self-Catalysis. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (15), 5625–5632. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01498>.
- (48) Zhu, M.; He, T.; Lee, C. Technologies toward next Generation Human Machine Interfaces: From Machine Learning Enhanced Tactile Sensing to Neuromorphic Sensory Systems. *Appl. Phys. Rev.* **2020**, *7* (3), 031305. <https://doi.org/10.1063/5.0016485>.

- (49) Mehrotra, P. Biosensors and Their Applications – A Review. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research* **2016**, *6* (2), 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2015.12.002>.
- (50) Thévenot, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S. Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions and Classification*. *Analytical Letters* **2001**, *34* (5), 635–659. <https://doi.org/10.1081/AL-100103209>.
- (51) Castillo-Henríquez, L.; Brenes-Acuña, M.; Castro-Rojas, A.; Cordero-Salmerón, R.; Lopretti-Correa, M.; Vega-Baudrit, J. R. Biosensors for the Detection of Bacterial and Viral Clinical Pathogens. *Sensors (Basel)* **2020**, *20* (23), 6926. <https://doi.org/10.3390/s20236926>.
- (52) Kim, J.; Campbell, A. S.; de Ávila, B. E.-F.; Wang, J. Wearable Biosensors for Healthcare Monitoring. *Nat Biotechnol* **2019**, *37* (4), 389–406. <https://doi.org/10.1038/s41587-019-0045-y>.
- (53) Kalkal, A.; Kumar, S.; Kumar, P.; Pradhan, R.; Willander, M.; Packirisamy, G.; Kumar, S.; Malhotra, B. D. Recent Advances in 3D Printing Technologies for Wearable (Bio)Sensors. *Additive Manufacturing* **2021**, *46*, 102088. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102088>.
- (54) Ying, B.; Liu, X. Skin-like Hydrogel Devices for Wearable Sensing, Soft Robotics and Beyond. *iScience* **2021**, *24* (11), 103174. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103174>.
- (55) LU, C.; CHEN, X.; ZHANG, X. Highly Sensitive Artificial Skin Perception Enabled by a Bio-Inspired Interface. *ACS Sensors* **2023**, *8* (4), 1624–1629. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c02743>.
- (56) Wang, C.; Dong, L.; Peng, D.; Pan, C. Tactile Sensors for Advanced Intelligent Systems. *Advanced Intelligent Systems* **2019**, *1* (8), 1900090. <https://doi.org/10.1002/aisy.201900090>.
- (57) Touch Locating and Stretch Sensing Studies of Conductive Hydrogels with Applications to Soft Robots. <https://www.mdpi.com/1424-8220/18/2/569> (accessed 2025-11-19).
- (58) Subad, R. A. S. I.; Cross, L.; Park, K. Soft Robotic Hands and Tactile Sensors for Underwater Robotics. *Applied Mechanics* **2021**, *2*, 356–382. <https://doi.org/10.3390/applmech2020021>.
- (59) Zhou, X.; Lee, P. S. Three-Dimensional Printing of Tactile Sensors for Soft Robotics. *MRS Bulletin* **2021**, *46* (4), 330–336. <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00079-3>.
- (60) Robotic Hands with Intrinsic Tactile Sensing via 3D Printed Soft Pressure Sensors - Ntagios - 2020 - Advanced Intelligent Systems - Wiley Online Library. <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aisy.201900080> (accessed 2025-11-19).
- (61) Fantino, E.; Roppolo, I.; Zhang, D.; Xiao, J.; Chiappone, A.; Castellino, M.; Guo, Q.; Pirri, C. F.; Yang, J. 3D Printing/Interfacial Polymerization Coupling for the Fabrication of

- Conductive Hydrogel. *Macro Materials & Eng* **2018**, *303* (4), 1700356.
<https://doi.org/10.1002/mame.201700356>.
- (62) Hakim Khalili, M.; Zhang, R.; Wilson, S.; Goel, S.; Impey, S. A.; Aria, A. I. Additive Manufacturing and Physicomechanical Characteristics of PEGDA Hydrogels: Recent Advances and Perspective for Tissue Engineering. *Polymers* **2023**, *15* (10), 2341.
<https://doi.org/10.3390/polym15102341>.
- (63) Kang, G.; Cao, Y.; Zhao, H.; Yuan, Q. Preparation and Characterization of Crosslinked Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate Membranes with Excellent Antifouling and Solvent-Resistant Properties. *Journal of Membrane Science* **2008**, *318* (1), 227–232.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.045>.
- (64) (PDF) Functional PEG Macromers for Biomedical Applications. *ResearchGate* **2025**.
- (65) Falletta, E.; Pina, C. D. Polipirrolo: un polimero conduttore. **2009**.
- (66) Kaur, G.; Adhikari, R.; Cass, P.; Bown, M.; Gunatillake, P. Electrically Conductive Polymers and Composites for Biomedical Applications. **2015**. <https://doi.org/10.1039/C5RA01851J>.
- (67) Rosso, S.; Uriati, F.; Grigolato, L.; Meneghello, R.; Concheri, G.; Savio, G. An Optimization Workflow in Design for Additive Manufacturing. *Applied Sciences* **2021**, *11* (6), 2572.
<https://doi.org/10.3390/app11062572>.
- (68) Ngo, T. D.; Kashani, A.; Imbalzano, G.; Nguyen, K. T. Q.; Hui, D. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges. *Composites Part B: Engineering* **2018**, *143*, 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>.
- (69) Ding, H.; Dong, M.; Zheng, Q.; Wu, Z. L. Digital Light Processing 3D Printing of Hydrogels: A Minireview. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2022**, *7* (9), 1017–1029.
<https://doi.org/10.1039/D2ME00066K>.
- (70) (PDF) Additive Manufacturing by Digital Light Processing: A Review. *ResearchGate*.
<https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0>.
- (71) Prakash, K. S.; Nancharaih, T.; Rao, V. V. S. Additive Manufacturing Techniques in Manufacturing -An Overview. *Materials Today: Proceedings* **2018**, *5* (2, Part 1), 3873–3882.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.642>.
- (72) Attaran, M. The Rise of 3-D Printing: The Advantages of Additive Manufacturing over Traditional Manufacturing. *Business Horizons* **2017**, *60* (5), 677–688.
<https://doi.org/10.1016/j.bushor.2017.05.011>.
- (73) F42 Committee. Terminology for Additive Manufacturing Technologies,.
<https://doi.org/10.1520/F2792-12A>.

- (74) Shahrubudin, N.; Lee, T. C.; Ramlan, R. An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications. *Procedia Manufacturing* **2019**, *35*, 1286–1296. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089>.
- (75) Dilberoglu, U. M.; Gharehpapagh, B.; Yaman, U.; Dolen, M. The Role of Additive Manufacturing in the Era of Industry 4.0. *Procedia Manufacturing* **2017**, *11*, 545–554. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.148>.
- (76) Mirzababaei, S.; Pasebani, S. A Review on Binder Jet Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* **2019**, *3* (3), 82. <https://doi.org/10.3390/jmmp3030082>.
- (77) Ahn, D.-G. Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art. *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.* **2021**, *8* (2), 703–742. <https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>.
- (78) Oleff, A.; Küster, B.; Stonis, M.; Overmeyer, L. Process Monitoring for Material Extrusion Additive Manufacturing: A State-of-the-Art Review. *Prog Addit Manuf* **2021**, *6* (4), 705–730. <https://doi.org/10.1007/s40964-021-00192-4>.
- (79) Gülcen, O.; Günaydin, K.; Tamer, A. The State of the Art of Material Jetting—A Critical Review. *Polymers* **2021**, *13* (16), 2829. <https://doi.org/10.3390/polym13162829>.
- (80) Singh, R.; Gupta, A.; Tripathi, O.; Srivastava, S.; Singh, B.; Awasthi, A.; Rajput, S. K.; Sonia, P.; Singhal, P.; Saxena, K. K. Powder Bed Fusion Process in Additive Manufacturing: An Overview. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *26*, 3058–3070. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.635>.
- (81) Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B. Sheet Lamination Processes. In *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*; Gibson, I., Rosen, D. W., Stucker, B., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2010; pp 223–252. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9_8.
- (82) Nohut, S.; Schwentenwein, M. Vat Photopolymerization Additive Manufacturing of Functionally Graded Materials: A Review. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* **2022**, *6* (1), 17. <https://doi.org/10.3390/jmmp6010017>.
- (83) Ng, W. L.; Lee, J. M.; Zhou, M.; Chen, Y.-W.; Lee, K.-X. A.; Yeong, W. Y.; Shen, Y.-F. Vat Polymerization-Based Bioprinting—Process, Materials, Applications and Regulatory Challenges. *Biofabrication* **2020**, *12* (2), 022001. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ab6034>.
- (84) Bagheri, A.; Jin, J. Photopolymerization in 3D Printing. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 593–611. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165>.

- (85) Pagac, M.; Hajnys, J.; Ma, Q.-P.; Jancar, L.; Jansa, J.; Stefek, P.; Mesicek, J. A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers* **2021**, *13* (4), 598. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>.
- (86) Tehfe, M. A.; Louradour, F.; Lalevée, J.; Fouassier, J.-P. Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry. *Applied Sciences* **2013**, *3* (2), 490–514. <https://doi.org/10.3390/app3020490>.
- (87) (PDF) Additive Manufacturing by Digital Light Processing: A Review. *ResearchGate*. <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0>.
- (88) Lantean, S. A Novel Approach to Fabricate Bioinspired Programmable Composite Materials: The 3D Printing Way.
- (89) Salas, A.; Zanatta, M.; Sans, V.; Roppolo, I. Chemistry in Light-Induced 3D Printing. *ChemTexts* **2023**, *9* (1), 4. <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00176-z>.
- (90) Mukhtarkhanov, M.; Perveen, A.; Talamona, D. Application of Stereolithography Based 3D Printing Technology in Investment Casting. *Micromachines* **2020**, *11* (10), 946. <https://doi.org/10.3390/mi11100946>.
- (91) Piedra-Cascón, W.; Krishnamurthy, V. R.; Att, W.; Revilla-León, M. 3D Printing Parameters, Supporting Structures, Slicing, and Post-Processing Procedures of Vat-Polymerization Additive Manufacturing Technologies: A Narrative Review. *Journal of Dentistry* **2021**, *109*, 103630. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2021.103630>.
- (92) Zhang, F.; Zhu, L.; Li, Z.; Wang, S.; Shi, J.; Tang, W.; Li, N.; Yang, J. The Recent Development of Vat Photopolymerization: A Review. *Additive Manufacturing* **2021**, *48*, 102423. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102423>.
- (93) A Web-Based Platform for Automated Vat Photopolymerization Additive Manufacturing Process | Request PDF. *ResearchGate* **2025**. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-08318-2>.
- (94) Thijssen, Q.; Toombs, J.; Li, C. C.; Taylor, H.; Van Vlierberghe, S. From Pixels to Voxels: A Mechanistic Perspective on Volumetric 3D-Printing. *Progress in Polymer Science* **2023**, *147*, 101755. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2023.101755>.
- (95) Whyte, D. J.; Doeven, E. H.; Sutti, A.; Kouzani, A. Z.; Adams, S. D. Volumetric Additive Manufacturing: A New Frontier in Layer-Less 3D Printing. *Additive Manufacturing* **2024**, *84*, 104094. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.104094>.
- (96) Kelly, B. E.; Bhattacharya, I.; Heidari, H.; Shusteff, M.; Spadaccini, C. M.; Taylor, H. K. Volumetric Additive Manufacturing via Tomographic Reconstruction. *Science* **2019**, *363* (6431), 1075–1079. <https://doi.org/10.1126/science.aau7114>.

- (97) Kelly, B. E.; Bhattacharya, I.; Shusteff, M.; Taylor, H. K.; Spaddacini, C. M. COMPUTED AXIAL LITHOGRAPHY FOR RAPID VOLUMETRIC 3D ADDITIVE MANUFACTURING.
- (98) Nguyen, A. K.; Narayan, R. J. Two-Photon Polymerization for Biological Applications. *Materials Today* **2017**, *20* (6), 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.06.004>.
- (99) By. *Xolography: A Method To Improve The Accuracy Of Volumetric 3D Printing*. Hackaday. <https://hackaday.com/2021/01/04/xolography-a-method-to-improve-the-accuracy-of-volumetric-3d-printing/> (accessed 2025-11-09).
- (100) Corrigan, N.; Li, X.; Zhang, J.; Boyer, C. Xolography for the Production of Polymeric Multimaterials. *Advanced Materials Technologies* **2024**, *9* (15), 2400162. <https://doi.org/10.1002/admt.202400162>.
- (101) Stoecker, L.; Cedillo-Servin, G.; König, N. F.; de Graaf, F. V.; García-Jiménez, M.; Hofmann, S.; Ito, K.; Wentzel, A. S.; Castilho, M. Xolography for Biomedical Applications: Dual-Color Light-Sheet Printing of Hydrogels With Local Control Over Shape and Stiffness. *Advanced Materials* **2025**, *37* (10), 2410292. <https://doi.org/10.1002/adma.202410292>.
- (102) Volumetric Additive Manufacturing of SiOC by Xolography.Pdf. <https://www.research.unipd.it/bitstream/11577/3513803/2/Volumetric%20additive%20manufacturing%20of%20SiOC%20by%20xolography.pdf> (accessed 2025-11-09).
- (103) Stüwe, L.; Geiger, M.; Röllgen, F.; Heinze, T.; Reuter, M.; Wessling, M.; Hecht, S.; Linkhorst, J. Continuous Volumetric 3D Printing: Xolography in Flow. *Advanced Materials* **2024**, *36* (4), 2306716. <https://doi.org/10.1002/adma.202306716>.
- (104) Regehly, M.; Garmshausen, Y.; Reuter, M.; König, N. F.; Israel, E.; Kelly, D. P.; Chou, C.-Y.; Koch, K.; Asfari, B.; Hecht, S. Xolography for Linear Volumetric 3D Printing. *Nature* **2020**, *588* (7839), 620–624. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-3029-7>.
- (105) Wolfel, A.; Johnbosco, C.; Anspach, A.; Meteling, M.; Olique, J.; König, N. F.; Leijten, J. Bioxolography Using Diphenyliodonium Chloride and N-Vinylpyrrolidone Enables Rapid High-Resolution Volumetric 3D Printing of Spatially Encoded Living Matter. *Advanced Materials* **2025**, *37* (37), 2501052. <https://doi.org/10.1002/adma.202501052>.
- (106) average M_N 575, cross-linking reagent polymerization reactions, acrylate, 400-600 ppm MEHQ as inhibitor | Sigma-Aldrich. https://www.sigmadlrich.com/IT/it/product/aldrich/437441?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=20849931024&utm_content=171133062889&gad_source=1&gad_campaignid=20849931024&gbraid=0AAAAAAD8kLQSjByVSrpVuc6D-noD4i7_M-&gclid=CjwKCAiAt8bIBhBpEiwAzH1w6anM-7StGHIYGB-

AvAdg31_fxHexFiEectyRxig6VWgHr5oDUwiTpBoCkwAQAvD_BwE (accessed 2025-11-10).

(107) *Materials – Xolo*. <https://xolo3d.com/materials/> (accessed 2025-11-10).

(108) *Chemical structure of Carbopol (Polyacrylic acid)*. ResearchGate.

https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-Carbopol-Polyacrylic-acid_fig3_328180708 (accessed 2025-11-10).

(109) *Trietanolammina ≥99.0% (GC) | Sigma-Aldrich*.

https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sigma/90279?srsltid=AfmBOoqGk4ZefHoP03Wv6DJaY_eJKtoBX06mYgGhHHprP2K9BYfXzzag (accessed 2025-11-10).

(110) *Description - T 10 basic ULTRA-TURRAX®*. IKA. <https://www.ika.com> (accessed 2025-11-14).

(111) Sheng, X.; Wang, B.; Mao, C.; Sha, X.; Zhou, Y. Influence of FeCl₃-Modified Chloroaluminate Ionic Liquids on Long-Chain Alkenes Alkylation. *Applied Organometallic Chemistry* **2021**, 35 (1), e6055. <https://doi.org/10.1002/aoc.6055>.

(112) Sood, Y.; Mudila, H.; Katoch, A.; Lokhande, P. E.; Kumar, D.; Sharma, A.; Kumar, A. Eminence of Oxidants on Structural–Electrical Property of Polypyrrole. *J Mater Sci: Mater Electron* **2023**, 34 (18), 1401. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10834-8>.