

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di resine polimeriche fotoreticolabili  
stimuli responsive alla frequenza dei Terahertz**



**Politecnico  
di Torino**

**Relatore/i**

Prof. Ignazio Roppolo  
Dott.ssa Beatrice Tosetto

**Candidato**

Guglielmo Ferraris

Luglio 2026







## Indice

|          |                                                                                                   |           |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduzione</b>                                                                               | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Shape Memory Polymers (SMP)</b>                                                                | <b>3</b>  |
| 2.1      | Shape Memory Polymers: Aspetti generali e metodi di caratterizzazione                             | 3         |
| 2.2      | Strategie di attivazione degli SMP: metodi diretti e indiretti                                    | 5         |
| 2.3      | Metodologie di caratterizzazione degli SMP                                                        | 8         |
| 2.4      | Campi di applicazione degli SMP                                                                   | 13        |
| <b>3</b> | <b>Additive Manufacturing (AM)</b>                                                                | <b>19</b> |
| 3.1      | Stampa 3D e 4D                                                                                    | 19        |
| 3.2      | Tecniche di stampa 3D                                                                             | 23        |
| 3.3      | Fotopolimerizzazione                                                                              | 28        |
| 3.4      | Stampa 3D nel campo dei Terahertz (THz)                                                           | 32        |
| <b>4</b> | <b>Materiali e Metodi Sperimentali</b>                                                            | <b>37</b> |
| 4.1      | Materiali                                                                                         | 37        |
| 4.2      | Preparazione delle formulazioni                                                                   | 39        |
| 4.3      | Ottenimento dei campioni                                                                          | 41        |
| 4.3.1    | Fotopolimerizzazione in fornello UV                                                               | 43        |
| 4.3.2    | Fotopolimerizzazione tramite DLP                                                                  | 43        |
| 4.4      | Reologia                                                                                          | 45        |
| 4.5      | Fotoreologia                                                                                      | 47        |
| 4.6      | Calorimetria a scansione differenziale (DSC)                                                      | 50        |
| 4.7      | Analisi dinamo-meccanica (DMA)                                                                    | 53        |
| 4.8      | Analisi FT-IR: Determinazione del grado di conversione (CD%)                                      | 56        |
| 4.8.1    | Determinazione del contenuto di gel (GC%)                                                         | 56        |
| 4.9      | Spettrofotometria UV-VIS                                                                          | 57        |
| 4.10     | Material Testing                                                                                  | 60        |
| 4.11     | Ottimizzazione dei parametri di stampa 3D                                                         | 60        |
| 4.12     | Shape fixity                                                                                      | 62        |
| 4.12.1   | Shape recovery termico                                                                            | 62        |
| 4.12.2   | Shape recovery con lampada a luce visibile                                                        | 62        |
| 4.12.3   | Shape Fixity                                                                                      | 63        |
| 4.13     | Setup sperimentale per la risposta fototermica: esposizione UV-VIS e monitoraggio con termocamera | 64        |
| 4.14     | Test di trazione                                                                                  | 64        |
| 4.15     | Protocolli per la Memoria di Forma: test two-way                                                  | 66        |
| 4.16     | Scansione 3D                                                                                      | 66        |

|          |                                                              |            |
|----------|--------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5</b> | <b>Risultati e discussione</b>                               | <b>68</b>  |
| 5.1      | Scelta del quantitativo di solvente                          | 68         |
| 5.1.1    | Shape memory testing                                         | 83         |
| 5.2      | Ottimizzazione della formulazione ai fini della stampabilità | 86         |
| 5.3      | Sviluppo di metastrutture stimoli responsive stampate in 3D  | 99         |
| <b>6</b> | <b>Conclusioni e Sviluppi Futuri</b>                         | <b>114</b> |
| <b>7</b> | <b>Lista degli acronimi</b>                                  | <b>118</b> |
| <b>8</b> | <b>Riferimenti bibliografici</b>                             | <b>120</b> |

## Indice delle Figure

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2.1:</b> Meccanismo molecolare dell'effetto a memoria di forma di polimeri termo-<br>responsivi, tratto da (Marc Behl A. L., 2007)                          | 4  |
| <b>Figura 2.2:</b> Meccanismo macroscopico di SME a una via, tratto da (Tarek Dayyoub, 2022)                                                                          | 4  |
| <b>Figura 2.3:</b> Meccanismo macroscopico di SME a due vie, tratto da (Tarek Dayyoub, 2022)                                                                          | 4  |
| <b>Figura 2.4:</b> Meccanismi di attivazione degli SMP e loro applicazioni, tratto da (Tarek<br>Dayyoub, 2022)                                                        | 5  |
| <b>Figura 2.5:</b> Classificazione delle strategie di attivazione degli SMP in base alla loro<br>struttura intrinseca, tratto da (Lide Yang, 2021)                    | 6  |
| <b>Figura 2.6:</b> Diagramma schematico di un SMPC attivato per via elettrica, tratto da (Tarek<br>Dayyoub, 2022)                                                     | 7  |
| <b>Figura 2.7:</b> Meccanismo di SME nei LASMPs, tratto da (Mathew J. Haskew, 2020)                                                                                   | 8  |
| <b>Figura 2.8:</b> Esempio di apparecchiatura DSC utilizzata durante il lavoro di tesi                                                                                | 9  |
| <b>Figura 2.9:</b> Esempio di apparecchiatura DMA, tratto da (J. Klesa, 2009)                                                                                         | 9  |
| <b>Figura 2.10:</b> Tecniche di caratterizzazione spettroscopica per SMP, tratto da (Liang Fang,<br>2023)                                                             | 11 |
| <b>Figura 2.11:</b> Spettro UV-VIS di un SMP dopo irraggiamento con luce visibile per tempi<br>diversi, tratto da (Liang Fang, 2023)                                  | 11 |
| <b>Figura 2.12:</b> Spettro di fotoluminescenza di una sospensione acquosa di particelle con<br>comportamento SME, tratto da (Liang Fang, 2023)                       | 12 |
| <b>Figura 2.13:</b> Spettro FTIR di un SMP programmato a diverse deformazioni, tratto da (Liang<br>Fang, 2023)                                                        | 13 |
| <b>Figura 2.14:</b> Antenne spaziali dispiegabili a base di SMPC, tratto da (Xiaozhou Xin, 2019)                                                                      | 14 |
| <b>Figura 2.15:</b> Schema della rimozione di un coagulo all'interno di un vaso sanguigno tramite<br>microattuatori a base di SMPs, tratto da (Marc Behl A. L., 2007) | 15 |
| <b>Figura 2.16:</b> Sutura biodegradabile a base di SMP, tratto da (Marc Behl A. L., 2007)                                                                            | 15 |
| <b>Figura 2.17:</b> Schema della preparazione di SMPM, tratto da (Xiaodong Chen, 2023)                                                                                | 16 |
| <b>Figura 2.18:</b> Schema del meccanismo di presa delle pinze a base di SMPM, tratto da<br>(Xiaodong Chen, 2023)                                                     | 17 |
| <b>Figura 2.19:</b> Schema dell'utilizzo di SMPM termosensibili nel campo dei trasporti freddi,<br>tratto da (Xiaodong Chen, 2023)                                    | 17 |
| <b>Figura 2.20:</b> Foto di SMPM utilizzati per nascondere informazioni tramite filigrana, tratto<br>da (Xiaodong Chen, 2023)                                         | 18 |
| <b>Figura 3.1:</b> Differenze principali fra stampa 3D e 4D, tratto da (Farhang Momeni, 2017)                                                                         | 20 |
| <b>Figura 3.2:</b> Fondamenti delle tecniche di stampa 4D, tratto da (Farhang Momeni, 2017)                                                                           | 21 |
| <b>Figura 3.3:</b> Tecnologia di stampa 4D e relative applicazioni industriali, tratto da (Alsha<br>Subash, 2020)                                                     | 22 |
| <b>Figura 3.4:</b> Requisiti fondamentali dei materiali da utilizzare per la stampa 4D, tratto da<br>(Farhang Momeni, 2017)                                           | 22 |
| <b>Figura 3.5:</b> Schema generale dei processi di stampa 3D, tratto da (Alsha Subash, 2020)                                                                          | 23 |
| <b>Figura 3.6:</b> Schema del processo di stampa tramite FDM, tratto da (assets-global.website-<br>files.com, 2024)                                                   | 24 |
| <b>Figura 3.7:</b> Schema del processo di stampa tramite SLS, tratto da (Tuan D. Ngo, 2018)                                                                           | 25 |
| <b>Figura 3.8:</b> Componenti di una resina utilizzata per stampa tramite SLA, tratto da (Alsha<br>Subash, 2020)                                                      | 26 |

|                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.9:</b> Schema del processo di stampa tramite SLA, tratto da (Tuan D. Ngo, 2018)                                                                                                                            | 27 |
| <b>Figura 3.10:</b> Schema del processo di stampa tramite DLP, tratto da (Gaia Lugano, 2024)                                                                                                                           | 28 |
| <b>Figura 3.11:</b> Schema generale di una reazione di fotopolimerizzazione, tratto da (Margit Lang, 2022)                                                                                                             | 29 |
| <b>Figura 3.12:</b> Schema generale della fotopolimerizzazione radicalica, tratto da (Yusuf Yagci, 2010)                                                                                                               | 30 |
| <b>Figura 3.13:</b> Meccanismo molecolare della polimerizzazione a radicali liberi, tratto da (Margit Lang, 2022)                                                                                                      | 30 |
| <b>Figura 3.14:</b> Struttura chimica di alcuni alcheni tipici utilizzati per effettuare la polimerizzazione a radicali liberi e loro rispettive unità di ripetizione, tratto da (Yusuf Yagci, 2010)                   | 31 |
| <b>Figura 3.15:</b> Spettro dei Terahertz, tratto da (Jeongmin Jang, 2024)                                                                                                                                             | 32 |
| <b>Figura 3.16:</b> Rappresentazione schematica dei possibili campi di applicazione della radiazione Terahertz, tratto da (Tosetto, 2025)                                                                              | 33 |
| <b>Figura 3.17:</b> Sezione trasversale di una fibra stampata tramite FDM, tratto da (Guofu Xu, 2022)                                                                                                                  | 34 |
| <b>Figura 3.18:</b> Processo di fabbricazione del THz MA. (a) Schema della micro-SLA, (b) Array di strutture in resina stampate su foglio di rame, (c) Deposizione di oro tramite EBPVD, tratto da (Shengnan Li, 2021) | 35 |
| <b>Figura 4.1:</b> Struttura chimica dell'ODMA, tratto da (Sigma Aldrich)                                                                                                                                              | 37 |
| <b>Figura 4.2:</b> Struttura chimica del TMPTA, tratto da (Sigma Aldrich)                                                                                                                                              | 37 |
| <b>Figura 4.3:</b> Struttura chimica del BAPO, tratto da (Sigma Aldrich)                                                                                                                                               | 38 |
| <b>Figura 4.4:</b> Spettro di assorbimento, emissione ed eccitazione del BAPO, tratto da (Marius Navickas, 2025)                                                                                                       | 38 |
| <b>Figura 4.5:</b> Formula bruta del n-esano, tratto da (Sigma Aldrich)                                                                                                                                                | 38 |
| <b>Figura 4.6:</b> Struttura chimica dell'AZO, tratto da (Sigma Aldrich)                                                                                                                                               | 39 |
| <b>Figura 4.7:</b> Struttura chimica del METRED, tratto da (Sigma Aldrich)                                                                                                                                             | 39 |
| <b>Figura 4.8:</b> Struttura chimica del DR1, tratto da (Sigma Aldrich)                                                                                                                                                | 39 |
| <b>Figura 4.9:</b> Fornetto UV utilizzato durante l'attività sperimentale                                                                                                                                              | 43 |
| <b>Figura 4.10:</b> Stampante DLP e piattaforma con vetrino utilizzati per l'ottenimento dei campioni durante l'attività sperimentale                                                                                  | 44 |
| <b>Figura 4.11:</b> A) Curve di flusso delle varie tipologie di fluidi, B) Relazione fra viscosità e velocità di taglio nei vari tipi di fluidi, tratto da (Rodrigues, 2025)                                           | 46 |
| <b>Figura 4.12:</b> Relazione geometrica fra $G'$ , $G''$ e $\tan \delta$ , tratto da (Rodrigues, 2025)                                                                                                                | 46 |
| <b>Figura 4.13:</b> Reometro utilizzato durante l'attività sperimentale                                                                                                                                                | 47 |
| <b>Figura 4.14:</b> Lampada UV utilizzata durante l'attività sperimentale                                                                                                                                              | 48 |
| <b>Figura 4.15:</b> Curva tipica di un test fotoreologico, tratto da (Goretti Arias-Ferreiro, 2021)                                                                                                                    | 49 |
| <b>Figura 4.16:</b> Setup sperimentale per i test fotoreologici, tratto da (Tosetto, 2021)                                                                                                                             | 49 |
| <b>Figura 4.17:</b> Spettro DSC del PET, tratto da (Shetty, s.d.)                                                                                                                                                      | 51 |
| <b>Figura 4.18:</b> Dispositivo DSC utilizzato durante l'attività sperimentale                                                                                                                                         | 51 |
| <b>Figura 4.19:</b> Risposta istantanea di un solido elastico ideale dopo l'applicazione di uno stress oscillatorio, tratto da (Jones, 1999)                                                                           | 53 |
| <b>Figura 4.20:</b> Diagramma vettoriale rappresentativo delle relazioni geometriche tra $G^*$ , $G'$ , $G''$ e $\delta$                                                                                               | 54 |
| <b>Figura 4.21:</b> Dispositivo DMA utilizzato durante l'analisi sperimentale, tratto da (TA Instruments)                                                                                                              | 55 |
| <b>Figura 4.22:</b> Dispositivo FT-IR utilizzato durante l'analisi sperimentale                                                                                                                                        | 56 |

|                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 4.23:</b> Retine metalliche con campioni all'interno utilizzate per la determinazione del contenuto di gel                                                                                                                                     | 57 |
| <b>Figura 4.24:</b> Schema del passaggio degli elettroni fra HOMO e LUMO, tratto da (Fellipy S. Rocha, 2018)                                                                                                                                             | 58 |
| <b>Figura 4.25:</b> Schema di funzionamento di uno spettrofotometro UV-VIS, tratto da (Fellipy S. Rocha, 2018)                                                                                                                                           | 58 |
| <b>Figura 4.26:</b> Spettro del rapporto segnale-rumore nelle misure UV-VIS, le frecce indicano la differenza fra l'intensità dell'assorbanza del campione analizzato e il rumore di fondo percepito dallo strumento, tratto da (Fellipy S. Rocha, 2018) | 59 |
| <b>Figura 4.27:</b> Spettrofotometro UV-VIS utilizzato per svolgere l'attività sperimentale                                                                                                                                                              | 60 |
| <b>Figura 4.28:</b> Fiocco di neve e rettangolo utilizzati per l'ottimizzazione della stampa di strutture bidimensionali delle formulazioni                                                                                                              | 61 |
| <b>Figura 4.29:</b> Struttura auxetica stampata per eseguire test di shape fixity su TMPTA4_15E_METRED                                                                                                                                                   | 61 |
| <b>Figura 4.30:</b> Lampada VIS utilizzata durante l'attività sperimentale                                                                                                                                                                               | 63 |
| <b>Figura 4.31:</b> A) Esempio di analisi dello shape recovery delle forme a C, B) Esempio di analisi dello shape recovery delle forme a L                                                                                                               | 63 |
| <b>Figura 4.32:</b> Termocamera utilizzata durante l'attività sperimentale, tratto da (FLIR)                                                                                                                                                             | 64 |
| <b>Figura 4.33:</b> A) Provino di TMPTA4_15E_DR1 per test di trazione, B) Provino di TMPTA4_15E_METRED per test di trazione                                                                                                                              | 65 |
| <b>Figura 4.34:</b> Dispositivo utilizzato per i test di trazione durante l'attività sperimentale, tratto da (Thümler, 2011)                                                                                                                             | 65 |
| <b>Figura 4.35:</b> Dispositivo di scansione 3D utilizzato durante l'attività sperimentale, tratto da (3 SHAPE, s.d.)                                                                                                                                    | 67 |
| <b>Figura 5.1:</b> Analisi reologiche sulle formulazioni a diverso contenuto di solvente                                                                                                                                                                 | 69 |
| <b>Figura 5.2:</b> Analisi fotoreologiche sulle formulazioni a diverso contenuto di solvente                                                                                                                                                             | 70 |
| <b>Figura 5.3:</b> Test di fotoreologia su TMPTA4_0E (A), TMPTA4_10E (B), TMPTA4_15E (C), TMPTA4_5E (D)                                                                                                                                                  | 71 |
| <b>Figura 5.4:</b> Spettro DSC della formulazione di TMPTA4_0E (A), TMPTA4_5E (B), TMPTA4_10E (C), TMPTA4_15E (D)                                                                                                                                        | 74 |
| <b>Figura 5.5:</b> Spettro DSC dell'ODMA                                                                                                                                                                                                                 | 77 |
| <b>Figura 5.6:</b> Spettro DSC del campione di TMPTA4_5E (A), TMPTA4_10E (B), TMPTA4_15E (C), TMPTA4_0E (D)                                                                                                                                              | 78 |
| <b>Figura 5.7:</b> Risultati della DSC dei campioni di TMPTA4_15E raffreddati rispettivamente a 20 °C/min (A), 30 °C/min (B), 40 °C/min (C), e 5 °C/min (D).                                                                                             | 80 |
| <b>Figura 5.8:</b> Spettro comparativo delle analisi DMA sui campioni di TMPTA4_0E e di TMPTA4_15E                                                                                                                                                       | 82 |
| <b>Figura 5.9:</b> A) Geometria iniziale del campione di TMPTA4_0E, B) TMPTA4_0E deformato dopo 5 minuti, C) TMPTA4_0E deformato dopo 7 giorni, D) TMPTA4_0E dopo shape recovery in bagno termico                                                        | 83 |
| <b>Figura 5.10:</b> A) Geometria iniziale del campione di TMPTA4_15E, B) TMPTA4_15E deformato dopo 5 minuti, C) TMPTA4_15E deformato dopo 7 giorni, D) TMPTA4_15E dopo shape recovery in bagno termico                                                   | 84 |
| <b>Figura 5.11:</b> A) Geometria iniziale del campione di TMPTA4_15E, B) Forma 1 "a C", C) Forma 2 "a elica", D) Shift da forma 2 a forma 1                                                                                                              | 85 |
| <b>Figura 5.12:</b> Spettro UV-VIS della formulazione di TMPTA4_15E_AZO (A), TMPTA4_15E_METRED (B), TMPTA4_15E_DR1 (C), TMPTA4_15E (D)                                                                                                                   | 86 |
| <b>Figura 5.13:</b> Curve di lavoro delle formulazioni analizzate mediante prove di material testing                                                                                                                                                     | 87 |
| <b>Figura 5.14:</b> Analisi reologiche sulla formulazione pura e su quelle additivate                                                                                                                                                                    | 89 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 5.15:</b> Analisi fotoreologiche sulla formulazione pura e su quelle additivate                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 90  |
| <b>Figura 5.16:</b> Test di fotoreologia su TMPTA4_15E (A), B) TMPTA4_15E_AZO (B), TMPTA4_15E_DR1 (C), TMPTA4_15E_METRED (D)                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 90  |
| <b>Figura 5.17:</b> A) Fiocco di neve di TMPTA4_15E_METRED per ottimizzazione stampa, B) Struttura auxetica di TMPTA4_15E_METRED per ottimizzazione stampa                                                                                                                                                                                                                                                                               | 92  |
| <b>Figura 5.18:</b> A) Fiocco di neve di TMPTA4_15E_DR1 per ottimizzazione stampa, B) Struttura auxetica di TMPTA4_15E_DR1 per ottimizzazione stampa                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 93  |
| <b>Figura 5.19:</b> Scansione 3D TMPTA4_15E_METRED_auxetico con variazione dimensionale                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 95  |
| <b>Figura 5.20:</b> Scansione 3D TMPTA4_15E_METRED_fioccodineve con variazione dimensionale                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 95  |
| <b>Figura 5.21:</b> Spettro FTIR di TMPTA4_15E_AZO (A), TMPTA4_15E (B), TMPTA4_15E_METRED (C), TMPTA4_15E_DR1 (D)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 96  |
| <b>Figura 5.22:</b> Zoom sui picchi di TMPTA4_15E_AZO (A), TMPTA4_15E (B), TMPTA4_15E_METRED (C), TMPTA4_15E_DR1 (D)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 97  |
| <b>Figura 5.23:</b> Temperatura superficiale dei campioni reticolati (con e senza coloranti) analizzate quando sottoposte a irraggiamento con lampada VIS                                                                                                                                                                                                                                                                                | 99  |
| <b>Figura 5.24:</b> Temperatura superficiale dei campioni irraggiati con diverse intensità: TMPTA4_15E_METRED (A), TMPTA4_15E (B), TMPTA4_15E_AZO (C), TMPTA4_15E_DR1 (D)                                                                                                                                                                                                                                                                | 100 |
| <b>Figura 5.26:</b> Evoluzione dello spettro post irraggiamento con luce visibile di TMPTA4_15E_AZO (A), TMPTA4_15E_METRED (B), TMPTA4_15E (C), TMPTA4_15E_DR1 (D)                                                                                                                                                                                                                                                                       | 102 |
| <b>Figura 5.27:</b> A) TMPTA4_15E pre-, post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile, B) TMPTA4_15E_AZO pre-, post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile, C) TMPTA4_15E_DR1 pre-, post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile, D) TMPTA4_15E_METRED pre- post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile | 102 |
| <b>Figura 5.28:</b> Variazione percentuale picchi di TMPTA4_15E_AZO (A) TMPTA4_15E_DR1 (B), TMPTA4_15E_METRED (C)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 103 |
| <b>Figura 5.29:</b> Analisi DMA su campioni solidi delle formulazioni additivate e di quella senza coloranti effettuate all'Università degli Studi di Pavia                                                                                                                                                                                                                                                                              | 104 |
| <b>Figura 5.30:</b> Test di trazione effettuati su TMPTA4_15E_DR1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 105 |
| <b>Figura 5.31:</b> Test di trazione effettuati su TMPTA4_15E_METRED                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 106 |
| <b>Figura 5.32:</b> Stabilità dimensionale dei campioni delle formulazioni analizzate nel tempo in assenza di stimoli esterni                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 107 |
| <b>Figura 5.33:</b> A) TMPTA4_15E_AZO pre-deformazione, B) TMPTA4_15E_AZO post-deformazione, C) TMPTA4_15E_AZO post recovery in bagno termico                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 108 |
| <b>Figura 5.34:</b> A) TMPTA4_15E_METRED pre-deformazione, B) TMPTA4_15E_METRED post-deformazione, C) TMPTA4_15E_METRED post recovery in bagno termico                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 109 |
| <b>Figura 5.35:</b> A) TMPTA4_15E_DR1 pre-deformazione, B) TMPTA4_15E_DR1 post-deformazione, C) TMPTA4_15E_DR1 post recovery in bagno termico                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 109 |
| <b>Figura 5.36:</b> A) TMPTA4_15E_AZO pre-deformazione, B) TMPTA4_15E_AZO post-deformazione, C) TMPTA4_15E_AZO post recovery con luce visibile                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 110 |
| <b>Figura 5.37:</b> A) TMPTA4_15E_METRED pre-deformazione, B) TMPTA4_15E_METRED post-deformazione, C) TMPTA4_15E_METRED post recovery con luce visibile                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 110 |
| <b>Figura 5.38:</b> A) TMPTA4_15E_DR1 pre-deformazione, B) TMPTA4_15E_DR1 post-deformazione, C) TMPTA4_15E_DR1 post recovery con luce visibile                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 111 |

**Figura 5.39:** A) TMPTA4\_15E\_METRED pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_METRED post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_METRED post recovery con luce visibile

## Indice delle Tabelle

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabella 4.1:</b> Contenuto e denominazione delle formulazioni iniziali                                                  | 40  |
| <b>Tabella 4.2:</b> Contenuto e denominazione delle formulazioni sviluppate                                                | 40  |
| <b>Tabella 4.3:</b> Concentrazione molare dei coloranti presenti nelle formulazioni sviluppate                             | 40  |
| <b>Tabella 4.4:</b> Riepilogo delle caratteristiche dei campioni valutati per ciascuna tipologia di analisi effettuata     | 41  |
| <b>Tabella 4.5:</b> Parametri utilizzati per le analisi reologiche                                                         | 47  |
| <b>Tabella 4.6:</b> Parametri utilizzati per le analisi fotoreologiche                                                     | 50  |
| <b>Tabella 4.7:</b> Parametri di processo utilizzati per l'analisi DSC dei campioni con quantitativo crescente di solvente | 52  |
| <b>Tabella 4.8:</b> Parametri di processo utilizzati per l'analisi DSC dei campioni di TMPTA4_15E                          | 52  |
| <b>Tabella 4.9:</b> Parametri di processo utilizzati per l'analisi DSC delle formulazioni liquide e dell'ODMA              | 52  |
| <b>Tabella 4.10:</b> Parametri di processo utilizzati per i test DMA su TMPTA4_0E e TMPTA4_15E                             | 55  |
| <b>Tabella 4.11:</b> Parametri impostati per le analisi DMA dei campioni                                                   | 55  |
| <b>Tabella 4.12:</b> Geometrie e dimensioni dei campioni stampati tramite DLP                                              | 61  |
| <b>Tabella 4.13:</b> Dimensioni dei campioni analizzati nei test di trazione                                               | 65  |
| <b>Tabella 4.14:</b> Parametri utilizzati per i test di trazione                                                           | 65  |
| <b>Tabella 4.15:</b> Geometria e dimensioni dei campioni di TMPTA4_15E_METRED analizzati                                   | 67  |
| <b>Tabella 5.1:</b> Riassunto valori di $G'$ , $G''$ , tempo di gel e di induzione delle formulazioni analizzate           | 73  |
| <b>Tabella 5.2:</b> Temperature caratteristiche delle formulazioni liquide                                                 | 75  |
| <b>Tabella 5.3:</b> Temperature caratteristiche dell'ODMA puro                                                             | 77  |
| <b>Tabella 5.4:</b> Temperature caratteristiche dei campioni reticolati                                                    | 78  |
| <b>Tabella 5.5:</b> Temperature caratteristiche dei campioni di TMPTA4_15E a varie velocità di raffreddamento              | 80  |
| <b>Tabella 5.6:</b> Riassunto valori di $G'$ , $G''$ , tempo di gel e di induzione delle formulazioni analizzate           | 91  |
| <b>Tabella 5.7:</b> Parametri di stampa ottimizzati della formulazione di TMPTA4_15E_METRED                                | 93  |
| <b>Tabella 5.8:</b> Parametri di stampa ottimizzati della formulazione di TMPTA4_15E_DR1                                   | 94  |
| <b>Tabella 5.9:</b> Parametri statistici d'interesse rilevati dalla scansione 3D delle due strutture di TMPTA4_15E_METRED  | 95  |
| <b>Tabella 5.10:</b> Contenuto di gel percentuale e grado di conversione percentuale delle formulazioni analizzate         | 97  |
| <b>Tabella 5.11:</b> Moduli elastici dei campioni misurati alle temperature di controllo                                   | 104 |
| <b>Tabella 5.12:</b> Valori di modulo elastico estrapolati per i materiali analizzati                                      | 106 |
| <b>Tabella 7.1</b> – Lista degli acronimi                                                                                  | 118 |

# 1 Introduzione

Il presente lavoro di tesi si è proposto di individuare, produrre e caratterizzare resine polimeriche foto-reticolabili a memoria di forma a base di acrilati per applicazioni nella regione dello spettro elettromagnetico dei Terahertz.

La prima parte del progetto è stata dedicata all'individuazione di una formulazione adatta a ottenere campioni con proprietà utili per essere stampati in 3D, che presentassero comportamento a memoria di forma quando sottoposti a determinati stimoli esterni.

Una volta individuata la formulazione più promettente, a livello di memoria di forma e di processabilità, il lavoro è proseguito valutando come l'introduzione di coloranti diversi nella stessa formulazione ne influenzasse le proprietà.

Partendo da formulazioni liquide, i campioni polimerizzati sono stati ottenuti tramite Digital Light Processing (DLP), ovvero una tecnica di Additive Manufacturing (AM). Tale branca, negli ultimi decenni, ha acquisito sempre più importanza sia nel mondo scientifico sia in quello industriale in quanto utilizzabile per una vasta gamma di applicazioni.

La stragrande maggioranza dei materiali utilizzati nell'ambito dell'Additive Manufacturing è costituita da materiali polimerici. Nel caso specifico del presente lavoro, la DLP è stata utile per ottenere campioni solidi tramite fotopolimerizzazione di resine liquide.

Ogni formulazione liquida (con il relativo campione polimerizzato) ha subito numerose caratterizzazioni chimico-fisiche atte a fornire una visuale completa sulle sue proprietà, ai fini di valutarne l'applicabilità nel campo dei Terahertz.

Nei Capitoli 2 e 3 verrà fornita, rispettivamente, un'infarinatura generale sui polimeri a memoria di forma (SMP) e sull'Additive Manufacturing.

Il lavoro proseguirà con una descrizione accurata dei materiali utilizzati durante l'attività sperimentale e dei metodi di caratterizzazione delle formulazioni liquide e dei campioni reticolati prodotti (Capitolo 4).

Nel Capitolo 5 verranno presentati i risultati ottenuti dai metodi di analisi utilizzati per la caratterizzazione completa delle diverse resine prodotte.

Si farà riferimento inizialmente ai test preliminari che hanno permesso di individuare la formulazione più promettente per lo stampaggio e per l'effetto a memoria di forma e, successivamente, verrà trattata in maniera più approfondita la formulazione scelta, illustrando tutte le caratterizzazioni eseguite per individuarne le proprietà e osservare come l'introduzione di coloranti diversi le potesse influenzare.

Il Capitolo 6 tratterà le conclusioni tratte dall'attività sperimentale svolta e illustrerà brevemente le prospettive future di ricerca sui materiali studiati.



## 2 Shape Memory Polymers (SMP)

Gli shape memory polymers (SMPs) fanno parte della classe dei materiali stimoli responsive, ovvero strutture capaci di reagire in modo programmato a stimoli esterni, quali calore, luce o modifiche chimiche.

Mentre nella maggior parte dei materiali stimoli responsive il risultato si limita a un cambiamento di alcune proprietà fisiche e/o chimiche, i materiali stimoli responsive a memoria di forma (*Shape Memory Materials*, SMMs) sono in grado di recuperare la loro forma originale, dopo essere stati deformati quasi plasticamente. Gli SMM sono ideali per un sistema intelligente integrato, in cui "Il materiale è la macchina" che può percepire e quindi generare, un movimento reattivo pre-programmato.

Tutti gli SMM sono caratterizzati dall'effetto a memoria di forma (*Shape Memory Effect*, SME), definito come la capacità di recuperare la forma originale alla presenza dello stimolo corretto, dopo essere stati fortemente e quasi plasticamente deformati; tra le varie categorie di SMM si distinguono per importanza le leghe a memoria di forma (*Shape Memory Alloys*, SMA) e i polimeri a memoria di forma (SMP).

Nel presente capitolo verranno introdotti gli SMP, focalizzandosi sui loro metodi di attivazione e di caratterizzazione nonché sulle applicazioni industriali di maggior interesse

### 2.1 Shape Memory Polymers: Aspetti generali e metodi di caratterizzazione

Gli Shape Memory Polymers (SMP) sono materiali che, quando stimolati, possono variare la loro forma in maniera programmata. Lo stimolo più comune per ottenere tale effetto è il calore; tuttavia, si possono utilizzare anche luce, campi elettrici e magnetici o umidità. La scelta dello stimolo da usare è fortemente influenzata dalla struttura interna del polimero.

L'effetto di memoria di forma (SME) negli SMP è governato da una risposta a doppio stato, che avviene quando il polimero passa da una fase rigida a una morbida; durante tale transizione il polimero può preservare una forma temporanea e successivamente riacquistare la sua forma originale per mezzo di una opportuna stimolazione.

Il meccanismo di SME negli SMP è distinto in due fasi principali: la fase di programmazione si ha quando un SMP subisce un cambiamento di forma impartito a una temperatura superiore alla sua temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) o alla sua temperatura di fusione ( $T_m$ ), mentre la fase di attivazione avviene applicando uno stimolo esterno al materiale in grado di far sì che le sue catene acquistino flessibilità provocando il recupero della forma originale (Marc Behl A. L., 2007). In generale, dopo aver impresso la geometria deformata, il polimero viene raffreddato così da fissare la sua nuova conformazione. Vedi Figura 2.1.

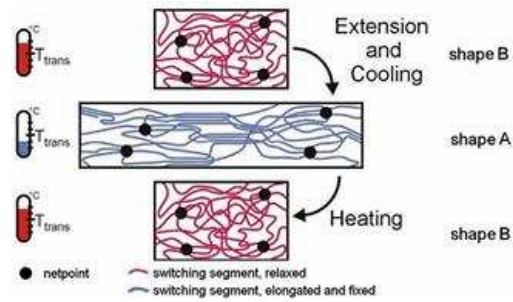


**Figura 2.1:** Meccanismo molecolare dell'effetto a memoria di forma di polimeri termo-responsivi, tratto da (Marc Behl A. L., 2007)

In base al loro comportamento finale, gli SMP sono divisi in due macrogruppi. Il primo consiste nei polimeri che esibiscono effetto a memoria di forma cosiddetto a una via (*one-way SME*), considerato irreversibile in quanto lo SME può essere riottenuto solo tramite una nuova fase di programmazione e non semplicemente invertendo lo stimolo applicato (Figura 2.2). Il secondo macrogruppo è costituito dai polimeri che presentano SME a due vie (*two-way SME*), ovvero un meccanismo reversibile che permette di ottenere un cambiamento della forma del SMP spostandosi fra due deformazioni separate, necessitando di un unico step di programmazione iniziale. In altre parole, gli SMP che presentano SME a due vie, dopo essere stati programmati per avere un comportamento specifico, possono modificare la loro geometria passando fra due forme diverse in modo reversibile senza dover applicare stress o carichi esterni, ma solo utilizzando stimoli specifici come, ad esempio, il calore (Figura 2.3).

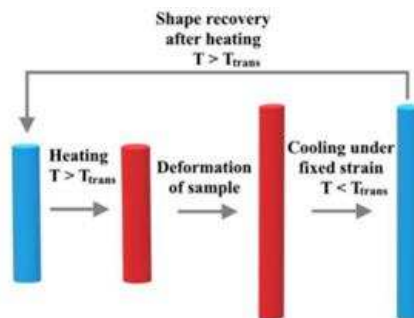


**Figura 2.2:** Meccanismo macroscopico di SME a una via, tratto da (Tarek Dayyoub, 2022)

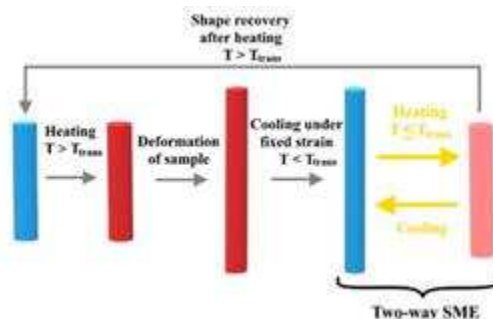


**Figura 2.3:** Meccanismo macroscopico di SME a due vie, tratto da (Tarek Dayyoub, 2022)

I meccanismi di attivazione degli SMP saranno trattati nel Paragrafo 2.2.

## 2.2 Strategie di attivazione degli SMP: metodi diretti e indiretti

Per comprendere appieno i meccanismi di attivazione degli SMP e come i diversi stimoli interagiscano con il materiale, è necessario premettere un'analisi dell'architettura molecolare degli SMP. Da un punto di vista morfologico, un polimero a memoria di forma non è un sistema omogeneo, ma presenta una micro-separazione di fase formata dall'alternanza di segmenti rigidi e segmenti flessibili.

I segmenti rigidi e i nodi di reticolazione sono responsabili del mantenimento della forma permanente originaria del polimero. In un sistema termoindurente, i nodi sono costituiti da reticolazioni chimiche (legami covalenti). Nei sistemi termoplastici amorfi, i segmenti rigidi sfruttano interazioni fisiche secondarie (come legami idrogeno o interazioni di Van der Waals) che bloccano le catene al di sotto della loro temperatura di transizione. Nei sistemi semicristallini, invece, porzioni di catene polimeriche si organizzano in domini cristallini ordinati a lungo raggio che fungono da blocchi fisici tridimensionali, impedendo lo scioglimento viscoso irreversibile delle macromolecole.

I segmenti flessibili subiscono una transizione termica reversibile che consente il congelamento della forma temporanea e il successivo rilassamento elastico verso quella permanente originaria. Se il segmento flessibile è amorfo (caratterizzato da catene disordinate), la transizione di riferimento è la temperatura di transizione vetrosa. Al di sotto di  $T_g$  il segmento flessibile è intrappolato in uno stato vetroso rigido che blocca la forma temporanea; al di sopra di  $T_g$ , le catene riacquistano mobilità passando allo stato gommoso. Se il segmento flessibile è cristallino, il meccanismo sfrutta la temperatura di fusione ( $T_m$ ) di piccoli cristalliti che si formano durante la fase di programmazione sotto carico e si dissolvono durante il riscaldamento, liberando le catene. Compresa la possibile differente struttura degli SMP, risulta evidente come i diversi stimoli esterni vadano ad agire esclusivamente sui segmenti di commutazione (amorfi o cristallini che siano), modificando temporaneamente la flessibilità locale del reticolo senza intaccare la stabilità dei nodi di reticolazione, i quali custodiscono la memoria geometrica del pezzo.

Al giorno d'oggi, gli SMP possono essere attivati mediante numerosi stimoli esterni, tra i quali: calore, corrente elettrica, campi magnetici, radiazione luminosa, solventi, variazioni di pH e umidità (Figura 2.4).

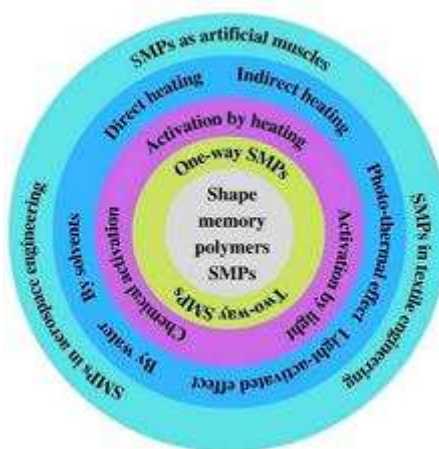


**Figura 2.4:** Meccanismi di attivazione degli SMP e loro applicazioni, tratto da (Tarek Dayyoub, 2022)

In generale, i cambiamenti di forma sotto l'effetto di stimoli esterni, specialmente calore, campo elettrico e luce, sono correlati all'architettura molecolare del SMP (Figura 2.5) (Lide Yang, 2021).



**Figura 2.5:** Classificazione delle strategie di attivazione degli SMP in base alla loro struttura intrinseca, tratto da (Lide Yang, 2021)

I polimeri, che presentano cambiamenti nel comportamento dovuti a stimoli fisici esterni e reversibili (come temperatura, stress, umidità, luce, ultrasuoni o combinazioni di questi), sono largamente studiati in quanto tali fattori esterni, in primis la temperatura, rappresentano gli stimoli più accessibili ed efficaci per attivare gli SMP.

L'aumento di temperatura in questo tipo di materiali può essere ottenuto mediante riscaldamento diretto o indiretto: il primo metodo consiste nel riscaldare gli SMP tramite conduzione termica, mentre il secondo viene realizzato convertendo una forma di energia (magnetica, luminosa, elettrica o acustica) in energia termica grazie a specifici additivi integrati nella matrice polimerica del SMP (Lide Yang, 2021).

Nel metodo di riscaldamento diretto, l'assorbimento e il rilascio di energia termica da parte della matrice del SMP sono considerati fattori chiave per il controllo del riscaldamento. Il calore si trasferisce tramite la matrice in tutto il polimero portando a cambiamenti strutturali e attivando il meccanismo di SME, grazie al raggiungimento di temperature superiori alla  $T_g$  del materiale (nel caso di polimeri amorfi) o alla  $T_m$  (nel caso di polimeri semicristallini e copolimeri).

Generalmente, l'attivazione del processo SME tramite riscaldamento diretto avviene utilizzando un mezzo caldo o freddo (aria, acqua o liquido). Tuttavia, considerando la bassa conducibilità termica degli SMP, il problema principale che limita l'attivazione di questi materiali tramite riscaldamento diretto è che, quando viene applicato un mezzo caldo/freddo all'SMP, la velocità di riscaldamento/raffreddamento sulla superficie e all'interno del polimero può differire significativamente, portando a una distribuzione disomogenea della temperatura nel volume del polimero, che, a sua volta, è accompagnata dal possibile surriscaldamento della superficie polimerica. Questo effetto determina un aumento del tempo di esposizione del polimero al mezzo caldo/freddo finché il volume polimerico non si è completamente attivato, quindi una risposta di attuazione lenta. Gli svantaggi sopracitati fanno sì che l'uso di tale metodo di attivazione non sia adatto a tutti i tipi di applicazione. Pertanto, l'uso di metodi di riscaldamento indiretto, come il riscaldamento elettroresistivo e il riscaldamento induttivo, può essere considerato un potenziale metodo alternativo per attivare il meccanismo di SME negli SMP.

L'obiettivo principale della preparazione dei compositi a base di SMP (*Shape Memory Polymer Composites, SMPCs*) consiste nel migliorare la conducibilità elettrica e termica degli SMP senza causare una diminuzione delle loro proprietà meccaniche, aggiungendo riempitivi nella matrice polimerica, come ad esempio carbonio e metalli. Questi additivi hanno un'elevata conducibilità termica ed elettrica e possono trasformare lo stimolo applicato (elettrico, magnetico, ecc.) sugli SMPC in energia termica.

Gli attuatori polimerici a memoria di forma indotti elettricamente (Figura 2.6) sono un tipo di polimero presentante meccanismo di SME, che può essere attivato tramite tensione elettrica per avviare il processo di attuazione e la deformazione del composito polimerico: l'attivazione avviene tramite riscaldamento per effetto Joule in tutto il volume dell'attuatore allo stesso tempo (Tarek Dayyoub, 2022).

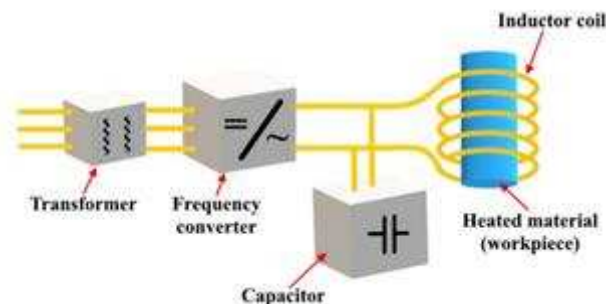


**Figura 2.6:** Diagramma schematico di un SMPC attivato per via elettrica, tratto da (Tarek Dayyoub, 2022)

Un ulteriore metodo di riscaldamento indiretto per attivare il meccanismo di SME negli SMP è la radiazione luminosa: gli SMP attivati dalla luce (*Light-Activated Shape Memory Polymer, LASMPs*) utilizzano trigger fototermici o fotochimici (foto-reticolazione o foto-clivaggio) per il meccanismo di SME. Ad esempio, i LASMP fototermici impiegano molecole e particelle foto-assorbenti che convertono la luce in calore, aumentando così la temperatura nella regione desiderata all'interno del LASMP.

I LASMP fotochimici incorporano molecole fotosensibili per creare o rompere legami durante l'irraggiamento con la luce, producendo potenzialmente SME molto rapidi. È possibile migliorare il tempo di risposta degli SMP aumentando la conducibilità termica con vari additivi conduttivi; tuttavia, il riscaldamento e il raffreddamento di materiali a elevato spessore richiede tempo, che può essere minimizzato utilizzando la luce per attivare le transizioni nei LASMP (Figura 2.7).

È anche possibile generare materiali multi-stimolo utilizzando componenti di materiali che rispondono a diverse lunghezze d'onda della luce (ad esempio, una lunghezza d'onda per indurre la foto-reticolazione e un'altra per rompere i legami) (Mathew J. Haskew, 2020).

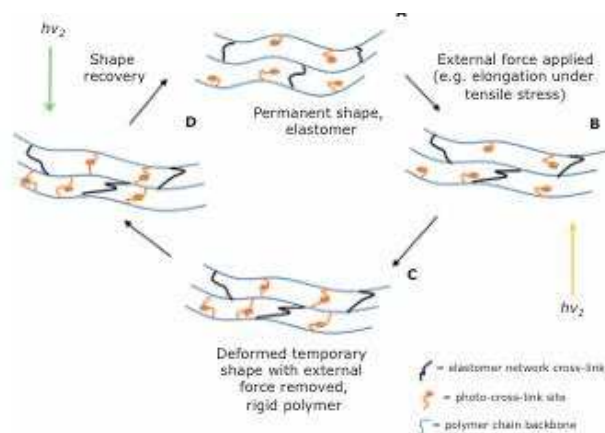


**Figura 2.7:** Meccanismo di SME nei LASMPs, tratto da (Mathew J. Haskew, 2020)

Il grande interesse per i LASMPs deriva dal loro fattore stimolante: la luce. Quest'ultima rappresenta un mezzo economico, sicuro e facilmente disponibile; tuttavia, una caratteristica necessaria per poter produrre LASMPs consiste nell'introdurre all'interno della matrice polimerica composti che siano attivi a specifiche lunghezze d'onda della radiazione luminosa. Fra i più comuni ci sono gli azobenzeni, che agiscono come cromofori; ognuno di questi materiali possiede un proprio spettro di assorbimento, per cui, a seconda del cromoforo utilizzato, si preferisce una regione precisa dello spettro elettromagnetico (Alicja Balcerak-Wozniak, 2024).

Altri metodi di attivazione sono gli stimoli chimici, fra i quali possono essere citati SMP attivati da solventi, dall'acqua o da variazioni di pH.

L'acqua, per esempio, rappresenta uno stimolo chimico molto importante in quanto è facilmente reperibile, atossica e sicura per molte possibili applicazioni. Tale stimolo è utilizzato per attivare film compositi flessibili che, scambiando acqua con l'ambiente esterno, possono espandersi o contrarsi facendo sì che la geometria si adatti in base ai cambiamenti ambientali (Tarek Dayyoub, 2022).

Gli SMP sensibili al pH possono avere applicazioni molto versatili: sono costituiti da gruppi acidi o basici che acquisiscono o rilasciano protoni in risposta a un cambiamento di pH nell'ambiente. La modifica della loro carica elettrica fa sì che la struttura delle catene polimeriche cambi e, conseguentemente, si ottenga una variazione di proprietà come la reattività superficiale o la solubilità (Alicja Balcerak-Wozniak, 2024).

Fra le strategie emergenti si colloca anche l'utilizzo della radiazione Terahertz (THz), che potrebbe consentire l'attivazione selettiva e il monitoraggio non invasivo degli SMP grazie all'interazione con i modi vibrazionali e le proprietà dielettriche di tali materiali.

Oltre alle diverse possibili strategie di attivazione degli SMP, è utile investigare quali siano le tecniche di caratterizzazione più comunemente utilizzate per osservare le loro proprietà, l'insieme di queste analisi è descritto nel Paragrafo 2.3.

### 2.3 Metodologie di caratterizzazione degli SMP

Per investigarne le proprietà, la caratterizzazione degli Shape Memory Polymers richiede l'impiego di metodologie termoanalitiche e termomeccaniche in grado di valutare le temperature di transizione e le prestazioni associate al meccanismo di SME. Tra queste, la Calorimetria Differenziale a Scansione (*Differential Scanning Calorimetry DSC*) e l'Analisi

Meccanica Dinamica (*Dynamic Mechanical Analysis, DMA*) rappresentano le tecniche maggiormente utilizzate. La DSC (Figura 2.8) consente di determinare le temperature di transizione caratteristiche del materiale, quali la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione, parametri fondamentali poiché controllano rispettivamente la fissazione della forma temporanea e il recupero della forma permanente. Inoltre, la DSC permette di valutare il grado di cristallinità dei sistemi semicristallini e di analizzare le trasformazioni termiche coinvolte nel meccanismo di SME.



**Figura 2.8:** Esempio di apparecchiatura DSC utilizzata durante il lavoro di tesi

L'Analisi Meccanica Dinamica (DMA) è considerata una delle tecniche più importanti per la caratterizzazione degli SMP, poiché permette di monitorare la variazione delle proprietà viscoelastiche del materiale in funzione della temperatura, della frequenza e del tempo. Attraverso la misura del modulo di immagazzinamento ( $E'$ ), del modulo di perdita ( $E''$ ) e del fattore di smorzamento ( $\tan \delta$ ), la DMA (Figura 2.9) consente di identificare con elevata precisione la regione di transizione vetrosa e di studiare l'evoluzione della rigidità del materiale durante il ciclo di programmazione e recupero della forma. La drastica diminuzione del modulo elastico osservata in prossimità della  $T_g$  rappresenta uno degli aspetti fondamentali che consentono agli SMP di essere deformati e successivamente recuperare la configurazione originaria (J. Klesa, 2009).



**Figura 2.9:** Esempio di apparecchiatura DMA, tratto da (J. Klesa, 2009)

Le prove termomeccaniche eseguite mediante DMA consentono inoltre di quantificare le prestazioni dell'effetto memoria di forma attraverso due parametri largamente utilizzati in

letteratura: lo Shape Fixity Ratio ( $R_f$ ) e lo Shape Recovery Ratio ( $R_r$ ). Il parametro  $R_f$  descrive la capacità del materiale di mantenere la deformazione impartita durante la fase di programmazione, mentre il parametro  $R_r$  esprime l'efficienza con cui il materiale recupera la propria forma permanente durante l'attivazione. Valori elevati di entrambi i parametri indicano prestazioni ottimali del comportamento a memoria di forma e costituiscono uno dei principali criteri utilizzati per confrontare differenti formulazioni di SMP (Xuelian Wu, 2013).

Da un punto di vista strutturale e reologico, l'efficienza quantificata da questi due indici non è costante, ma dipende strettamente dalle caratteristiche intrinseche della formulazione polimerica:

Il parametro  $R_f$  dipende dall'efficienza dei segmenti di commutazione (*switching segments*) nel bloccare la conformazione molecolare transitoria durante il raffreddamento al di sotto della temperatura di transizione ( $T_{trans}$ ). In termini viscoelastici,  $R_f$  è governato dal rapporto tra il modulo di immagazzinamento e il modulo di perdita. Un elevato salto di modulo garantisce che la fase vetrosa sia sufficientemente rigida da imprigionare le catene, contrastando il ritorno elastico del network molecolare una volta rimosso il carico di programmazione.

Il parametro  $R_r$  dipende invece dalla densità e dalla stabilità dei punti di reticolazione, siano essi di natura chimica (reticoli covalenti nei termoindurenti) o fisica (domini cristallini o interazioni intermolecolari nei termoplastici). Tali punti di reticolazione immagazzinano l'energia entropica durante la deformazione e impediscono lo scorrimento viscoso irreversibile delle macromolecole. Pertanto,  $R_r$  dipende dalla prevenzione delle deformazioni plastiche; se i nodi del reticolo subiscono uno snervamento durante la fase di programmazione ad alta temperatura, parte dell'energia elastica viene dissipata, riducendo la capacità del polimero di ripristinare la geometria originaria. Inoltre,  $R_r$  risente di parametri operativi quali la velocità di deformazione e il tempo di rilassamento concesso al provino prima del raffreddamento.

Le informazioni ottenute mediante DSC e DMA risultano complementari a quelle fornite dalle tecniche spettroscopiche, poiché consentono di correlare le transizioni termiche e le proprietà meccaniche del materiale con le variazioni strutturali e conformazionali osservate a livello molecolare. Per questo motivo, tali metodologie sono frequentemente impiegate in combinazione con tecniche spettroscopiche e di scattering per ottenere una caratterizzazione completa degli SMP. Quest'ultime rappresentano test non distruttivi essenziali per il rilevamento e monitoraggio in situ degli SMP; l'insieme delle tecniche di microscopia ottica permette di osservare le variazioni strutturali che avvengono al loro interno durante il processo SME. I risultati forniti da queste analisi offrono una panoramica completa su come le caratteristiche strutturali degli SMP influiscano sulle prestazioni del loro meccanismo di SME (Liang Fang, 2023).

L'insieme delle tecniche spettroscopiche utili a caratterizzare i polimeri a memoria di forma è riassunto in Figura 2.10.

| Techniques                      | Light source                  | Characterization                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| X-ray scattering                | 0.01–20 nm                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• crystalline structure</li> <li>• orientation</li> <li>• crystallinity</li> </ul>                                                                 |
| UV–vis spectroscopy             | 180–800 nm                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• optical characteristics</li> <li>• chemical bond configuration</li> <li>• quantitative determination of solution and diverse analytes</li> </ul> |
| Fluorescence spectroscopy       | 180–800 nm                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• conformational changes</li> <li>• fluorescence phenomena</li> </ul>                                                                              |
| Raman spectroscopy              | 450–1200 nm, typical 785 nm   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• determination of chemical compounds and functional groups</li> <li>• molecular orientation</li> </ul>                                            |
| IR spectroscopy                 | 780–2500 nm                   |                                                                                                                                                                                           |
| Photoluminescence spectroscopy  | 300–490 nm, usually at 325 nm | <ul style="list-style-type: none"> <li>• particle in materia</li> </ul>                                                                                                                   |
| Brillouin spectroscopy          | 532–780 nm, typical 532 nm    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• elastic modulus</li> </ul>                                                                                                                       |
| Optical extinction spectroscopy | 400–2200 nm                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• particle in materia</li> </ul>                                                                                                                   |

**Figura 2.10:** Tecniche di caratterizzazione spettroscopica per SMP, tratto da (Liang Fang, 2023)

L'utilizzo dello scattering di raggi X (*X Ray Scattering*) negli SMP, ottimo per analizzare sia le strutture deformate sia quelle originali, è utile per conoscere l'orientamento cristallino dopo aver effettuato la fase di programmazione. I risultati forniti permettono di tracciare l'evoluzione della microstruttura degli SMP semicristallini durante il fissaggio della loro forma temporanea. L'evoluzione dei cristalliti nel tempo può rivelare inoltre cambiamenti strutturali molecolari legati al meccanismo SME proprio degli SMP semicristallini.

Un'ulteriore tecnica avanzata basata sui raggi X è la spettroscopia di assorbimento ai raggi X: recentemente questa tecnologia è stata utilizzata per determinare la lunghezza dei legami chimici degli SMP termoindurenti durante la fase di programmazione, permettendo la quantificazione dell'accumulo di stress a cui sono sottoposti durante il cambiamento dalla forma originale a quella temporanea.

Le caratteristiche ottiche degli SMP fotoreponsivi possono essere caratterizzate tramite spettroscopia UV-VIS. Questa tecnica prevede comunemente l'analisi di SMP allo stato liquido, ma può essere usata anche per esaminare campioni solidi. Grazie all'elevata sensibilità di questa tecnologia (dell'ordine di  $10^{-5}$  molare), possono essere identificate anche le impurità presenti negli SMP.

Questa tecnica si è rivelata molto utile anche per determinare la configurazione dei legami chimici presenti nella struttura degli SMP e per quantificare i diversi analiti presenti (Liang Fang, 2023).

Un tipico spettro UV-VIS è riportato in Figura 2.11.

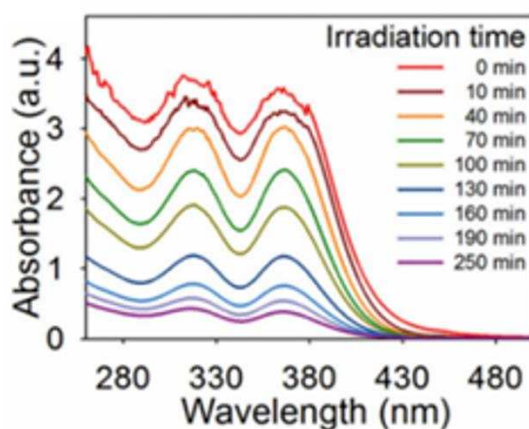


**Figura 2.11:** Spettro UV-VIS di un SMP dopo irraggiamento con luce visibile per tempi diversi, tratto da (Liang Fang, 2023)

La tecnica della fluorescenza (*Fluorescence Spectroscopy*) può essere utilizzata per rilevare fenomeni fotofisici, quali la fotoluminescenza, che possono essere presenti negli SMP; per esempio, questa tecnica può fornire informazioni sulle relazioni fra la temperatura e il colore di miscele di SMP (Figura 2.12).

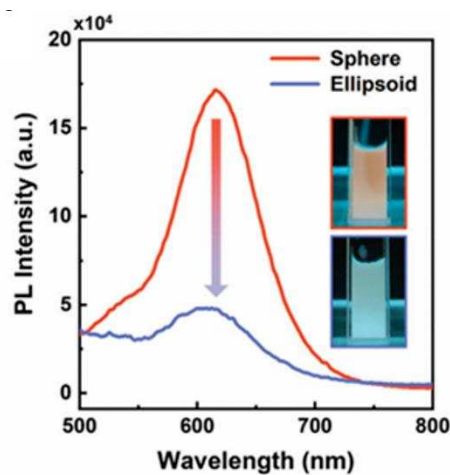


**Figura 2.12:** Spettro di fotoluminescenza di una sospensione acquosa di particelle con comportamento SME, tratto da (Liang Fang, 2023)

Allo stesso modo, la spettroscopia Raman (*Raman Spectroscopy*) è ampiamente utilizzata per studiare materiali a base di carbonio e permettere l'osservazione di bande ben definite negli spettri. Le librerie di bande polimeriche online consentono una rapida identificazione delle strutture chimiche così come delle composizioni di carbonio cristallino e amorfo nelle catene degli SMP.

Le caratteristiche spettrali dei materiali a base di carbonio possono essere influenzate da fattori esterni come la temperatura e le deformazioni impartite alle strutture stesse.

Per SMP termo-responsivi semicristallini, il grado di orientamento nelle fasi cristalline e amorfie è un fattore vitale per comprendere le relazioni tra le proprietà macroscopiche relative al loro SME e le loro variazioni microstrutturali. La spettroscopia Raman polarizzata è una tecnica potente che può essere utilizzata per osservare l'orientamento molecolare all'interno degli SMP. Tale tecnica offre un vantaggio rispetto alla diffrazione a raggi X, che è in grado di misurare solo le strutture cristalline; questa tecnica, infatti, può determinare coefficienti di ordine elevato per le funzioni di distribuzione che offrono una misura quantitativa del livello di orientamento molecolare negli SMP.

Un'ulteriore tecnica di analisi spettroscopica, essenziale per comprendere i meccanismi di memoria di forma nei materiali polimerici (compresi gli SMP), è la spettroscopia IR (*IR Spectroscopy*). Tale tecnica è in grado di caratterizzare l'orientamento e la trasformazione delle catene polimeriche quando sottoposte a deformazione e/o rilassamento.

Gli spettri IR di campioni polimerici sono il risultato dell'eccitazione dei modi vibrazionali delle molecole al loro interno. I picchi osservati nello spettro IR di un campione (Figura 2.13) possono essere considerati come l'"impronta digitale" associata ai diversi legami chimici e gruppi presenti nelle molecole, utile per determinare la struttura chimica delle stesse. Inoltre, gli spettri IR permettono di effettuare anche analisi quantitative: calcolando l'assorbimento di energia da parte di una molecola, si può risalire alla densità della stessa nell'intero composto.

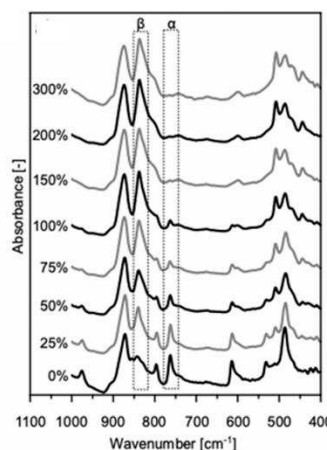


**Figura 2.13:** Spettro FTIR di un SMP programmato a diverse deformazioni, tratto da (Liang Fang, 2023)

Ulteriori tecniche di caratterizzazione degli SMP sono la Spettroscopia di scattering della luce Brillouin (*Brillouin Spectroscopy*) e la spettroscopia di estinzione ottica polarizzata (*Optical Extinction Spectroscopy*).

La prima utilizza il meccanismo di scattering anelastico della luce per determinare con precisione la  $T_g$  di un SMP senza aver bisogno di manipolazioni preliminari del campione. La spettroscopia di estinzione ottica polarizzata misura invece la quantità di radiazione trasmessa attraverso un campione in relazione alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Questa tecnica è utilizzata prevalentemente per l'analisi di nanoparticelle (*Nanoparticles*, *NPs*) incorporate in SMPs.

Gli spettri di estinzione di campioni di SMP con all'interno NP, ottenuti durante il processo di programmazione del loro meccanismo di SME, hanno permesso di evidenziare le relazioni fra l'accoppiamento plasmonico delle nanoparticelle con le deformazioni impartite agli SMP stessi.

In conclusione, le tecniche basate sui raggi X e spettroscopiche hanno svolto un ruolo fondamentale nella caratterizzazione degli SMP, offrendo informazioni dettagliate sulla loro composizione chimica, struttura molecolare e sulle variazioni conformazionali. In futuro, quando saranno sviluppati metodi spettroscopici di sensibilità ancora maggiore, si potranno caratterizzare in modo più preciso anche i cambiamenti strutturali locali degli SMP. Infine, accoppiando le tecniche spettroscopiche con meccanismi di imaging, si potrà ottenere una comprensione completa dei meccanismi alla base del funzionamento degli SMP stessi (Liang Fang, 2023).

La possibilità di modulare la risposta degli SMP attraverso differenti meccanismi di attivazione e le loro interessanti proprietà rappresentano elementi chiave che ne determinano la versatilità e ne giustificano l'impiego in molteplici ambiti applicativi, oggetto del paragrafo seguente.

## 2.4 Campi di applicazione degli SMP

I polimeri a memoria di forma (SMP) e i relativi compositi (SMPC) offrono significativi vantaggi ingegneristici, tra i quali l'elevata capacità di recupero della forma originale dopo grandi deformazioni, la rigidità variabile e l'eccellente deformabilità. Di contro, questi materiali presentano limitazioni intrinseche: nei sistemi a memoria di forma unidirezionale (one-way), ad esempio, la deformazione può essere recuperata una sola volta; per ripetere il processo, il

materiale richiede una nuova fase di programmazione meccanica. Inoltre, per gli SMPC rinforzati con fibre, è stato evidenziato come cicli ripetuti di deformazione e recupero possano indurre micro-danneggiamenti, compromettendone l'impiego a lungo termine. Per tali ragioni, l'uso strutturale di questi materiali è spesso orientato verso applicazioni in cui l'effetto a memoria di forma (SME) è richiesto per un numero limitato di cicli, se non per un unico azionamento.

Attualmente, la ricerca sugli SMPC sta riscontrando un interesse crescente nei settori aerospaziale e biomedicale. In ambito aerospaziale, l'uso di materiali a memoria di forma viene sfruttato per la realizzazione di strutture dispiegabili. Questo consente di compattare e trasportare la struttura in una configurazione temporanea a ingombro ridotto, per poi ripristinare la geometria originale in orbita, mediante uno specifico stimolo termico o energetico, risolvendo quindi le criticità legate al packaging e al trasporto dei carichi utili. Tuttavia, l'ingegnerizzazione su scala industriale di tali sistemi richiede un'attenta analisi delle proprietà viscoelastiche e della loro sensibilità alla temperatura, inoltre per prevenire il recupero parziale della forma originale durante le fasi di stoccaggio e movimentazione, è necessario garantire requisiti ambientali e di packaging estremamente rigidi (Figura 2.14)

La maggior parte dei veicoli aerospaziali impiega strutture dispiegabili esternamente all'atmosfera, come i pannelli solari. Tradizionalmente, l'attivazione di tali appendici avviene tramite microcariche esplosive, che, tuttavia, rappresentano una delle principali cause di guasto nelle missioni. L'impiego di SMPC, caratterizzati da un'elevata rigidità a temperature inferiori alla propria  $T_g$ , e capaci di mantenerla per alcuni minuti anche oltre tale soglia, consente di smorzare gli impatti violenti e ridurre i rischi di guasto in volo, incrementando l'affidabilità del vettore. Strutture dispiegabili a base di SMPC hanno così trovato applicazione come cerniere espandibili, travi reticolari, antenne e sistemi di cattura spaziale (Xiaozhou Xin, 2019).



**Figura 2.14:** Antenne spaziali dispiegabili a base di SMPC, tratto da (Xiaozhou Xin, 2019)

L'altro settore applicativo rilevante è quello biomedicale, nello specifico per la produzione di dispositivi medici attivi. Un esempio è costituito dagli SMP ad attivazione laser impiegati per la rimozione meccanica di trombi endovascolari (Figura 2.15). Tali dispositivi vengono introdotti nel vaso sanguigno target mediante catetere in una configurazione temporanea rettilinea; una volta posizionati, e attivati termicamente tramite fibra ottica laser, recuperano la forma geometrica originale a spirale (o a vite), ingabbiando meccanicamente il coagulo per consentirne la successiva estrazione (Marc Behl A. L., 2007).

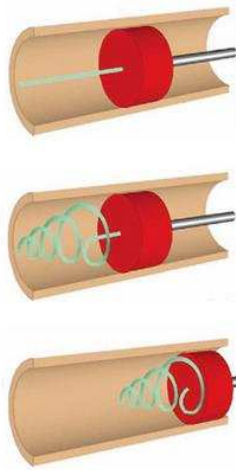


**Figura 2.15:** Schema della rimozione di un coagulo all'interno di un vaso sanguigno tramite microattuatori a base di SMPs, tratto da (Marc Behl A. L., 2007)

La Figura 2.15 illustra le fasi sequenziali del processo: l'inserimento dell'attuatore dritto, l'attivazione ottica con il conseguente ripristino della forma funzionale e, infine, la retrazione del sistema per la rimozione del trombo.

Sempre in ambito biomedicale, i materiali polimerici sono già ampiamente utilizzati come materiali da sutura, grazie alla loro biocompatibilità e biodegradabilità. Infatti, la composizione del polimero viene progettata per degradare progressivamente a contatto con l'ambiente fisiologico, per la presenza di gruppi chimici con legami deboli facilmente idrolizzabili, eliminando così la necessità di un secondo intervento per la rimozione dei punti (Marc Behl A. L., 2007). Questi materiali sono stati ulteriormente ingegnerizzati conferendogli anche uno SME, e sono state così sviluppate suture intelligenti per la chiusura di ferite chirurgiche. Infatti, come mostrato in Figura 2.16, questi fili sono in grado di applicare tensioni controllate e costanti ai lembi della ferita quando opportunamente stimolati: l'incremento di temperatura induce la contrazione programmata della sutura, favorendo l'avvicinamento ottimale dei tessuti.

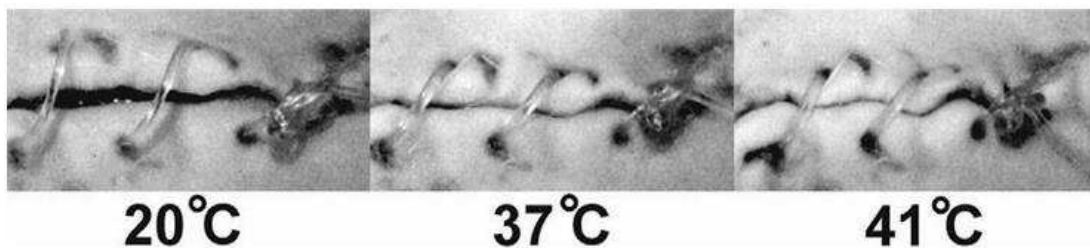


**Figura 2.16:** Sutura biodegradabile a base di SMP, tratto da (Marc Behl A. L., 2007)

Le potenzialità degli SMP, tuttavia, non si esauriscono nella pura attuazione meccanica o nella biocompatibilità. La capacità di governare la microstruttura polimerica tramite stimoli esterni apre infatti la strada a un loro impiego nei sistemi ottici e fotonici, le cui principali applicazioni verranno discusse di seguito.

L'utilizzo di SMP nel campo optoelettronico è un argomento molto giovane; conseguentemente non esiste ancora una bibliografia ampia e aggiornata.

Fra gli studi più recenti si può citare il lavoro di Xiaodong Chen et al. che hanno utilizzato SMP combinandoli con cristalli fotonici (*Photonic Crystals, PC*).

I PC fanno parte di una classe di materiali ottici composti da geometrie periodiche a blocchi costruttivi aventi diversi indici di rifrazione e/o costanti dielettriche. Le loro micro- o nanostrutture periodiche permettono di ottenere proprietà ottiche uniche come, ad esempio, bandgap fotonici, ovvero la capacità di impedire la propagazione di specifiche lunghezze d'onda della radiazione luminosa attraverso tali materiali. La porzione di luce che non viene trasmessa è riflessa grazie alla geometria del dispositivo e ai suoi blocchi costitutivi. Quando il bandgap fotonico si trova nella regione visibile dello spettro luminoso, i PC assumono colorazioni visibili e molto vivide all'occhio nudo.

La possibilità di modulare la radiazione luminosa fa sì che questo tipo di materiali possa essere utilizzato per la fabbricazione di microcomponenti, come ad esempio guide d'onda, sensori ottici e display dinamici presenti nei prodotti per uso domestico.

Con il progredire dell'innovazione tecnologica, è stato possibile sviluppare i cosiddetti "PC reattivi" (*Reactive Photonic Crystals, RPC*), ovvero materiali composti costituiti da cristalli fotonici colloidali incorporati in matrici SMP.

Quando sottoposti a determinati stimoli esterni, tali strutture possono subire variazioni di colore e, di conseguenza, cambiare spettro d'assorbimento. Questo effetto si è rivelato particolarmente utile nello sviluppo di piattaforme di rilevamento e di imaging ottico nonché nella produzione di dispositivi micro-ottici avanzati.

L'unione di questi due materiali ha permesso di sviluppare materiali fotonici a memoria di forma (*Shape Memory Photonic Materials, SMPM*): grazie al meccanismo del SME degli SMP, gli SMPM possono essere programmati per passare attraverso due o più stati, otticamente definiti, in modo reversibile.

Inoltre, il fatto che gli SMPM posseggano configurazioni ottiche multiple e stabili permette di fabbricare dispositivi micro-ottici intelligenti che richiedono lavorazioni ad altissima risoluzione e caratteristiche superficiali programmabili su nanoscala (Figura 2.17).

In futuro potranno quindi essere sviluppate tecnologie applicative come: dispositivi anticontraffazione, guide d'onda e sensori di rilevamento e memorizzazione di informazioni (Xiaodong Chen, 2023).

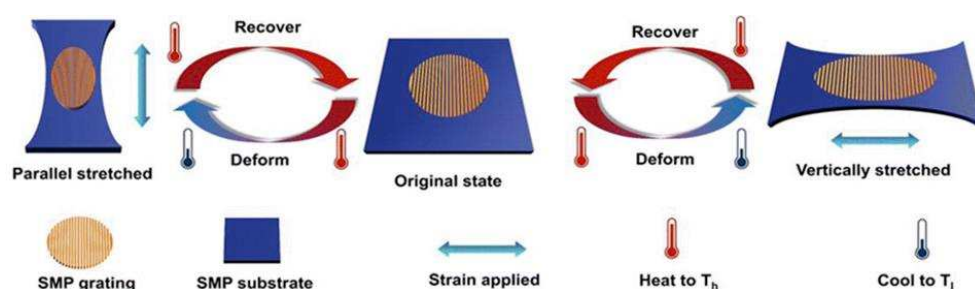


**Figura 2.17:** Schema della preparazione di SMPM, tratto da (Xiaodong Chen, 2023)

La Figura 2.17 mostra come strutture SMPM di risoluzione micro- o nanometrica possano essere ottenute semplicemente modellando opportunamente la superficie degli SMP.

Durante il meccanismo di SME, la variazione della spaziatura fra i piani cristallini e dell'indice di rifrazione permette di convertire gli stimoli esterni in segnali ottici visualizzabili.

Di seguito verranno approfondite le applicazioni degli SMPM citate in precedenza.

Gli attuatori sono una classe di dispositivi capaci di contrarsi, espandersi o ruotare in modo reversibile quando sottoposti a determinati stimoli esterni. La combinazione dei loro meccanismi di movimento rende possibile ottenere capacità più complesse come, ad esempio, la possibilità di flettersi.

Al giorno d'oggi esistono attuatori morbidi a base di SMPM in grado di percepire l'ambiente in cui si trovano: ad esempio sono state sviluppate pinze intelligenti in grado di afferrare autonomamente oggetti in acqua calda a 45 °C (Figura 2.18) (Xiaodong Chen, 2023).

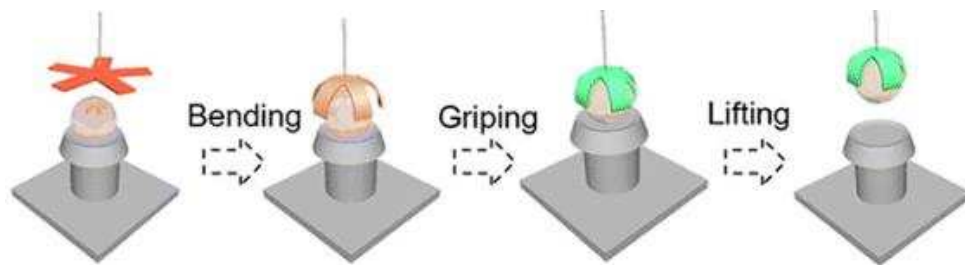


**Figura 2.18:** Schema del meccanismo di presa delle pinze a base di SMPM, tratto da (Xiaodong Chen, 2023)

L'utilizzo di SMPM avviene anche nel campo dei sensori visivi, ovvero sensori che consentono la raccolta e l'elaborazione rapida di dati con alta precisione.

Sensori basati su SMPM permettono inoltre di trasformare gli stimoli esterni percepiti in segnali ottici visibili all'occhio umano. Per esempio, questo effetto viene sfruttato per segnalare in modo facilmente comprensibile se un farmaco sia stato accidentalmente esposto a condizioni ambientali erranee per la sua conservazione, garantendone quindi una maggiore sicurezza di utilizzo, come rappresentato in Figura 2.19. (Xiaodong Chen, 2023).

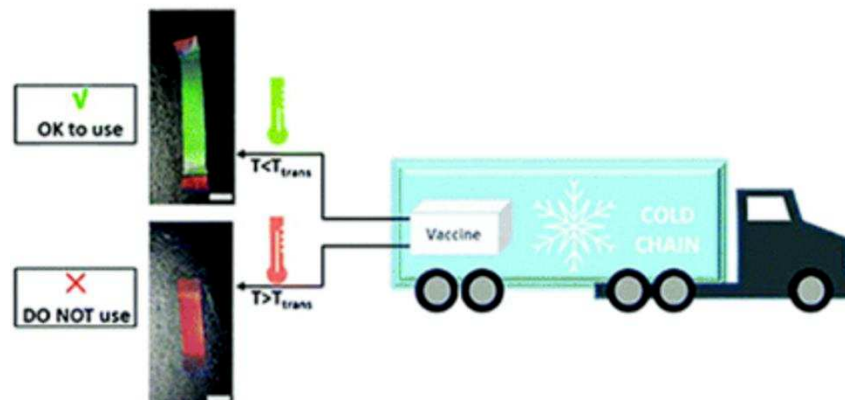


**Figura 2.19:** Schema dell'utilizzo di SMPM termosensibili nel campo dei trasporti freddi, tratto da (Xiaodong Chen, 2023)

Un ulteriore utilizzo di SMPM riguarda la produzione di dispositivi anticontraffazione. Ad esempio, materiali con colore modulabile, configurazioni temporanee fissate e capacità di programmazione ottica possono essere utilizzati per costruire etichette anticontraffazione intelligenti (Figura 2.20) (Xiaodong Chen, 2023).



**Figura 2.20:** Foto di SMPM utilizzati per nascondere informazioni tramite filigrana, tratto da (Xiaodong Chen, 2023)

Va menzionato infine che negli ultimi anni, grazie ai progressi tecnologici, la richiesta di display dinamici è aumentata significativamente. Le caratteristiche di iridescenza, unite alla capacità di resistere alla fotodegradazione e all'alta durabilità del colore rendono possibile che display a base di SMPM possano imitare la scrittura a inchiostro su carta (Xiaodong Chen, 2023).

Le proprietà di programmabilità geometrica e la possibilità di modificare in modo reversibile le caratteristiche ottiche rendono gli SMP e i loro compositi candidati promettenti anche per applicazioni nella banda dei Terahertz. In particolare, la riconfigurabilità della struttura superficiale e la modulazione delle proprietà dielettriche hanno stimolato lo sviluppo di metasuperfici e dispositivi elettromagnetici adattivi operanti nella regione THz.

Inoltre, la radiazione Terahertz può essere utilizzata anche per il controllo e il monitoraggio degli SMP, sfruttando le interazioni della radiazione con i loro modi vibrazionali e le proprietà dielettriche. Sebbene tali approcci siano ancora oggetto di ricerca, essi offrono la possibilità di ottenere una stimolazione spazialmente selettiva e una caratterizzazione non distruttiva di questi materiali.

Ai fini del presente lavoro di tesi, gli SMP attivati termicamente si adattano all'utilizzo nella banda dei THz grazie al loro meccanismo di recupero dipendente dalla temperatura; tuttavia, un limite ad oggi non ancora risolto consiste nel fatto che essi raggiungono il recupero della forma troppo lentamente. Inoltre, eventuali gradienti termici all'interno degli SMP, dovuti a una distribuzione di calore non uniforme, possono causare ripristini di forma irregolari e compromettere quindi l'affidabilità generale del sistema (Maitri Libber, 2025).

Nel complesso, la possibilità di programmare in modo reversibile la geometria e le proprietà ottiche degli SMP e dei loro compositi ha aperto nuove prospettive nello sviluppo di dispositivi fotonici intelligenti e riconfigurabili.

Al giorno d'oggi, i metodi per fabbricare tali strutture seguono due tipi di approcci; bottom-up o top-down: il primo è basato sull'auto-assemblaggio dei blocchi costitutivi, così da poter formare la nanostruttura periodica ordinata; il secondo sfrutta l'utilizzo di strumenti di lavorazione ad alta sensibilità per produrre la micro- o nanostruttura direttamente sulla superficie del materiale (per tale motivazione viene anche denominato "approccio litografico").

Tuttavia, la realizzazione di micro- e nanostrutture sempre più complesse, caratterizzate da elevata precisione geometrica e proprietà funzionali progettate su misura, richiede l'impiego di tecniche di fabbricazione avanzate. In tale contesto, le tecnologie di Additive Manufacturing rappresentano uno strumento particolarmente promettente, poiché consentono di sfruttare appieno le potenzialità offerte dagli SMP nella realizzazione di strutture tridimensionali destinate ad applicazioni ottiche ed elettromagnetiche di nuova generazione.

Tali tecnologie saranno trattate nel capitolo seguente.

### 3 Additive Manufacturing (AM)

La fabbricazione additiva, anche conosciuta come prototipazione rapida o stampa 3D, è una tecnica avanzata utilizzata per la realizzazione di geometrie e strutture complesse mediante l'aggiunta di materiale, strato dopo strato. Questa si contrappone alle più convenzionali tecniche di fabbricazione sottrattiva, nelle quali l'oggetto è invece ottenuto tramite rimozione di materiale.

Esistono molte tecniche di AM, le quali si distinguono non solo per il principio di funzionamento, ma anche perché sono progettate per lavorare materiali diversi, tra cui ceramica, plastica, metallo o persino cellule viventi.

Tramite AM si possono realizzare strutture complesse, partendo dalle informazioni contenute in un modello CAD 3D, le quali vengono convertite in un formato standard di triangolazione necessario per poter stampare tali strutture tramite AM (Rakesh Kumar, 2021).

Le tecniche di stampa 3D offrono molti vantaggi rispetto alla fabbricazione tradizionale, come ad esempio la possibilità di personalizzare i prodotti, la capacità di produrre strutture complesse a elevata risoluzione e la minimizzazione degli sprechi, per tale motivo vengono spesso utilizzate anche per la prototipazione rapida (Tuan D. Ngo, 2018).

Attualmente, i progressi ottenuti nella scienza dei materiali e nei processi di fabbricazione hanno progressivamente ampliato le potenzialità della stampa 3D tramite l'introduzione di materiali intelligenti nel processo. Consentendo di superare il concetto tradizionale di componente statico e ottenendo un materiale che permette di modificare le sue proprietà nel tempo e in modo controllato. Aprendo la strada allo sviluppo della cosiddetta stampa 4D.

Nel presente capitolo verranno introdotti in primis i concetti di stampa 3D e 4D; si passerà poi all'illustrazione delle principali tecniche di AM e dei principi che ne stanno alla base; infine, si illustrerà il ruolo della stampa 3D per produrre strutture utili in applicazioni ottiche, specialmente quelle attive nel campo dei terahertz.

#### 3.1 Stampa 3D e 4D

La stampa 3D è utilizzata per la produzione di strutture complesse partendo da modelli tridimensionali delle stesse. Questa tecnologia è stata sviluppata nel 1986 da Charles Hull, il quale inventò il processo denominato stereolitografia (SLA), a cui sarebbero seguiti successivi sviluppi di altre tecniche come il Fused Deposition Modelling (FDM), il Digital Light Processing (DLP) e altre, che saranno discusse nel paragrafo 2.2. In generale, l'elemento fondamentale che lega tutte le tecniche di stampa 3D è lo stampaggio di strati di materiali che vengono formati l'uno sopra l'altro fino a ottenere il pezzo completo (Tuan D. Ngo, 2018).

Nel 2013, Skylar Tibbits e collaboratori del Massachusetts Institute of Technology (MIT) introdussero il concetto di stampa 4D, definita come l'estensione della stampa 3D mediante l'impiego di materiali programmabili in grado di modificare forma, proprietà o funzionalità nel tempo in risposta a uno stimolo esterno. Ciò rende possibile realizzare strutture dinamiche auto-assemblanti, multifunzionali e auto-rigeneranti, con un processo dipendente dal tempo, prevedibile e indipendente dalla stampante utilizzata (Farhang Momeni, 2017).

Le principali differenze fra stampa 3D e 4D sono illustrate in Figura 3.1.

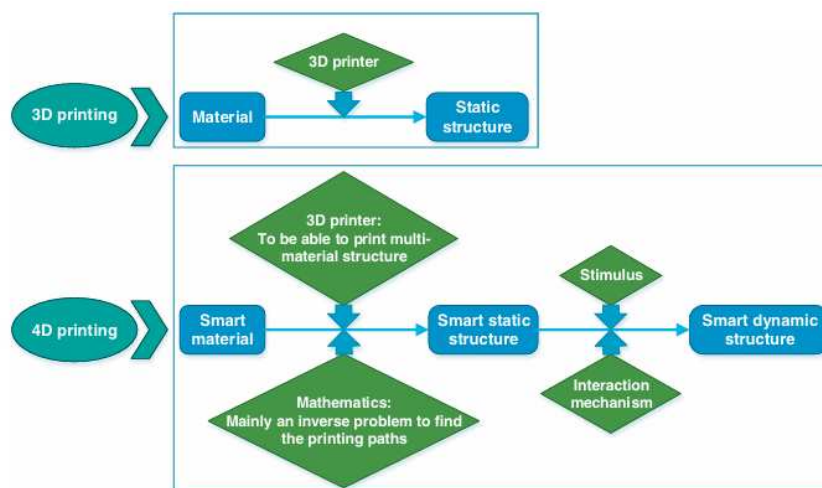


**Figura 3.1:** Differenze principali fra stampa 3D e 4D, tratto da (Farhang Momeni, 2017)

La Figura 3.1 mostra come i componenti fondamentali della stampa 4D siano la struttura di stampa 3D, lo stimolo, il materiale responsivo ad esso, il meccanismo di interazione e la modellazione matematica. Questi elementi consentono un'evoluzione mirata e prevedibile nel tempo delle strutture stampate in 4D.

La possibilità di ottenere strutture dinamiche con un solo processo di stampaggio è uno dei vantaggi principali della stampa 4D. Una struttura stampata in 4D può essere ottenuta combinando più materiali con diverse proprietà, le cui differenze come, ad esempio, il coefficiente di espansione termica o il rapporto di rigonfiamento, porteranno al comportamento mutaforma desiderato, oppure utilizzando direttamente materiali stimoli responsive (*Stimuli Responsive Materials, SRMs*). Gli stimoli utilizzati per attivare le alterazioni di forma, proprietà e/o funzionalità di una struttura stampata in 4D sono stati analizzati nel paragrafo 2.2.

La selezione dello stimolo dipende strettamente dall'applicazione specifica del materiale prodotto che, a sua volta, determina anche i tipi di materiali “smart” da poter impiegare per produrre la struttura.

Le basi fondamentali della stampa 4D non comprendono solo le tecniche di stampa 3D, gli stimoli e gli SRMs: ulteriori fattori fondamentali sono rappresentati dall'interazione dei materiali stessi con gli stimoli applicati e dalla modellazione matematica necessaria a configurare il design della struttura affinché quest'ultima raggiunga il cambiamento di forma, proprietà o funzionalità desiderato.

Lo sviluppo del processo di stampa 4D si basa infatti su un'adeguata modellazione matematica, la quale è necessaria per diversi motivi: essa è utile per prevedere l'evoluzione della forma della stampa nel tempo, fornisce i modelli teorici necessari per evitare collisioni tra i componenti della struttura durante l'operazione di autoassemblaggio, inoltre contribuisce a ridurre il numero di esperimenti basati sui tentativi e i relativi errori associati.

I primi tentativi di stampa 4D prevedono molte ripetizioni per una struttura specifica al fine di ottenere la forma desiderata. I modelli matematici teorici permettono di prevedere la forma finale del materiale unitamente alle sue proprietà. Di conseguenza, il numero di esperimenti di prova può essere ridotto drasticamente (Farhang Momeni, 2017).

I fondamenti della stampa 4D sono illustrati in Figura 3.2.

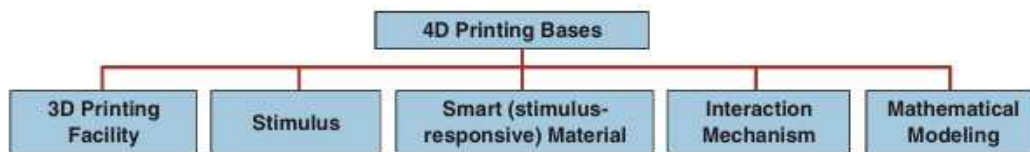


**Figura 3.2:** Fondamenti delle tecniche di stampa 4D, tratto da (Farhang Momeni, 2017)

Rispetto alla stampa 3D convenzionale, la stampa 4D offre la possibilità di realizzare strutture capaci di adattarsi autonomamente alle condizioni operative. Questa caratteristica consente di ridurre il numero di componenti necessari per svolgere una determinata funzione, diminuendo la complessità di assemblaggio e migliorando l'affidabilità del sistema. Inoltre, le strutture stampate in 4D possono essere trasportate in configurazioni compatte e successivamente dispiegate nella loro forma finale direttamente nel luogo di utilizzo.

Le applicazioni della stampa 4D possono essere suddivise in diverse categorie: strutture autoassemblanti, sistemi auto-ripieganti (*self-folding*), dispositivi biomedicali, sensori intelligenti, attuatori morbidi (*soft actuators*), componenti aerospaziali adattativi e metamateriali riconfigurabili.

L'elevata rigidità, la possibilità di recupero totale della deformazione impartita, la facilità di fabbricazione, unitamente alla loro biodegradabilità e biocompatibilità, rendono gli SMP uno dei materiali più promettenti per lo stampaggio in 4D. Inoltre, la bassa conduttività termica degli SMP, unita alla possibilità di produrre schiume a memoria di forma, li rende candidati ideali per realizzare materiali isolanti (Alsha Subash, 2020).

Al giorno d'oggi, le possibili applicazioni della stampa 4D non si limitano al miglioramento delle proprietà meccaniche dei materiali utilizzati. Fin dalla sua introduzione nel 2013, questa tecnologia ha rappresentato un'evoluzione significativa rispetto alla stampa 3D tradizionale, poiché consente di realizzare componenti capaci di modificare autonomamente forma o funzione in risposta a specifici stimoli esterni. Tale caratteristica apre la strada ad applicazioni complesse, difficilmente ottenibili mediante le tecniche di manifattura additiva convenzionali, in settori quali l'industria biomedicale, l'aerospaziale, e, in generale, i dispositivi riconfigurabili. Tuttavia, molte di queste applicazioni sono ancora oggetto di intensa attività di ricerca e richiedono ulteriori sviluppi sia dal punto di vista dei materiali sia delle tecnologie di fabbricazione. Per questo motivo, lo sviluppo di materiali intelligenti con proprietà opportunamente progettate rappresenta un elemento fondamentale per sfruttare appieno le potenzialità della stampa 4D. Materiali programmabili, come le fibre di carbonio, il legno, i tessuti e gli SMP hanno un'influenza innegabile in molte applicazioni, tra cui il settore aerospaziale, automobilistico, tessile, costruttivo e sanitario (Farhang Momeni, 2017). L'insieme degli ambiti di utilizzo dei materiali stampabili in 4D è rappresentato in Figura 3.3.

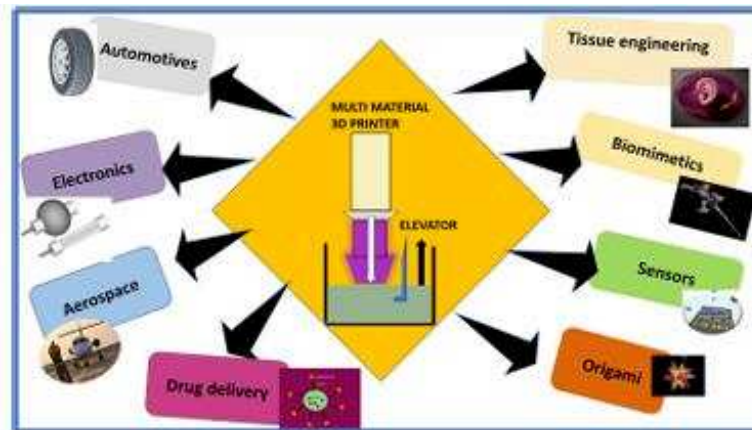


**Figura 3.3:** Tecnologia di stampa 4D e relative applicazioni industriali, tratto da (Alsha Subash, 2020)

I requisiti fondamentali che devono possedere i materiali per essere utilizzati nel processo di stampa 4D sono stampabilità e le proprietà smart (Figura 3.4).

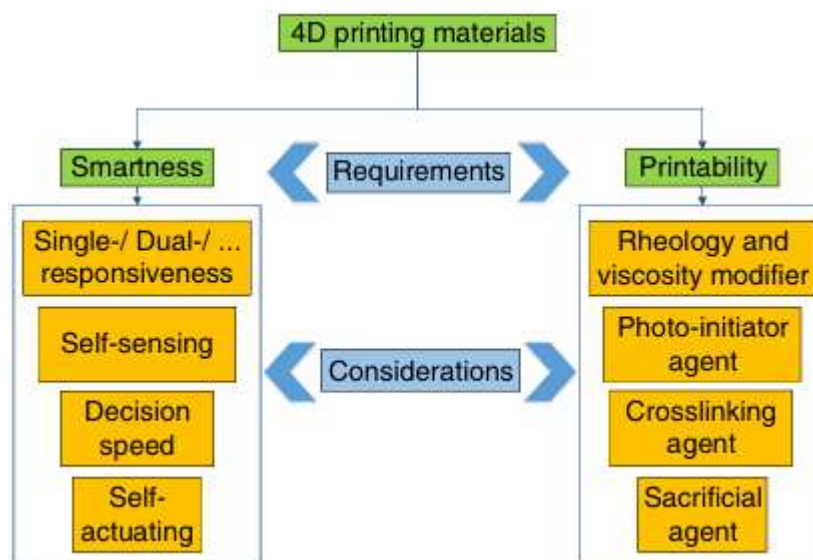


**Figura 3.4:** Requisiti fondamentali dei materiali da utilizzare per la stampa 4D, tratto da (Farhang Momeni, 2017)

Se i materiali non possono essere stampati, la struttura 4D non può essere realizzata. Molti studi hanno utilizzato un modificatore reologico per fornire una viscosità del materiale adeguata ai processi di stampa basati sull'estrusione. Allo stesso modo, il foto-iniziatore e gli agenti di reticolazione sono altri aspetti che devono essere considerati per una corretta stampabilità del materiale. Se la struttura contiene solo materiali non attivi, non può ottenere alcun cambiamento mirato nel tempo in risposta allo stimolo. Inoltre, alcune applicazioni possono richiedere materiali a doppia risposta: per esempio, potrebbe essere necessario che il cambiamento di forma di un campione possa essere attivato sia dall'acqua che dal calore.

Un ulteriore fattore da tenere in considerazione è rappresentato dal fatto che alcuni materiali intelligenti possono percepire lo stimolo applicato ma abbiano un tempo di risposta a quest'ultimo troppo lungo per poter essere utilizzati.

Sebbene il concetto di stampa 4D sia indipendente dalla specifica tecnologia di fabbricazione additiva utilizzata, la scelta della tecnica di stampa influenza significativamente

la risoluzione ottenibile, la selezione dei materiali processabili e la complessità geometrica delle strutture prodotte. Per questo motivo risulta necessario analizzare le principali tecnologie di stampa 3D attualmente impiegate per la fabbricazione di materiali intelligenti.

### 3.2 Tecniche di stampa 3D

Sebbene tutte le tecnologie di manifattura additiva condividano un flusso di lavoro generale, illustrato in Figura 3.5, esse differiscono profondamente per il principio fisico di funzionamento, per la tipologia di materiale impiegato e per le modalità con cui quest'ultimo viene trasformato nel componente finale. Per tale motivo, lo standard internazionale ISO/ASTM 52900 classifica i processi di Additive Manufacturing (AM) in sette categorie principali: Material Extrusion, Vat Photopolymerization, Powder Bed Fusion, Material Jetting, Binder Jetting, Directed Energy Deposition e Sheet Lamination.



Figura 3.5: Schema generale dei processi di stampa 3D, tratto da (Alsha Subash, 2020)

Successivamente verranno descritte le tecnologie di manifattura additiva maggiormente utilizzate per la fabbricazione di materiali polimerici, poiché più inerenti all'ambito della presente tesi, in quanto rappresentano i processi di interesse per la realizzazione di resine acriliche fotoreticolabili a memoria di forma.

Le tecniche di stampa dedicate ai materiali polimerici si distinguono principalmente per lo stato fisico della materia prima e per il meccanismo con cui essa viene consolidata durante il processo produttivo. In particolare, possono essere ricondotte a tre famiglie:

- Material Extrusion, nella quale un filamento termoplastico viene riscaldato ed estruso attraverso un ugello riscaldato; la tecnologia più rappresentativa di questa categoria è la Fused Deposition Modelling (FDM);
- Powder Bed Fusion, in cui la materia prima è costituita da un letto di polvere polimerica che viene consolidata localmente mediante una sorgente energetica ad elevata intensità; la tecnologia maggiormente diffusa è la Selective Laser Sintering (SLS);
- Vat Photopolymerization, nella quale una formulazione liquida fotosensibile viene polimerizzata selettivamente mediante esposizione controllata a una sorgente luminosa. A questa categoria appartengono la Stereolithography (SLA) e il Digital Light Processing (DLP).

Ciascuna tecnologia presenta vantaggi e limitazioni che dipendono direttamente dal principio di funzionamento adottato. I processi basati sull'estrusione risultano generalmente semplici, economici e adatti alla realizzazione di componenti di grandi dimensioni; le tecniche basate sulla sinterizzazione consentono invece la produzione di geometrie particolarmente complesse senza la necessità di strutture di supporto; infine, i processi di fotopolimerizzazione in vasca permettono di ottenere la migliore accuratezza dimensionale e qualità superficiale,

risultando particolarmente indicati per la fabbricazione di microstrutture e dispositivi ad elevata precisione.

Poiché il presente lavoro sperimentale riguarda lo sviluppo di formulazioni fotoreticolabili destinate alla stampa mediante tecnologia Digital Light Processing (DLP), l'attenzione sarà rivolta principalmente ai processi appartenenti alla categoria della Vat Photopolymerization. Verranno tuttavia introdotte anche le tecnologie FDM e SLS, al fine di fornire un quadro complessivo delle principali metodologie impiegate nella produzione additiva di materiali polimerici.

Introdotta per la prima volta all'inizio degli anni '90 da Stratasys Inc., USA, la Fused Deposition Modelling (FDM) prevede l'utilizzo di un filamento continuo di un polimero termoplastico utilizzato per stampare in 3D strati consecutivi di materiale. Il filamento viene riscaldato in modo che raggiunga uno stato rammollito e possa essere estruso dall'ugello fino a raggiungere la superficie della piattaforma o gli strati stampati in precedenza.

Uno dei fattori più importanti in questo processo riguarda la termoplasticità del materiale utilizzato: lo spessore degli strati e l'infiltrazione di aria fra gli stessi influenzano le proprietà del materiale finale causando una riduzione delle sue proprietà meccaniche.

I principali vantaggi della FDM sono il basso costo, l'alta velocità di produzione dei campioni e la relativa semplicità del processo. D'altra parte, la scarsa qualità superficiale dei pezzi stampati, le loro contenute proprietà meccaniche unitamente al numero limitato di materiali termoplastici disponibili all'utilizzo, rappresentano i principali svantaggi di questa tecnica (Tuan D. Ngo, 2018).

Nonostante le sopracitate limitazioni, la tecnica FDM rappresenta il processo di stampa 3D più utilizzato al giorno d'oggi, con una quota di mercato che si attesta al 41.5% (secondo il Rapporto di Wholer) (Alsha Subash, 2020).

La panoramica del processo di stampa FDM e dei relativi componenti è fornita in Figura 3.6.

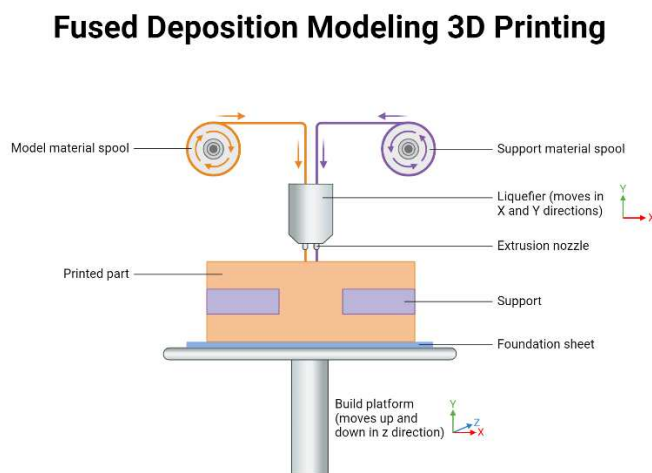


**Figura 3.6:** Schema del processo di stampa tramite FDM, tratto da (*assets-global.website-files.com, 2024*)

Un ulteriore processo di AM, molto utilizzato per la prototipazione rapida e la creazione di utensili, è la sinterizzazione laser selettiva (SLS). Questa tecnica utilizza polveri come materia

prima e si serve di un fascio laser continuo o a impulsi (tipicamente a base  $CO_2$ ) come fonte di calore per sinterizzare le polveri, impartendo la forma predeterminata all'oggetto in base al file CAD o STL di provenienza.

La dimensione delle particelle di polvere solitamente varia fra i  $10\ \mu m$  e i  $150\ \mu m$ .

Il processo SLS è governato dalle proprietà di assorbimento delle polveri poiché, quando il raggio laser entra in contatto con le particelle delle stesse, una parte della sua energia viene assorbita e una parte viene invece riflessa. L'assorbimento di energia termica da parte delle particelle dipende da vari fattori: la distribuzione dimensionale delle particelle stesse (l'assorbimento aumenta all'aumentare dell'omogeneità di quest'ultime), la lunghezza d'onda del raggio laser, la composizione e densità della polvere.

Nel processo SLS, variabili come la potenza del laser e il diametro del fascio nell'area di messa a fuoco rappresentano parametri di primaria importanza per l'ottimizzazione del processo di stampa (Alsha Subash, 2020).

La sinterizzazione laser selettiva può essere utilizzata per una varietà di polimeri, metalli e polveri di leghe. La scansione laser nella SLS non fonde completamente le polveri: è infatti l'elevata temperatura locale sulla superficie dei granuli a provocare la fusione delle polveri a livello molecolare (Tuan D. Ngo, 2018).

Lo schema del processo SLS è mostrato in Figura 3.7.

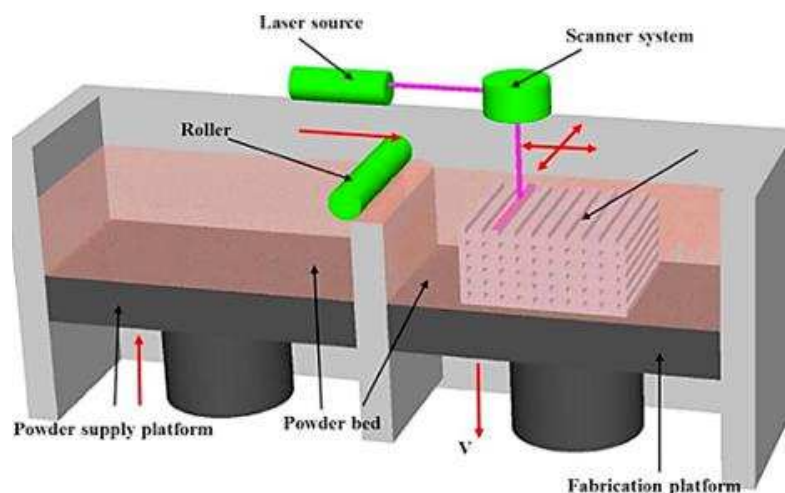


**Figura 3.7:** Schema del processo di stampa tramite SLS, tratto da (Tuan D. Ngo, 2018)

La fotopolimerizzazione in vasca è una categoria di processi di manifattura additiva (AM) in cui il meccanismo fondamentale consiste nell'esposizione selettiva di una resina liquida reattiva (contenente monomeri, oligomeri e un sistema foto-iniziatore) a una radiazione luminosa a una specifica lunghezza d'onda, tipicamente nello spettro ultravioletto. I componenti di una tipica resina utilizzata per fotopolimerizzazione in vasca sono illustrati in Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Componenti di una resina utilizzata per stampa tramite SLA, tratto da (Alsha Subash, 2020)

I fotoni assorbiti dal foto-iniziatore generano radicali liberi o specie cationiche che innescano una reazione chimica di reticolazione (*cross-linking*). Questa converte localmente il monomero liquido in una rete polimerica solida tridimensionale, strato dopo strato. Le due tecnologie pilastro commerciali di questa categoria sono la Stereolitografia (SLA) e il Digital Light Processing (DLP), le quali si differenziano radicalmente per la modalità ottica e cinematografica di proiezione dello stimolo luminoso.

La stereolitografia (SLA) rappresenta la prima tecnica di manifattura additiva commercializzata nella storia, brevettata nel 1986 da Charles Hull. Il processo SLA sfrutta un approccio di scansione vettoriale punto-a-punto. La sorgente luminosa è costituita da un raggio laser UV focalizzato accoppiato a un sistema di specchi motorizzati ad altissima precisione chiamati galvanometri.

Il processo produttivo di un manufatto tramite SLA prevede l'introduzione di un modello CAD 3D rappresentante la geometria del campione che si vuole ottenere, successivamente il software di slicing scompone automaticamente il CAD caricato in sezioni bidimensionali (*layers*). Per costruire ogni strato, i galvanometri deflettono l'asse del fascio UV proiettato lungo le coordinate x e y, lo spot luminoso è quindi guidato punto per punto in modo che possa "disegnare" la sezione solida e i contorni del pezzo direttamente sulla superficie della resina liquida. Al termine della reticolazione del layer, la piattaforma mobile di costruzione si sposta verticalmente di una quota pari allo spessore del singolo layer, così da consentire alla resina liquida di ricoprire la zona precedentemente solidificata.

La risoluzione ottenibile con SLA è correlata al diametro del fascio UV nel punto di fuoco (ovvero il suo spot size), solitamente compreso fra 50–140  $\mu\text{m}$ . L'elevata risoluzione ottenibile permette di ottenere dettagli fini anche lungo i contorni geometrici del pezzo (Marek Pagac, 2021).

Inoltre, i manufatti stampati tramite SLA possiedono elevata isotropia e stabilità dimensionale, tuttavia, poiché il fascio UV deve percorrere l'intera sezione del layer in costruzione prima di passare al successivo, la velocità di stampa tramite SLA è inversamente proporzionale all'area di riempimento e al livello di complessità del layer.

La tecnologia di stampa mediante SLA è visibile in Figura 3.9.

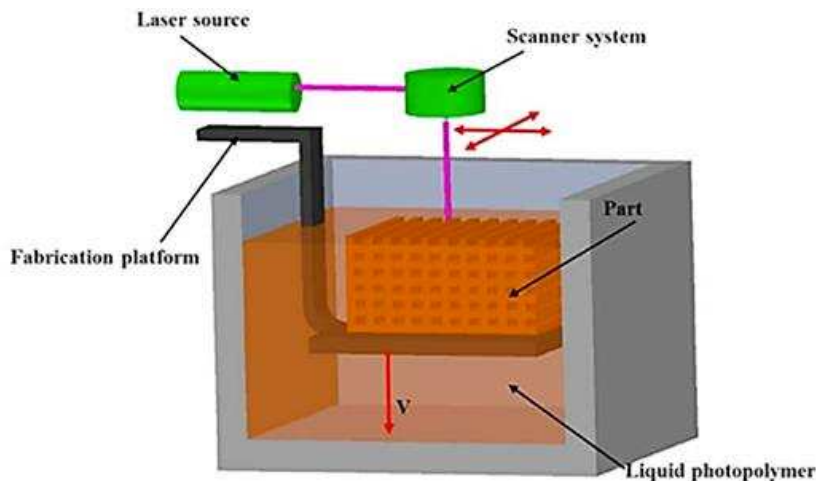


**Figura 3.9:** Schema del processo di stampa tramite SLA, tratto da (Tuan D. Ngo, 2018)

La tecnologia DLP rappresenta l'evoluzione ad alta velocità della fotopolimerizzazione in vasca, introducendo un approccio a proiezione di maschera ottica.

A differenza della SLA, la DLP polimerizza un intero strato bidimensionale simultaneamente. La sorgente luminosa è un proiettore (solitamente a LED UV) accoppiato a un microchip ottico denominato DMD (*Digital Micromirror Device*).

Il chip DMD è costituito da una matrice dinamica di centinaia di migliaia o milioni di specchi microscopici ad attuazione elettrostatica indipendente, corrispondenti esattamente ai pixel della sezione proiettata.

Ogni microspecchio può inclinarsi istantaneamente in due posizioni distinte: "ON" (indirizza il fotone verso la vasca di resina attraverso una finestra trasparente sul fondo) o "OFF" (devia la luce verso un dissipatore termico interno).

L'immagine proiettata funge da vera e propria maschera ottica che eccita istantaneamente l'intero volume del *layer* esposto.

Completata l'esposizione dello strato (che richiede tempi dell'ordine dei secondi), la piattaforma si solleva lungo l'asse Z, la resina liquida fluisce al di sotto e il proiettore visualizza la maschera bidimensionale successiva.

La risoluzione sul piano orizzontale è vincolata dalla dimensione fisica dei pixel proiettati dalla matrice del DMD. L'unità fondamentale polimerizzata nella DLP è un volume parallelepipedo tridimensionale chiamato voxel (pixel volumetrico). Questo può causare il cosiddetto "effetto pixelazione" che consiste in una gradinatura superficiale dell'oggetto stampato.

Tuttavia, la DLP possiede il vantaggio cardine di avere la velocità di stampa costante, indipendentemente dal grado di riempimento della struttura. Questo perché l'intero strato viene esposto nello stesso istante, e perciò il tempo di stampa dipende unicamente dalla dimensione verticale dell'oggetto da stampare, dallo spessore del *layer* imposto, e dalla reattività della resina, risultando indipendente dalla complessità geometrica o dal numero di pezzi disposti sulla piattaforma.

Inoltre, poiché uno strato polimerizza simultaneamente, la forza di adesione che si genera sul fondo della vasca durante il sollevamento dell'asse Z è più elevata rispetto al SLA, richiedendo sistemi di distacco adeguati a evitare la rottura di microstrutture delicate (Rajat Chaudhary, 2023).

Un tipico sistema di stampa DLP è rappresentato in Figura 3.10.

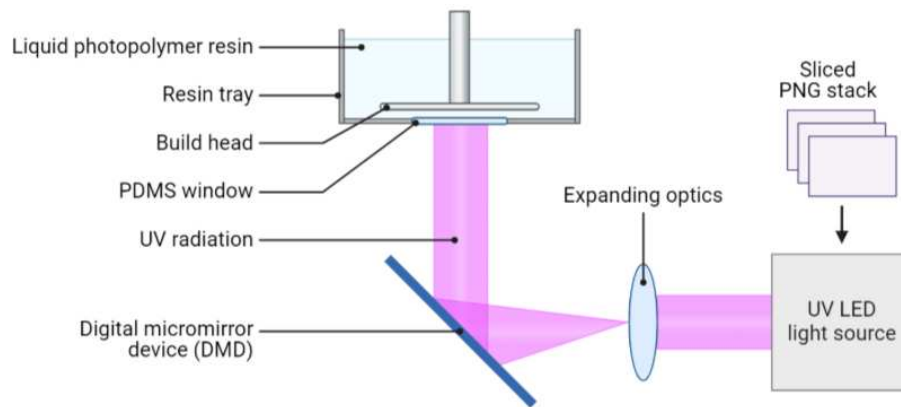


**Figura 3.10:** Schema del processo di stampa tramite DLP, tratto da (Gaia Lugano, 2024)

Tra le tecnologie precedentemente descritte, la Stereolitografia (SLA) e il Digital Light Processing (DLP) rappresentano le soluzioni maggiormente impiegate per la fabbricazione di strutture polimeriche ad alta risoluzione. Entrambe si basano sul fenomeno della fotopolimerizzazione di resine fotosensibili, il cui meccanismo verrà analizzato nel dettaglio nel paragrafo seguente.

### 3.3 Fotopolimerizzazione

In generale la fotopolimerizzazione può essere definita come un metodo utilizzato per produrre reti polimeriche altamente reticolate in cui l'inizio di una reazione chimico-fisica avviene esponendo monomeri fotosensibili (monofunzionali o multifunzionali) a una sorgente luminosa ad alta intensità, solitamente luce UV.

Studi recenti evidenziano come la fotopolimerizzazione sia uno dei metodi più efficienti per ottenere una polimerizzazione quasi istantanea dei monomeri. Il suo potenziale nella produzione rapida di materiali SMM implica una vasta gamma di possibili applicazioni.

A livello pratico, tale meccanismo è utilizzato per la produzione di rivestimenti, nell'industria tessutale, nella fabbricazione di dispositivi microfluidici, nella prototipazione 3D e nella biostampa 4D.

La fotopolimerizzazione offre vantaggi significativi rispetto alle polimerizzazioni avviate termicamente, tra i quali velocità di reazione rapide e controllabili e controllo spaziale e temporale sulla formazione del materiale; per questi motivi le tecniche che sfruttano il meccanismo di fotopolimerizzazione, come la SLA e la DLP, hanno trovato un'ampia varietà di applicazioni industriali.

Esistono tuttavia ancora diversi problemi e complessità associati a questo meccanismo: il ritiro volumetrico, la presenza di monomero non reagito e, non ultima, la suscettibilità all'inibizione da ossigeno nel caso delle fotopolimerizzazioni a radicali liberi.

Le resine fotopolimerizzabili possono essere suddivise in due classi principali, che differiscono per il loro meccanismo di polimerizzazione: polimerizzazioni a radicali liberi fotoattivate (come le polimerizzazioni degli acrilati, di interesse ai fini del presente lavoro di tesi) e polimerizzazioni cationiche fotoattivate (come le polimerizzazioni di epossidi, lattoni ed eteri vinilici, che sono inattivi nei confronti dei radicali).

Al giorno d'oggi la fotopolimerizzazione a radicali liberi rappresenta il meccanismo più ampiamente utilizzato; diversi studi hanno evidenziato come il problema dell'inibizione da ossigeno possa essere superato tramite diverse strategie. Si può, ad esempio, introdurre una concentrazione maggiore di fotoiniziatore, operare in ambiente inerte oppure aggiungere alla formulazione liquida specie chimiche che catturino i radicali.

Rispetto alle polimerizzazioni termiche, le fotopolimerizzazioni raggiungono gradi di conversione ( $\alpha$ ) del monomero più elevati; inoltre, aumentando l'intensità della sorgente luminosa, si ha un aumento di temperatura del campione che, a sua volta, provoca una maggiore mobilità molecolare e, conseguentemente, porta a una conversione finale più elevata (Margit Lang, 2022).

Lo schema generale di una reazione di fotopolimerizzazione è riportato in Figura 3.11.

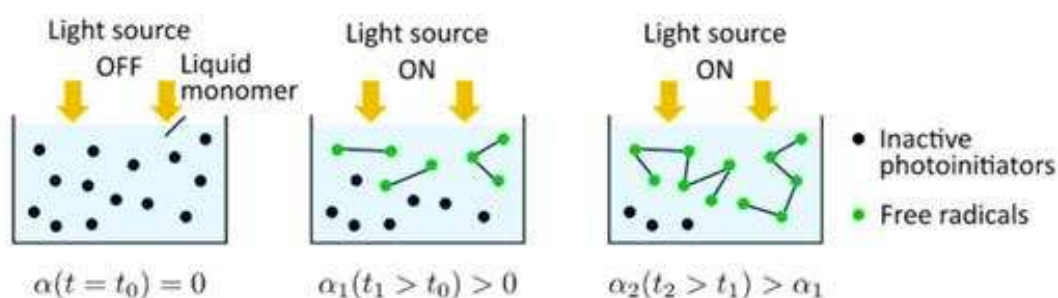


**Figura 3.11:** Schema generale di una reazione di fotopolimerizzazione, tratto da (Margit Lang, 2022)

Una caratteristica della fotopolimerizzazione che viene molto sfruttata nella stampa 3D risiede nella limitata profondità di penetrazione, causata dalla diminuzione dell'intensità luminosa lungo l'altezza della formulazione da polimerizzare, che permette di confinare la polimerizzazione a strati con uno spessore tipico compreso tra 5  $\mu\text{m}$  e 200  $\mu\text{m}$  o, al massimo, di pochi millimetri, controllando quindi la risoluzione di stampa dell'oggetto.

L'assorbimento della luce provoca un decadimento dell'intensità della radiazione all'interno del materiale secondo la legge di Lambert-Beer. La luce incidente è principalmente assorbita dal fotoiniziatore nello strato superiore esposto alla luce, portando a un gradiente dall'alto verso il basso delle specie attive generate fonicamente e, conseguentemente, a un profilo di polimerizzazione nettamente definito all'interno del campione in corso di polimerizzazione. La presenza di fibre come fase di rinforzo può addirittura contribuire a questo limite, riducendo ulteriormente la trasmissione della luce. Pertanto, la fotopolimerizzazione non è adatta per produrre campioni spessi.

Nel caso della fotopolimerizzazione a radicali liberi, la reazione inizia con la generazione di radicali primari, derivanti dalla decomposizione del fotoiniziatore e dalla successiva addizione ad essi di almeno un monomero (Figura 3.12). Questo tipo di reazione non è esente da limitazioni nella sua cinetica causate da possibili reazioni laterali delle specie attive con il solvente, le impurità o gli iniziatori, producendo anch'esse radicali. Tali reazioni impreviste possono influenzare la fotopolimerizzazione stessa, formando polimeri con diverse composizioni e distribuzioni della massa molare (Margit Lang, 2022).

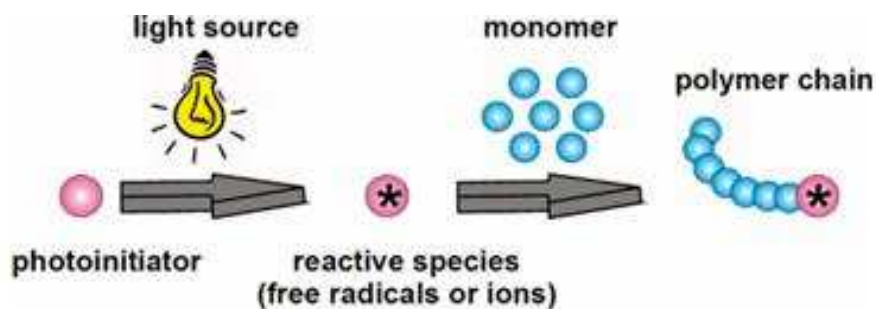


**Figura 3.12:** Schema generale della fotopolimerizzazione radicalica, tratto da (Yusuf Yagci, 2010)

Sebbene dia il nome a tutto il processo, il ruolo che la luce gioca nella fotopolimerizzazione è limitato al primissimo passaggio, cioè l'assorbimento e la generazione delle specie iniziatrici. Pertanto, nonostante il volume ridotto in una formulazione polimerizzabile, il fotoiniziatore svolge un ruolo importante nella reazione di polimerizzazione. Il fotoiniziatore è definito come una molecola o una combinazione di molecole che, mediante l'assorbimento della luce, danno inizio alla polimerizzazione. Nei sistemi fotoreticolabili, i fotoiniziatori influenzano principalmente la velocità di reticolazione, l'ingiallimento e i costi. Tuttavia, altri fattori come la disponibilità commerciale (o la facilità di preparazione), la solubilità e la stabilità di conservazione dovrebbero anch'essi essere presi in considerazione. Inoltre, lo spettro di assorbimento del fotoiniziatore selezionato deve corrispondere alla lunghezza d'onda di emissione della sorgente luminosa affinché possa iniziare la polimerizzazione (Yusuf Yagci, 2010).

Il meccanismo molecolare proprio della polimerizzazione a radicali liberi è mostrato in Figura 3.13.

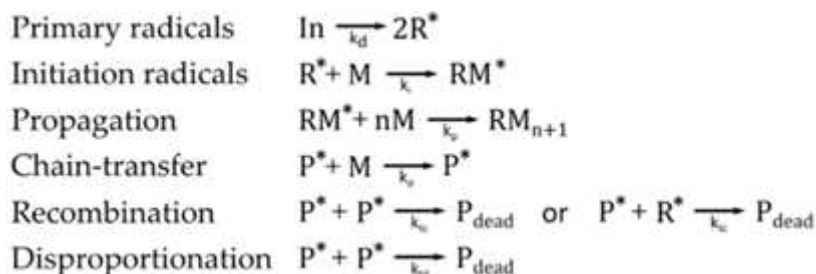


**Figura 3.13:** Meccanismo molecolare della polimerizzazione a radicali liberi, tratto da (Margit Lang, 2022)

La Figura 3.13 mostra come quattro diversi tipi di reazioni possano essere associati alle polimerizzazioni a radicali liberi: in primo luogo si ha la generazione di radicali primari da specie non reattive (iniziazione), successivamente avviene un'addizione radicalica a un monomero adatto (propagazione); il meccanismo continua con reazioni di trasferimento, estrazione di atomi (reazioni di trasferimento di catena e disproporzionamento) e ricombinazione radicale-radicalica. Infine, il disproporzionamento e la ricombinazione di macroradicali o radicali dell'iniziatore rappresentano due tipi di reazioni di terminazione. Quest'ultime sono responsabili di una bassa concentrazione dei centri attivi, dell'ordine di circa  $10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  (Yusuf Yagci, 2010).

Le reazioni di propagazione più comuni sono del tipo testa-testa e testa-coda: ciò implica che gli effetti sterici dei monomeri e dei radicali liberi influenzano notevolmente la polimerizzazione stessa.

I monomeri in grado di effettuare polimerizzazioni a radicali liberi possono essere suddivisi in due categorie: monomeri contenenti anelli saturi o insaturi e monomeri contenenti doppi legami. Fra questi, i monomeri più comuni nelle polimerizzazioni a radicali liberi sono gli alcheni, mostrati in Figura 3.14.

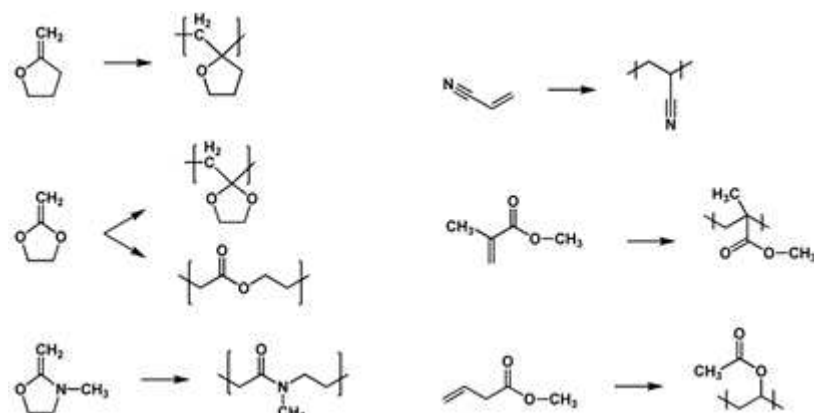


**Figura 3.14:** Struttura chimica di alcuni alcheni tipici utilizzati per effettuare la polimerizzazione a radicali liberi e loro rispettive unità di ripetizione, tratto da (Yusuf Yagci, 2010)

Nella colonna a sinistra in Figura 3.14 sono mostrati alcheni esociclici, ovvero monomeri presentanti un doppio legame C=C in cui uno dei due atomi di carbonio fa parte di un anello; nella colonna a destra, invece, sono visibili monomeri acrilici e vinilici.

Le fotopolimerizzazioni, in particolare quelle che portano a reti reticolate, comportano cambiamenti significativi nelle caratteristiche fisiche del materiale come solubilità, adesione, colore, indice di rifrazione e conducibilità elettrica. Pertanto, la polimerizzazione fotoindotta è stata ampiamente utilizzata nel campo della microfabbricazione, nella produzione di rivestimenti e nella modifica superficiale di dispositivi e materiali, inclusi adesivi e sigillanti, materiali di stampa, materiali ottici, elettro-ottici e materiali elettronici.

Un'altra applicazione interessante della fotopolimerizzazione riguarda la preparazione di nanocompositi basati su argilla polimerica. Tali materiali offrono l'opportunità di combinare i legami dei polimeri con quelli dell'argilla derivanti dalla piccola dimensione delle particelle e dalla grande qualità superficiale, come durezza, resistenza chimica, stabilità termica e ritardanza al fuoco. Tuttavia, la principale preoccupazione per la preparazione di nanocompositi omogenei a base di argilla riguarda il controllo della microstruttura e la separazione delle fasi tra composti organici e inorganici. Il legame a idrogeno o covalente tra la matrice polimerica e la fase di argilla inorganica favorisce le reazioni interfacciali, che portano a ottenere nei materiali finali proprietà superiori rispetto ai compositi classici (Yusuf Yagci, 2010).

Oltre alle applicazioni precedentemente descritte, la fotopolimerizzazione riveste un ruolo fondamentale nella fabbricazione di micro- e nanostrutture caratterizzate da geometrie complesse e da un elevato grado di precisione dimensionale. Tali caratteristiche risultano particolarmente importanti nello sviluppo di metamateriali, ossia materiali artificiali le cui proprietà derivano principalmente dalla loro architettura geometrica piuttosto che dalla sola composizione chimica. Grazie alla possibilità di controllare accuratamente forma, dimensioni e disposizione degli elementi costitutivi, le tecniche di stampa basate sulla fotopolimerizzazione consentono la realizzazione di strutture in grado di interagire in modo controllato con la radiazione elettromagnetica. Tra le applicazioni di maggiore interesse rientrano i metamateriali operanti nella regione delle frequenze Terahertz (THz), i quali rappresentano una promettente piattaforma per lo sviluppo di dispositivi riconfigurabili, sensori avanzati e componenti fotonici innovativi. Per comprendere le basi fisiche e le potenzialità di tali strutture, nel paragrafo

successivo verranno introdotti i principi fondamentali dei metamateriali per applicazioni nel dominio Terahertz.

### 3.4 Stampa 3D nel campo dei Terahertz (THz)

La radiazione Terahertz attraversa la regione spettrale compresa fra le microonde e il medio infrarosso, attestandosi su valori di lunghezza d'onda compresi fra  $30\ \mu\text{m}$  e  $3\ \text{mm}$ , ai quali corrispondono frequenze da  $0.1\ \text{THz}$  a  $10\ \text{THz}$  (Jeongmin Jang, 2024). Vedi Figura 3.15.

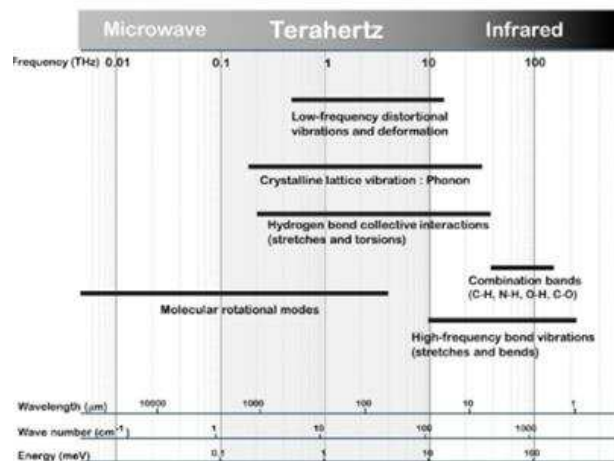


**Figura 3.15:** Spettro dei Terahertz, tratto da (Jeongmin Jang, 2024)

Recentemente definita come “ultima frontiera” dello spettro elettromagnetico, questa banda è rimasta per lungo tempo inesplorata in quanto, almeno fino all’inizio degli anni Ottanta, non erano disponibili sorgenti e rivelatori adeguati.

Nel corso degli ultimi quarant’anni, questa gamma di frequenze è stata rapidamente sviluppata in quanto possiede caratteristiche di notevole interesse; le radiazioni associate non sono ionizzanti e quindi non comportano rischi biologici per l’essere umano, inoltre possono essere trasmesse anche attraverso materiali non polari. L’insieme di queste caratteristiche ha fatto sì che i Terahertz vengano utilizzati nell’imaging biomedico, per analisi non distruttive e comunicazioni wireless di sesta generazione (6G) (Peter Uhd Jepsen, 2011). Vedi Figura 3.16.

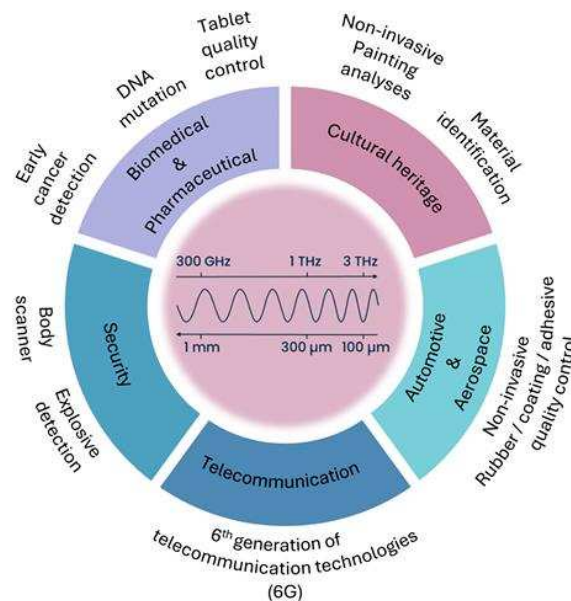


**Figura 3.16:** Rappresentazione schematica dei possibili campi di applicazione della radiazione Terahertz, tratto da (Tosetto, 2025)

Nonostante le innumerevoli applicazioni, ad oggi non si è ancora compreso pienamente come i materiali interagiscano con i Terahertz, soprattutto nel caso dei polimeri, e ciò rappresenta un ostacolo importante da superare per poter sfruttare al massimo le proprietà dei metamateriali stimuli responsive a questa banda di frequenze.

Devono essere utilizzati materiali innovativi per creare dispositivi Terahertz ad alte prestazioni, al fine di ottenere una comprensione più profonda e utilizzare appieno le possibilità offerte dai Terahertz stessi (Ukirade, 2025).

A tal proposito, le tecnologie di stampa 3D stanno attirando sempre più attenzione per la fabbricazione di dispositivi per il controllo e la manipolazione delle onde elettromagnetiche. A causa della limitazione della risoluzione degli strumenti, i metodi di stampa 3D sono stati inizialmente applicati alle frequenze radio (RF) per creare dispositivi come guide d'onda, antenne, filtri, superfici selettive alle frequenze e sottosistemi front-end. Con il rapido sviluppo delle tecnologie di stampa 3D, è stato possibile iniziare a fabbricare strutture aventi risoluzione maggiore, aprendo la possibilità di creare componenti, stampati in 3D, come alternative a basso costo e leggere all'interno delle gamme delle onde millimetriche (mmw) e Terahertz (THz).

Prima di poter produrre tramite AM un dispositivo attivo nei Terahertz, bisogna tener conto dei limiti sulla tolleranza dimensionale e rugosità superficiale della tecnica di stampa utilizzata. Questi due fattori rappresentano le variabili più impattanti sulle prestazioni ottiche dei dispositivi stessi. Per esempio, la perdita ottica di un'antenna stampata in 3D aumenta all'aumentare della sua rugosità superficiale.

L'approccio produttivo deve essere selezionato in funzione dell'applicazione prevista e della geometria del dispositivo; per componenti Terahertz come guide d'onda prodotte tramite AM, è necessario effettuare interventi di post-processing, quali ad esempio rifiniture superficiali, in modo da ottenere una qualità superficiale sufficiente a migliorare le prestazioni ottiche dei dispositivi.

Inoltre, nelle applicazioni ottiche trasmissive, bisogna tener conto anche delle proprietà del materiale scelto per produrre i dispositivi; fattori come l'indice di rifrazione, il coefficiente di

assorbimento e di dispersione del materiale sono fondamentali nel determinare la possibilità di realizzazione di lenti Terahertz ad alta efficienza e a banda larga (Jingye Sun, 2020).

Con i recenti progressi nelle tecniche di prototipazione rapida, come la stereolitografia (SLA) e la modellazione a deposizione fusa (FDM), la stampa diretta di fibre complesse (Figura 3.17) ha guadagnato sempre più importanza, poiché le tecniche di stampa 3D hanno il vantaggio di essere robuste e relativamente economiche, eliminando la necessità di tecniche più costose e complesse. In effetti, la trafilatura delle fibre è altamente efficiente nella fabbricazione di fibre lunghe chilometri con un eccellente controllo della rugosità delle pareti: l'unica limitazione della tecnica consiste nelle inevitabili fluttuazioni termiche superficiali. La rugosità della parete si assesta a valori inferiori al nanometro. Sebbene i metodi di stampa 3D permettano la produzione di fibre a lunghezza teoricamente illimitata, essi sono molto più lenti rispetto alle tecniche industriali consolidate aventi velocità tipiche di fabbricazione delle fibre di  $\sim 0,1 \text{ mm/s}$ . Allo stesso tempo, la lunghezza utile delle fibre per applicazione nei Terahertz è limitata dalle alte perdite ottiche dei materiali attualmente utilizzati ed è tipicamente inferiore a  $10 \text{ m}$ , il che rende le tecniche di stampa 3D potenzialmente utili per la loro produzione.

La produzione di strutture tridimensionali dell'ordine dei centimetri è un procedimento standard per le tecniche di stampa 3D (come SLA e FDM), cosa che le rende un'alternativa robusta per la fabbricazione di fibre Terahertz e persino di dispositivi completi con geometrie trasversali estremamente complesse.

Va inoltre notato che, sebbene fibre di geometria estremamente complessa, come cristalli fotonici e fibre a banda proibita fotonica, siano state ottenute con metodi tradizionali, lo sviluppo dei processi per la fabbricazione di tali fibre è lungo e laborioso, e richiede un investimento infrastrutturale significativo (dell'ordine dei milioni di euro) rispetto alla stampa 3D (sulle decine di migliaia di euro).

La capacità delle tecniche di stampa 3D di produrre fibre di grande diametro, lunghe diversi metri e caratterizzate da geometrie estremamente complesse, rappresenta un importante vantaggio rispetto ai metodi convenzionali. Questa caratteristica costituisce una forte motivazione per ulteriori studi finalizzati alla fabbricazione di fibre e dispositivi ottici operanti nelle bande IR lontano, Terahertz e microonde (Guofu Xu, 2022).

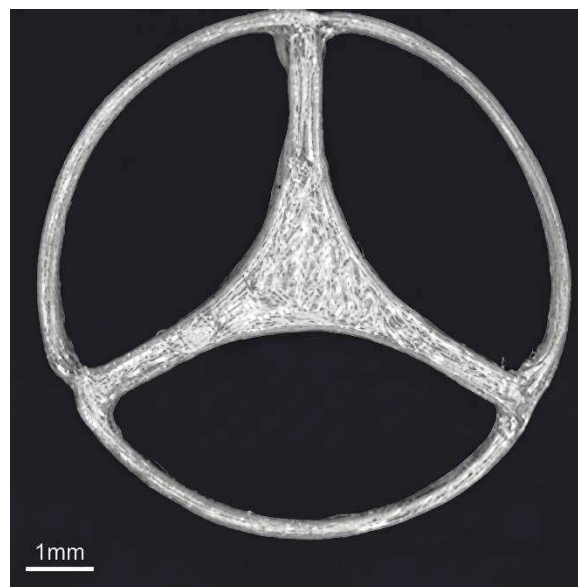


**Figura 3.17:** Sezione trasversale di una fibra stampata tramite FDM, tratto da (Guofu Xu, 2022)

Oltre alla produzione di fibre e componenti ottici, la manifattura additiva sta trovando crescente impiego anche nella realizzazione di dispositivi microelettronici e metamateriali operanti nella banda dei Terahertz.

La possibilità di ottenere design personalizzati, unitamente alla produzione rapida a costi contenuti, rende questa tecnologia adatta a superare le carenze nella fabbricazione di micro- e nano- metamateriali per applicazioni Terahertz.

S. Li et al. hanno proposto di usare la micro-stereolitografia combinata con tecniche di stampa 3D e di deposizione fisica in fase vapore tramite fascio di elettroni (EBPVD) per produrre un metamateriale assorbente nei Terahertz (THz MA) a forma di croce (Figura 3.18), contribuendo significativamente allo sviluppo di tecnologie per la produzione di THz MA.

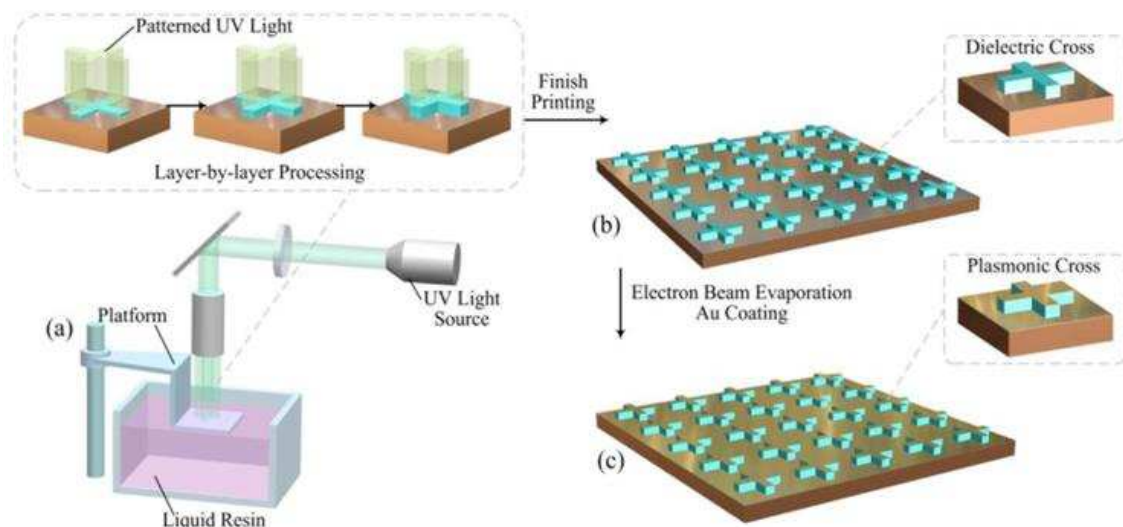


**Figura 3.18:** Processo di fabbricazione del THz MA. (a) Schema della micro-SLA, (b) Array di strutture in resina stampate su foglio di rame, (c) Deposizione di oro tramite EBPVD, tratto da (Shengnan Li, 2021)

Questi risultati dimostrano come la manifattura additiva stia rapidamente evolvendo da semplice strumento di prototipazione a vera e propria tecnologia di fabbricazione per dispositivi Terahertz avanzati, aprendo nuove prospettive nello sviluppo di componenti ottici, fotonici ed elettromagnetici ad alte prestazioni (Shengnan Li, 2021).



## 4 Materiali e Metodi Sperimentali

In questo capitolo saranno descritti i materiali utilizzati durante l'attività sperimentale, la preparazione delle resine liquide e l'ottenimento dei relativi campioni solidi tramite fotopolimerizzazione. In seguito, verranno illustrate le metodologie di analisi effettuate e i dispositivi di caratterizzazione usati.

### 4.1 Materiali

I monomeri acrilati utilizzati per la preparazione delle resine fotopolimerizzabili durante l'attività sperimentale sono:

- Metacrilato Stearilico (ODMA), monomero monofunzionale, di peso molecolare 338.57 Da (Figura 4.1)

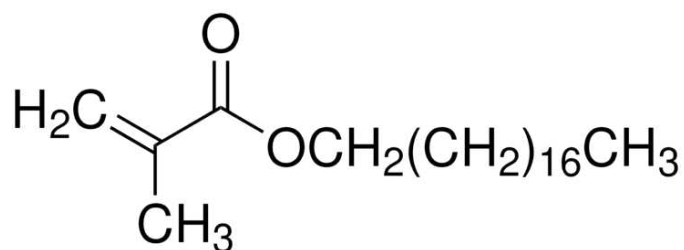


**Figura 4.1:** Struttura chimica dell'ODMA, tratto da (*Sigma Aldrich*)

- Triacrilato di Trimetilpropano (TMPTA), monomero trifunzionale, di peso molecolare 296.32 Da (Figura 4.2)

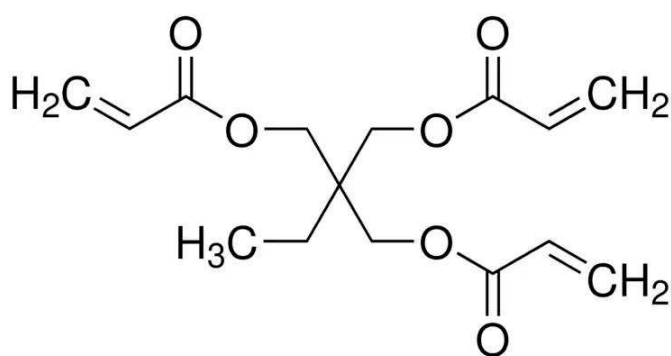


**Figura 4.2:** Struttura chimica del TMPTA, tratto da (*Sigma Aldrich*)

Il fotoiniziatore utilizzato è il 2,4,6-trimetilbenzoilfosfinossido (BAPO), di peso molecolare pari a 418.46 Da, la cui struttura è illustrata in Figura 4.3: si tratta di un fotoiniziatore radicalico che presenta assorbimento nell'UV (Figura 4.4).

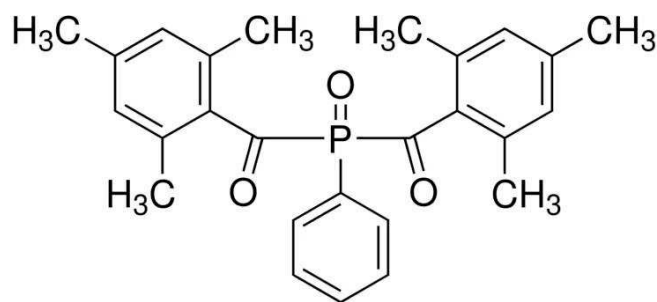


**Figura 4.3:** Struttura chimica del BAPO, tratto da (*Sigma Aldrich*)

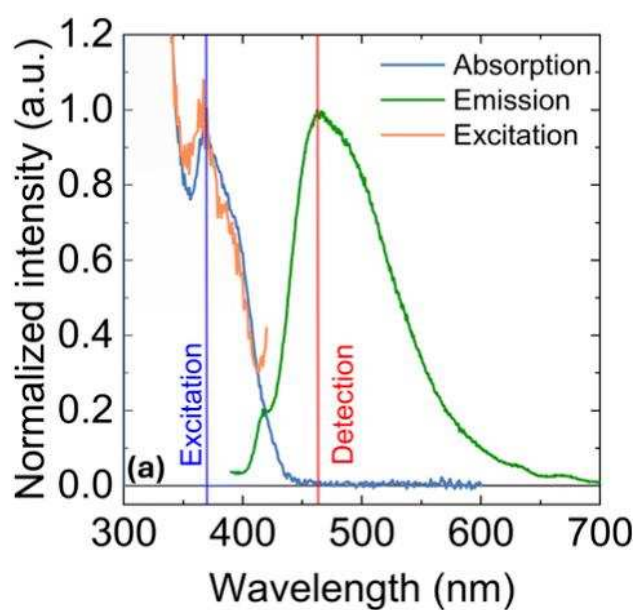


**Figura 4.4:** Spettro di assorbimento, emissione ed eccitazione del BAPO, tratto da (*Marius Navickas, 2025*)

Il solvente utilizzato per diluire le formulazioni prodotte è il normal-esano, il cui peso molecolare vale 86.18 *Da* e la cui formula bruta è mostrata in Figura 4.5.

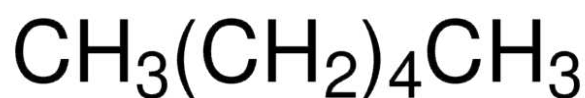


**Figura 4.5:** Formula bruta del n-esano, tratto da (*Sigma Aldrich*)

Nel corso dell'attività sperimentale, sono stati utilizzati tre diversi coloranti:

- N,N-Dimetil-4,4'-Azodianilina (AZO), di peso molecolare pari a 240.30 *Da* (Figura 4.6)

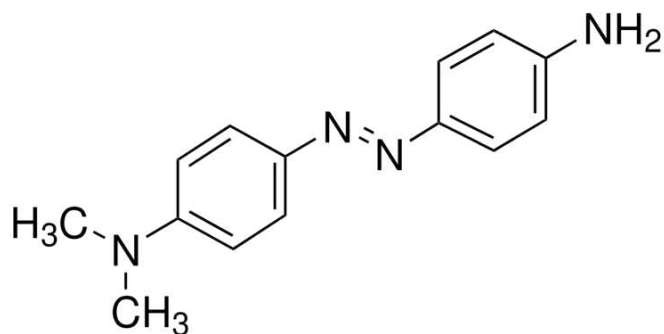


**Figura 4.6:** Struttura chimica dell'AZO, tratto da (*Sigma Aldrich*)

- Rosso metile (METRED), di peso molecolare pari a 269.30 Da (Figura 4.7)

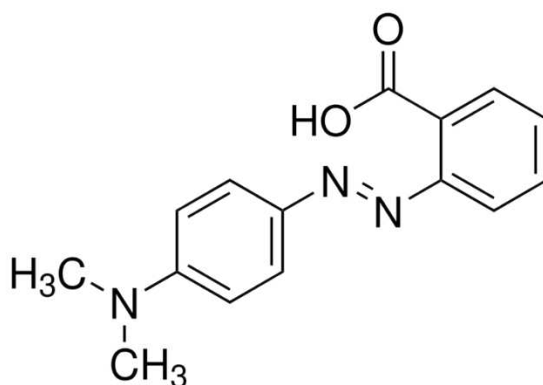


**Figura 4.7:** Struttura chimica del METRED, tratto da (*Sigma Aldrich*)

- Rosso 1 metacrilato disperso (DR1), di peso molecolare pari a 382.41 Da (Figura 4.8)

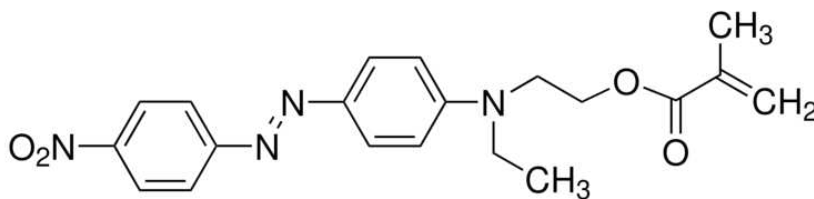


**Figura 4.8:** Struttura chimica del DR1, tratto da (*Sigma Aldrich*)

Tutti i materiali sono stati acquistati presso Sigma Merk e utilizzati tal quale.

## 4.2 Preparazione delle formulazioni

All'inizio dell'attività sperimentale sono state preparate quattro formulazioni di una resina fotoreticolabile costituita al 96% di metacrilato stearilico (ODMA) e al 4% di triacrilato di trimetilpropano (TMPTA); come fotoiniziatore è stato aggiunto 1 *phr* di 2,4,6-trimetilbenzoinfosfinossido (BAPO). Le formulazioni citate hanno all'interno rispettivamente lo 0%, 5%, 10% e 15% in peso di n-esano nel ruolo di solvente. La Tabella 4.1 illustra schematicamente la denominazione e il contenuto delle formulazioni sopracitate.

**Tabella 4.1:** Contenuto e denominazione delle formulazioni iniziali

| % Monomero 1 | % Monomero 2 | Fotoiniziatore    | % Solvente  | Denominazione |
|--------------|--------------|-------------------|-------------|---------------|
| 96% ODMA     | 4% TMPTA     | 1 <i>phr</i> BAPO | 0% n-esano  | TMPTA4_0E     |
|              |              |                   | 5% n-esano  | TMPTA4_5E     |
|              |              |                   | 10% n-esano | TMPTA4_10E    |
|              |              |                   | 15% n-esano | TMPTA4_15E    |

Le soluzioni sono state ottenute grazie a un agitatore magnetico riscaldato a 35°C. Inoltre, durante la produzione delle formulazioni, essendo il BAPO fotosensibile, ogni batch è stato opportunamente schermato dalla luce tramite l'ausilio di carta stagnola.

Dopo aver eseguito i test iniziali è stata selezionata la formulazione TMPTA4\_15E per ulteriori studi, alla quale sono stati aggiunti tre diversi coloranti: N,N-Dimetil-4,4'-Azodianilina (AZO), Rosso metile (METRED) e Rosso 1 metacrilato disperso (DR1). La Tabella 4.2 riassume il contenuto e le denominazioni delle formulazioni prodotte.

**Tabella 4.2:** Contenuto e denominazione delle formulazioni sviluppate

| % Monomero 1 | % Monomero 2 | Fotoiniziatore    | % Solvente  | Contenuto di colorante | Denominazione     |
|--------------|--------------|-------------------|-------------|------------------------|-------------------|
| 96% ODMA     | 4% TMPTA     | 1 <i>phr</i> BAPO | 15% n-esano | /                      | TMPTA4_15E_PURO   |
|              |              |                   |             | 0.1 <i>phr</i> AZO     | TMPTA4_15E_AZO    |
|              |              |                   |             | 0.1 <i>phr</i> DR1     | TMPTA4_15E_DR1    |
|              |              |                   |             | 0.1 <i>phr</i> METRED  | TMPTA4_15E_METRED |

La concentrazione molare di ciascun colorante presente nelle formulazioni è a sua volta riassunta nella Tabella 4.3.

**Tabella 4.3:** Concentrazione molare dei coloranti presenti nelle formulazioni sviluppate

| Campione          | Concentrazione molare (mM) |
|-------------------|----------------------------|
| TMPTA4_15E_AZO    | 3.62                       |
| TMPTA4_15E_DR1    | 2.27                       |
| TMPTA4_15E_METRED | 3.23                       |

### 4.3 Ottenimento dei campioni

La fotopolimerizzazione delle formulazioni è stata effettuata in due set-up differenti: (i) tramite casting (C) e irraggiamento in un fornetto UV (vedi paragrafo 4.3.1), oppure (ii) tramite stampa 3D. In questo secondo caso si è reso necessario un trattamento di post-curing (PC) della durata di 3 minuti in forno UV.

I campioni polimerizzati sono poi stati sottoposti a un trattamento termico (TT) della durata di 24 ore alla temperatura di 65 °C a pressione ambientale, per allontanare il solvente: in quanto l'esano ha una temperatura di ebollizione ( $T_b$ ) pari a 69 °C.

Ai fini della comprensione delle proprietà del materiale e dell'efficacia dei metodi produttivi, alcuni campioni sono stati analizzati anche prima della conclusione dei vari step produttivi, per tale motivo nella Tabella 4.4 sono riassunte le caratteristiche dei campioni analizzati e gli step produttivi per ciascun metodo di analisi svolto.

**Tabella 4.4:** Riepilogo delle caratteristiche dei campioni valutati per ciascuna tipologia di analisi effettuata

| <b>Analisi</b> | <b>Materiale</b>                                                                                            | <b>Tipologia di campione analizzato</b> | <b>Metodo di realizzazione del campione</b> |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Reologia       | TMPTA4_0E<br>TMPTA4_5E<br>TMPTA4_10E<br>TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Resina liquida                          | /                                           |
| Fotoreologia   | TMPTA4_0E<br>TMPTA4_5E<br>TMPTA4_10E<br>TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Resina liquida                          | /                                           |
| DSC            | TMPTA4_0E<br>TMPTA4_5E<br>TMPTA4_10E<br>TMPTA4_15E                                                          | Resina liquida e Polimero reticolato    | C<br>C+UV+PC<br>C+PC+TT                     |
| DMA            | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO                                                                                | Polimero reticolato                     | C+UV+PC+TT                                  |

|                                                             |                                                                     |                                         |                            |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|
|                                                             | TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED                                 |                                         |                            |
| FT-IR                                                       | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Resina liquida e<br>Polimero reticolato | DLP<br>DLP+PC<br>DLP+PC+TT |
| Determinazione<br>del contenuto di<br>gel (GC%)             | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Polimero reticolato                     | DLP+PC+TT                  |
| Spettroscopia UV-<br>VIS                                    | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Resina liquida e<br>Polimero reticolato | C+PC+TT                    |
| Material Testing                                            | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Resina liquida                          | /                          |
| Ottimizzazione dei<br>parametri di<br>stampa 3D             | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Resina liquida                          | /                          |
| Shape Fixity                                                | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Polimero reticolato                     | DLP+PC+TT                  |
| Esposizione UV-<br>VIS e<br>monitoraggio con<br>termocamera | TMPTA4_15E<br>TMPTA4_15E_AZO<br>TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED | Polimero reticolato                     | DLP+PC+TT                  |
| Test two-way                                                | TMPTA4_15E                                                          | Polimero reticolato                     | C+PC+TT                    |
| Test di trazione                                            | TMPTA4_15E_DR1<br>TMPTA4_15E_METRED                                 | Polimero reticolato                     | DLP+PC+TT<br>DLP+PC        |
| Scansione 3D                                                | TMPTA4_15E_METRED                                                   | Polimero reticolato                     | DLP+PC+TT                  |

#### 4.3.1 Fotopolimerizzazione in fornello UV

I film sottili impiegati per le analisi UV-VIS (Paragrafo 4.8), i campioni destinati alla calorimetria a scansione differenziale (DSC, Paragrafo 4.6) e i provini utilizzati per la valutazione preliminare dell'effetto memoria di forma bidirezionale (two-way SME) — condotta sulle formulazioni a minima e massima concentrazione di solvente, rispettivamente TMPTA4\_0E e TMPTA4\_15E (Paragrafo 4.15) — sono stati ottenuti mediante fotopolimerizzazione in atmosfera controllata di azoto. La durata del processo di ottenimento di ogni campione è stata di 20 minuti.

La fotopolimerizzazione è stata eseguita all'interno di un fornello UV di marca ASIGA (modello DR-301C), equipaggiato con una lampada dalla potenza nominale 36 W ; lo strumento utilizzato è mostrato in Figura 4.9.



**Figura 4.9:** Fornello UV utilizzato durante l'attività sperimentale

Si rimarca inoltre che il fornello UV è stato utilizzato anche per i trattamenti di post-curing subiti da ogni campione prodotto.

#### 4.3.2 Fotopolimerizzazione tramite DLP

Il processo di fabbricazione additiva è stato condotto impiegando un sistema di stampa in vasca di polimerizzazione di tipo DLP, equipaggiato con una sorgente LED operante a una lunghezza d'onda di 385 nm (Figura 4.10). Il dispositivo ha un volume di lavoro utile caratterizzato da un'area di base pari a  $51.8 \times 29.2 \text{ mm}^2$  e da un'altezza massima stampabile di 75 mm.



**Figura 4.10:** Stampante DLP e piattaforma con vetrino utilizzati per l'ottenimento dei campioni durante l'attività sperimentale

La gestione delle operazioni e il caricamento dei modelli sono stati effettuati mediante il software “Asiga Composer”, attraverso il quale vengono definiti i vettori di stampa e i relativi parametri operativi.

Il meccanismo di generazione dei singoli strati si basa sulla movimentazione verticale della piattaforma, che opera secondo una configurazione di stampa capovolta (*bottom-up*). Il ciclo di deposizione del singolo layer si articola in tre fasi sequenziali:

1. **Fase di approccio:** La piattaforma si immerge nella vaschetta contenente la formulazione liquida, posizionandosi a una distanza dal fondo pari allo spessore del layer prefissato.
2. **Fase di irraggiamento:** La sorgente LED si attiva per un intervallo di tempo prestabilito, promuovendo la reticolazione locale della resina.
3. **Fase di allontanamento:** La piattaforma si solleva per favorire il distacco dello strato solidificato e consentire il riflusso omogeneo della formulazione liquida prima del ciclo successivo.

Le variabili operative cardine ottimizzate durante il processo includono: lo spessore del layer, l'intensità radiante e il tempo di esposizione. Per specifiche esigenze sperimentali, sono stati modificati anche i tempi di attesa interfase e la velocità di traslazione della piattaforma, così da migliorare la qualità dei campioni prodotti.

Al fine di incrementare la fedeltà di stampa (*printing fidelity*), i campioni sono stati realizzati dividendo l'altezza dell'oggetto in più intervalli (*range*) a parametri differenziati. In particolare, i primi strati (*burn-in layers*) sono stati trattati con densità di energia superiori (tempi o intensità maggiori) per garantire un ancoraggio efficace del polimero alla piattaforma. Inoltre, sulla base di quest'ultima è stato applicato un vetrino incollato, accorgimento tecnico volto a massimizzare la qualità ottica e la trasparenza della superficie di contatto.

A conclusione del processo di stampa, i campioni prodotti sono stati lavati con isopropanolo o etanolo per solubilizzare i residui di monomero non reagito.

#### 4.4 Reologia

La reologia rappresenta il ramo della fisica dedicato allo studio di come la materia si deforma e fluisce. Questa tecnica esamina la relazione che intercorre tra stress e deformazione, collegando le proprietà intrinseche di un materiale alla sua prestazione complessiva. Il reometro applica uno stress o una deformazione a un campione e misura la deformazione o lo stress risultante.

La reologia esplora i materiali attraverso due aspetti principali: la deformazione e il flusso.

Lo sforzo di taglio (Shear Stress, o  $\tau$ ) rappresenta il rapporto fra la forza applicata tangenzialmente a un liquido ( $F$ ) e la sezione su cui agisce la forza stessa ( $A$ ). La relazione per calcolare lo sforzo di taglio vale quindi:

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Lo sforzo di taglio è tipicamente espresso in *MPa*.

Allo stesso modo, la velocità di taglio (Shear Rate, o  $\gamma$ ) quantifica la rapidità di deformazione degli “strati” di fluido a causa della forza tangenziale agente su quest’ultimo. Viene quindi descritto come il gradiente di velocità ( $V$ ) perpendicolare alla direzione del flusso ( $h$ ). La relazione utilizzata per calcolarlo è:

$$\gamma = \frac{V}{h}$$

La viscosità ( $\eta$ ) è definita come la misura quantitativa dell’attrito interno al fluido in esame. Le proprietà dei materiali viscosi descrivono la loro capacità di resistere allo scorrimento quando sottoposti a uno sforzo esterno. La viscosità è direttamente proporzionale alla pressione e inversamente proporzionale alla temperatura.

In base alle relazioni, che intercorrono fra  $\eta$  e  $\gamma$  o fra  $\eta$  e  $\tau$ , i fluidi possono essere classificati in due categorie: fluidi newtoniani, caratterizzati da una relazione lineare fra sforzo e velocità di taglio (perciò la loro viscosità rimane costante al variare di  $\tau$  o di  $\gamma$ ), e fluidi non newtoniani, che hanno  $\eta$  variabile in base alla velocità o sforzo di taglio applicato.

I fluidi non newtoniani si dividono in fluidi pseudoplastici e fluidi dilatanti.

In particolare, i fluidi pseudoplastici mostrano comportamento di tipo Shear Thinning, ovvero la loro viscosità decresce all’aumentare di  $\gamma$ , mentre i fluidi dilatanti sono caratterizzati dal fenomeno dello Shear Thickening, con  $\eta$  che aumenta all’aumentare dello shear rate.

L’insieme di queste tipologie di fluido è illustrato in Figura 4.11.

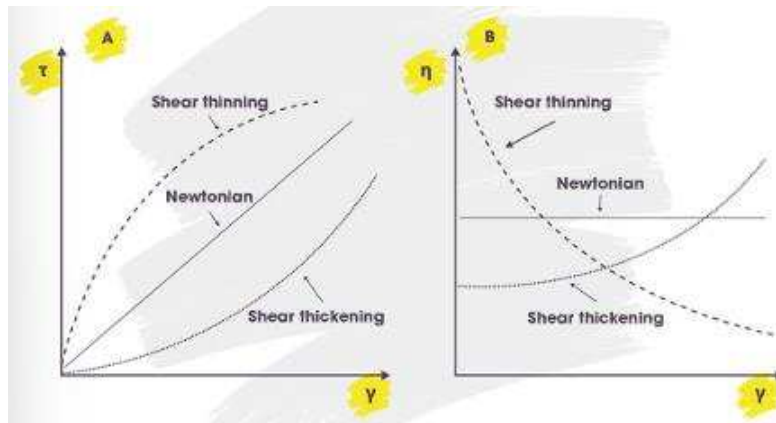


**Figura 4.11:** A) Curve di flusso delle varie tipologie di fluidi, B) Relazione fra viscosità e velocità di taglio nei vari tipi di fluidi, tratto da (Rodrigues, 2025)

Le tecniche utilizzate per misurare le proprietà reologiche dei fluidi si dividono in due categorie principali: rotative e a tubo.

I test rotazionali sfruttano la rotazione di una piastra mobile, conica o cilindrica, su un supporto fisso contenente il campione. Controllando il processo tramite la velocità di rotazione, è possibile studiare fenomeni che dipendono dalla velocità del flusso o dalla portata volumetrica. Controllando la coppia o lo Shear Stress, è possibile studiare applicazioni dipendenti dalla forza. Grazie a queste misurazioni è possibile ottenere le curve di flusso e di viscosità di un fluido.

Il rapporto fra lo stress applicato al campione e la deformazione, che provoca su di esso, fornisce il modulo complesso ( $G^*$ ), ovvero un modo per misurare la rigidità del materiale.

La componente elastica di  $G^*$  è detta modulo conservativo o elastico ( $G'$ ), mentre la componente viscosa viene chiamata modulo dissipativo o viscoso ( $G''$ ), poiché rappresenta la dissipazione di energia.

In un materiale puramente viscoso, lo stress è proporzionale alla velocità di deformazione, mentre in uno puramente elastico la deformazione è proporzionale allo stress applicato.

L'angolo di fase ( $\tan \delta$ ) dà informazioni sul comportamento elastico e viscoso del campione. Un materiale viscoelastico ha un  $\tan \delta$  compreso fra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ : al valore di  $45^\circ$  si associa la transizione del campione in esame dal comportamento simile a un solido elastico a quello proprio di un liquido viscoso (Rodrigues, 2025).

La relazione geometrica che intercorre fra le grandezze sopracitate è illustrata in Figura 4.12.

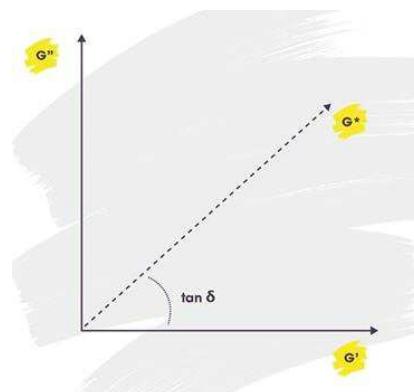


**Figura 4.12:** Relazione geometrica fra  $G'$ ,  $G''$  e  $\tan \delta$ , tratto da (Rodrigues, 2025)

Le prove reologiche effettuate durante l'attività sperimentale si sono svolte in regime di Amplitude Sweep: questa tipologia di test utilizza ampiezze di oscillazione crescenti (mantenendo costante la frequenza) per valutare i moduli del campione in esame. L'Amplitude Sweep è utile per valutare il "campo di linearità" dei materiali, ovvero il range di ampiezze di oscillazione all'interno del quale il valore dei logaritmi di  $G'$  e  $G''$  rimane pressoché costante.

Nel presente lavoro, è stato utilizzato un reometro a piatti paralleli di marca Anton Paar, modello MCR 302, mostrato in Figura 4.13.



**Figura 4.13:** Reometro utilizzato durante l'attività sperimentale

I parametri di processo utilizzati per analizzare le formulazioni in regime di Amplitude Sweep sono elencati in Tabella 4.5.

**Tabella 4.5:** Parametri utilizzati per le analisi reologiche

|                                                         |            |
|---------------------------------------------------------|------------|
| <b>Distanza tra i piatti [<math>\mu\text{m}</math>]</b> | 300        |
| <b>Temperatura [<math>^{\circ}\text{C}</math>]</b>      | 30         |
| <b>Numero di gocce utilizzate</b>                       | 8          |
| <b>Range di ampiezza di oscillazione [%]</b>            | 0.1 - 1000 |
| <b>Frequenza (Hz)</b>                                   | 1          |

## 4.5 Fotoreologia

La fotoreologia permette di studiare un'ampia gamma di materiali fotosensibili ed è in particolare applicabile anche alle resine polimeriche stampabili in 3D.

Questa tecnica combina l'irraggiamento tramite luce UV dei campioni in analisi con misure reologiche effettuate in contemporanea, fornendo informazioni in tempo reale sulla cinetica di gelificazione degli analiti.

L'irraggiamento del campione è effettuato tramite una lampada UV, posta al di sotto del piatto inferiore del reometro; per far sì che la radiazione possa raggiungere il campione, è necessario sostituire il piatto inferiore con un materiale trasparente agli UV (Eleanor L. Quirk,

2025). Nel caso del presente lavoro, è stato utilizzato un piatto in quarzo. Il reometro utilizzato per le analisi è mostrato in Figura 4.13. Per l'irraggiamento dei campioni ci si è serviti di una lampada UV marca HAMAMATSU LIGHTNING CURE TM modello L9588-01A, mostrata in Figura 4.14.



**Figura 4.14:** Lampada UV utilizzata durante l'attività sperimentale

La cinetica di fotopolimerizzazione delle formulazioni esaminate è stata valutata tramite test reologici oscillatori nel tempo (*Time Sweep*). Preliminarmente a tali prove, è fondamentale identificare la regione di viscoelasticità lineare (*Linear Viscoelastic Region, LVR*) del materiale, ovvero l'intervallo di ampiezza in cui la risposta del campione è proporzionale allo sforzo applicato. A tale scopo, è stato eseguito un test preliminare in ampiezza (*Amplitude Sweep*), facendo variare la deformazione a frequenza costante.

Una volta individuato un valore di ampiezza idoneo all'interno della LVR, questo viene mantenuto costante durante le prove in regime di Oscillatory Sweep per osservare l'andamento di  $G'$  e  $G''$  nel tempo. L'accensione della lampada UV in un determinato istante fa sì che possa essere valutata la variazione dei due moduli durante la fotopolimerizzazione delle formulazioni analizzate (Qingbo Wang, 2021).

Per comprendere l'evoluzione delle proprietà viscoelastiche durante la fotopolimerizzazione, in Figura 4.15 viene mostrato l'andamento tipico di una curva fotoreologica, utile a definire i principali parametri che verranno analizzati nel capitolo successivo.

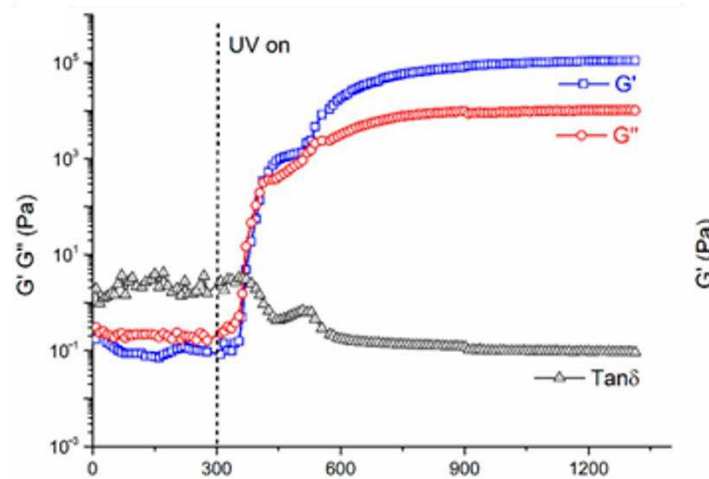


**Figura 4.15:** Curva tipica di un test fotoreologico, tratto da (Goretti Arias-Ferreiro, 2021)

I parametri estrapolabili dal grafico in Figura 3.15 di una tipica prova fotoreologica sono:

- **Tempo di induzione ( $t_{ind}$ ):** Il tempo che intercorre tra l'accensione della lampada UV e l'inizio effettivo della reazione (evidenziato dal primo incremento significativo dei moduli). È un parametro legato alla reattività del sistema e alla presenza di eventuali inibitori (come l'ossigeno).
- **Punto di gel (*Gel Point*):** Convenzionalmente identificato come il punto di crossover in cui il modulo elastico e il modulo viscoso si equivalgono ( $G' = G''$ ). Rappresenta la transizione del materiale dallo stato viscoso allo stato solido. Nel contesto della stampa 3D, il raggiungimento del punto di gel è importante in quanto rappresenta la soglia minima strutturale per garantire la solidificazione e la fedeltà geometrica dello strato stampato.
- **Modulo a plateau ( $G'$ ):** Il valore raggiunto dal modulo di immagazzinamento a fine reazione, indicativo della densità di reticolazione finale del network polimerico.

Il setup sperimentale utilizzato per condurre le prove fotoreologiche in regime di Oscillatory Sweep è mostrato in Figura 4.16, mentre i parametri di processo utilizzati per le stesse sono riassunti in Tabella 4.6.

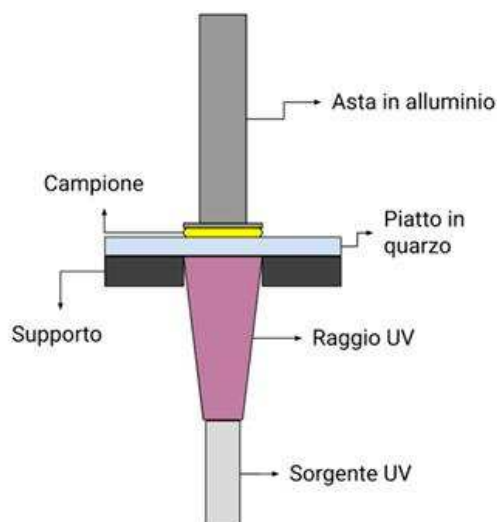


**Figura 4.16:** Setup sperimentale per i test fotoreologici, tratto da (Tosetto, 2021)

**Tabella 4.6:** Parametri utilizzati per le analisi fotoreologiche

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Distanza tra i piatti [<math>\mu\text{m}</math>]</b>               | 300 |
| <b>Temperatura [<math>^{\circ}\text{C}</math>]</b>                    | 30  |
| <b>Numero di gocce utilizzate</b>                                     | 8   |
| <b>Ampiezza di oscillazione [%]</b>                                   | 50  |
| <b>Intensità luce lampada UV [<math>\text{mW}/\text{cm}^2</math>]</b> | 70  |
| <b>Instante di accensione della lampada UV [s]</b>                    | 60  |
| <b>Frequenza (Hz)</b>                                                 | 1   |

#### 4.6 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una tipologia di analisi termica che permette di valutare le temperature di transizione caratteristiche di un materiale quando sottoposto a cicli di raffreddamento/riscaldamento definiti.

L'analisi consiste nel valutare la differenza di flusso di calore fra un campione e un riferimento inerte, mentre entrambi vengono riscaldati in modo controllato

Durante il riscaldamento o il raffreddamento, eventuali trasformazioni fisiche o chimiche del campione, quali transizioni vetrose, cristallizzazione o fusione, determinano una variazione del flusso di calore assorbito o rilasciato dal materiale, la quale viene registrata dallo strumento in funzione della temperatura.

I fenomeni endotermici, come transizione vetrosa o fusione, richiedono un surplus di potenza rispetto al riferimento, in quanto il campione necessita di calore per poter riorganizzare la propria struttura.

Al contrario, i fenomeni esotermici, per esempio cristallizzazione o reticolazione, fanno sì che il campione in analisi rilasci calore, provocando una riduzione di potenza fornita dallo strumento al suo alloggiamento.

Nel caso specifico dei polimeri a memoria di forma, tale analisi è fondamentale per mappare la temperatura di attivazione del meccanismo di SME. Lo spettro DSC del Politetrafluoroetilene (PET), polimero semicristallino largamente utilizzato, è fornito in Figura 4.17 a titolo esemplificativo.

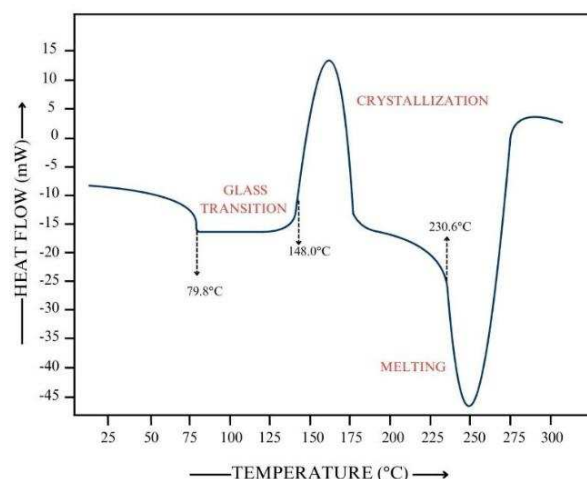


**Figura 4.17:** Spettro DSC del PET, tratto da (Shetty, s.d.)

Nel presente lavoro è stata utilizzata una macchina DSC marcata METTLER TOLEDO, modello DSC3, mostrata in Figura 4.18.



**Figura 4.18:** Dispositivo DSC utilizzato durante l'attività sperimentale

Le analisi svolte sono state condotte su campioni di massa compresa fra 10 *mg* e 15 *mg*, sigillati in crogioli di alluminio e flussati con azoto gassoso (50 *mL/min*) per prevenire l'ossidazione termica. Per eliminare la storia termica pregressa associata ai processi di lavorazione e stampaggio, è stato applicato un ciclo di riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento.

Sono state analizzate sia le formulazioni liquide sia i relativi polimeri.

Il metodo utilizzato per i campioni reticolati ha previsto una prima isoterma a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguita da una rampa termica con una velocità di riscaldamento di  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  fino alla temperatura di  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . È stato poi eseguito un raffreddamento alla stessa velocità ( $-10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ) per tornare alle condizioni iniziali ( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e infine, dopo un'opportuna isoterma atta ad assicurarsi che i campioni si trovassero effettivamente alla temperatura di  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , è stata effettuata un'ultima rampa termica, con gli stessi parametri della prima, per arrivare nuovamente a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

I parametri di processo del metodo sopracitato sono riportati in Tabella 4.7.

**Tabella 4.7:** Parametri di processo utilizzati per l'analisi DSC dei campioni con quantitativo crescente di solvente

| <b>Isoterma 1</b> | <b>Riscaldamento 1</b> | <b>Raffreddamento 1</b> | <b>Isoterma 2</b> | <b>Riscaldamento 2</b> |
|-------------------|------------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|
| -40 °C            | Max:120°C<br>10°C/min  | Min: -40°C<br>-10°C/min | -40°C             | Max:120°C<br>10°C/min  |

Il polimero TMPTA4\_15E è stato testato anche a diverse velocità di raffreddamento. In particolare, sono state effettuate prove aggiuntive con velocità di raffreddamento rispettivamente di  $-5\text{ °C/min}$ ,  $-20\text{ °C/min}$ ,  $-30\text{ °C/min}$  e  $-40\text{ °C/min}$  (Tabella 4.8).

**Tabella 4.8:** Parametri di processo utilizzati per l'analisi DSC dei campioni di TMPTA4\_15E

| <b>Isoterma 1</b> | <b>Riscaldamento 1</b> | <b>Raffreddamento 1</b>   | <b>Isoterma 2</b> | <b>Riscaldamento 2</b> |
|-------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|------------------------|
| -40 °C            | Max:120°C<br>10°C/min  | Min: -40 °C<br>-5 °C/min  | -40 °C            | Max:120°C<br>10°C/min  |
|                   |                        | Min: -40 °C<br>-10 °C/min |                   |                        |
|                   |                        | Min: -40 °C<br>-20 °C/min |                   |                        |
|                   |                        | Min: -40 °C<br>-30 °C/min |                   |                        |
|                   |                        | Min: -40 °C<br>-40 °C/min |                   |                        |

Sono state eseguite analisi anche sulle formulazioni liquide e sul monomero ODMA, al fine di valutarne le temperature di fusione e di cristallizzazione. Tale metodo ha previsto una prima isoterma a  $30\text{ °C}$ , seguita da un lento raffreddamento ( $-1\text{ °C/min}$ ) fino a  $0\text{ °C}$ , con conseguente isoterma e un secondo lento riscaldamento alla stessa velocità per tornare nuovamente a  $30\text{ °C}$ . I parametri di questo processo sono indicati in Tabella 4.9.

**Tabella 4.9:** Parametri di processo utilizzati per l'analisi DSC delle formulazioni liquide e dell'ODMA

| <b>Isoterma 1</b> | <b>Raffreddamento 1</b> | <b>Isoterma 2</b> | <b>Riscaldamento 2</b> |
|-------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|
| 30 °C             | Min: 0°C<br>-1°C/min    | 0°C               | Max:30°C<br>1°C/min    |

#### 4.7 Analisi dinamo-meccanica (DMA)

L'analisi dinamo-meccanica (*Dynamic Mechanical Analysis, DMA*) è una tecnica termomeccanica utile a caratterizzare le proprietà viscoelastiche dei materiali polimerici. La prova consiste nell'applicazione di una sollecitazione (sforzo o deformazione) oscillatoria a frequenza controllata, monitorando la risposta meccanica del campione in un intervallo definito di temperatura, tempo o frequenza.

A differenza dei solidi elastici ideali (che rispondono istantaneamente allo sforzo) e dei fluidi viscosi ideali (in cui lo sforzo è proporzionale alla velocità di deformazione), i polimeri presentano un comportamento viscoelastico. Essi manifestano simultaneamente la capacità di immagazzinare energia meccanica in modo reversibile (comportamento elastico) e la capacità di dissipare energia attraverso flussi viscosi e attriti molecolari interni (comportamento viscoso).

Al fine di non alterare la struttura macroscopica del materiale durante l'analisi, le prove DMA vengono condotte all'interno della LVR.

In questo regime di sollecitazione, la risposta del materiale è lineare e i parametri viscoelastici (ovvero i moduli reologici) risultano indipendenti dall'ampiezza della deformazione o dallo stress applicato.

Imponendo al provino una deformazione sinusoidale nel tempo ( $t$ ) a una determinata frequenza ( $\omega$ ), si ha:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

dove  $\gamma_0$  rappresenta l'ampiezza massima della deformazione. La risposta in sforzo tangenziale ( $\tau(t)$ ) del materiale viscoelastico sarà anch'essa sinusoidale e alla stessa frequenza, ma presenterà un ritardo temporale quantificabile tramite l'angolo di sfasamento  $\delta$  (o angolo di fase):

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Come illustrato schematicamente in Figura 4.19, l'angolo  $\delta$  definisce la natura del materiale:

- Per un solido elastico ideale, la risposta è istantanea e in fase con la sollecitazione, per cui l'angolo di sfasamento risulta essere pari a  $0^\circ$ .
- Per un fluido viscoso ideale, lo sforzo massimo coincide con la massima velocità di deformazione, generando uno sfasamento pari a  $90^\circ$ .

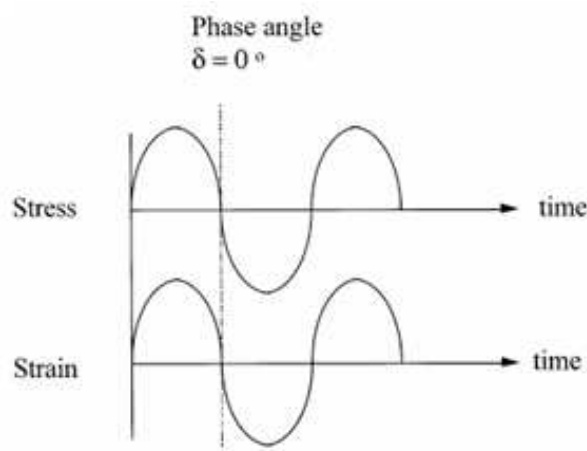


**Figura 4.19:** Risposta istantanea di un solido elastico ideale dopo l'applicazione di uno stress oscillatorio, tratto da (Jones, 1999)

Per i materiali viscoelastici, l'angolo assume valori intermedi, compresi fra  $0^\circ$  e  $90^\circ$ .

Sviluppando l'equazione dello sforzo, è possibile scomporre la risposta del materiale in una componente in fase con la deformazione e in una componente fuori fase di  $90^\circ$ :

$$\tau(t) = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)]$$

Da questa scomposizione si definiscono i due moduli fondamentali:

- **Modulo di immagazzinamento (*Storage Modulus*,  $G'$ ):** rappresenta la componente elastica del comportamento viscoelastico ed è proporzionale all'energia meccanica immagazzinata e recuperabile per ciclo di oscillazione. È direttamente correlato alla rigidità del materiale
- **Modulo di perdita (*Loss Modulus*,  $G''$ ):** rappresenta la componente viscosa ed è proporzionale all'energia irreversibilmente dissipata sotto forma di calore a causa degli attriti molecolari durante lo scorrimento delle catene polimeriche

Il rapporto tra l'energia dissipata e quella conservata definisce il fattore di smorzamento, noto come fattore di perdita ( $\tan \delta$ ):

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

Attraverso i numeri complessi, le proprietà viscoelastiche possono essere espresse in modo compatto mediante il modulo complesso ( $G^*$ ):

$$G^* = G' + iG''$$

Come evidenziato nel diagramma presente in Figura 4.20, il modulo complesso descrive la resistenza totale del materiale alla deformazione dinamica (Jones, 1999).

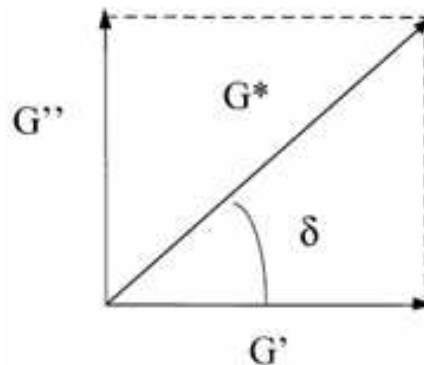


**Figura 4.20:** Diagramma vettoriale rappresentativo delle relazioni geometriche tra  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  e  $\delta$

In un primo momento sono state eseguite analisi DMA su campioni reticolati di opportuna geometria delle formulazioni TMPTA4\_0E e TMPTA4\_15E.

I parametri di processo utilizzati per le prove sono riassunti in Tabella 4.10.

**Tabella 4.10:** Parametri di processo utilizzati per i test DMA su TMPTA4\_0E e TMPTA4\_15E

| Campione   | Deformazione percentuale costante (%) | Frequenza costante (Hz) | Rampa termica impostata (°C) | Velocità di riscaldamento (°C/min) |
|------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| TMPTA4_0E  | 0.01%<br>(campioni in LVR)            | 1 Hz                    | [-20°C;100°C]                | 1.8 °C/min                         |
| TMPTA4_15E |                                       |                         |                              |                                    |

Ulteriori analisi DMA eseguite durante l'attività sperimentale sono state effettuate grazie alla collaborazione della Professoressa Giulia Scalet e della Dottorssa Nicoletta Inverardi dell'Università degli Studi di Pavia nel laboratorio *ProMast Lab*.

Sono stati analizzati campioni di TMPTA4\_15E con e senza dye.

Il dispositivo utilizzato è marcato TA Instruments, modello Discovery DMA 850 (Figura 4.21).



**Figura 4.21:** Dispositivo DMA utilizzato durante l'analisi sperimentale, tratto da (TA Instruments)

I parametri utilizzati per le misurazioni sono mostrati in Tabella 4.11.

**Tabella 4.11:** Parametri impostati per le analisi DMA dei campioni

| Temperatura di inizio analisi (°C) | Temperatura di fine analisi (°C) | Rampa termica impostata (°C/min) | Ampiezza di deformazione (%) | Frequenza (Hz) |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------|
| 0°C                                | 60°C                             | 2°C/min                          | 0.01%                        | 1 Hz           |

#### 4.8 Analisi FT-IR: Determinazione del grado di conversione (CD%)

La spettroscopia IR studia l'interazione della materia con la radiazione luminosa nella regione dell'infrarosso: i fotoni del fascio attivano i modi vibrazionali caratteristici dei legami chimici presenti all'interno del campione.

Grazie a questa tecnica si può valutare la struttura chimica di un materiale analizzando il suo spettro IR: in particolare, vengono valutate la lunghezza d'onda dei picchi principali e l'area sottesa da quest'ultimi.

Le formulazioni liquide e i campioni polimerizzati sono state analizzate tramite FT-IR. Il metodo applicato è stato la riflettanza totale attenuata (ATR), utilizzando il diamante come componente di dispersione.

Lo strumento utilizzato per le analisi è uno spettrometro FT-IR Nicolet iS50 (Figura 4.22).



**Figura 4.22:** Dispositivo FT-IR utilizzato durante l'analisi sperimentale

La spettroscopia FT-IR è stata utilizzata per lo studio dei gradi di conversione delle diverse formulazioni.

I picchi a  $810\text{ cm}^{-1}$  corrispondono all'assorbimento dovuto al bending del legame  $C-H$  del gruppo acrilico e metacrilico il quale andrà diminuendo durante la polimerizzazione. È possibile quantificare il grado di conversione (CD%) del campione polimerizzato andando a confrontare la diminuzione di questo segnale rispetto al precursore non reticolato. Questa variazione deve però essere normalizzata rispetto al quantitativo di materiale analizzato, per tale scopo si utilizza il segnale a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , il quale è dovuto allo stretching del legame  $C=O$  del gruppo acrilato. La formula utilizzata per il calcolo del grado di conversione è:

$$CD\% = \left[ 1 - \frac{(Area_{810}/Area_{1730})_{campione}}{(Area_{810}/Area_{1730})_{formulazione}} \right] \cdot 100$$

##### 4.8.1 Determinazione del contenuto di gel (GC%)

La determinazione del contenuto di gel (GC%) permette di determinare la frazione insolubile del campione grazie a un processo di estrazione con un solvente opportuno.

La prova si è svolta ponendo dei campioni polimerizzati di massa nota all'interno di retine metalliche opportunamente tarate (Figura 4.23).



**Figura 4.23:** Retine metalliche con campioni all'interno utilizzate per la determinazione del contenuto di gel

Il sistema formato è stato lasciato in un bagno di cloroformio per 24 ore, successivamente i campioni sono stati estratti e il solvente è stato rimosso per evaporazione per 24 h. Tramite la valutazione della variazione della massa del campione prima (*massa iniziale* –  $m_i$ ) e dopo l'analisi (*massa finale* –  $m_f$ ), è stato calcolato il contenuto di gel percentuale grazie alla relazione:

$$GC\% = 1 - \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100$$

#### 4.9 Spettrofotometria UV-VIS

La spettrofotometria UV-VIS è una tecnica analitica che misura l'assorbanza o la trasmittanza della luce quando passa attraverso un materiale. L'intervallo tipico di lunghezze d'onda della radiazione emessa dallo strumento varia da 200 nm a 1100 nm. Tuttavia, nella maggior parte delle analisi, considerato che sopra gli 800 nm si entra nella regione IR dello spettro elettromagnetico, si usa un intervallo compreso fra 200 nm e 800 nm.

Questa tecnica permette di analizzare sia campioni liquidi sia reticolati, comparandoli con uno di riferimento, ottenendo informazioni qualitative e/o quantitative sui campioni d'interesse.

Composti covalentemente insaturi, con energie di transizione elettronica equivalenti all'energia della radiazione UV-VIS emessa dallo strumento, assorbono a lunghezze d'onda specifiche. Tali composti sono detti cromofori e determinano il colore dei materiali. Quando la radiazione interagisce con i cromofori causa eccitazione elettronica nel materiale.

In generale, il principio di funzionamento degli spettrofotometri UV-VIS consiste nell'indirizzare la radiazione luminosa prodotta dallo strumento per fare in modo che colpisca il campione d'interesse; un rilevatore sul lato opposto a quello di incidenza del fascio registra la luce trasmessa dall'analita.

Il grado di trasmittanza rappresenta il quantitativo di luce trasmessa attraverso il campione rispetto all'intensità del fascio incidente.

Questa tecnica si basa sulle transizioni elettroniche tipiche delle molecole organiche che assorbono la luce. L'interazione fra il fascio luminoso emesso dallo strumento con tali molecole fa sì che vengano eccitati elettroni permettendo loro di passare da un orbitale molecolare ad energia inferiore (Highest Occupied Molecular Orbital, o HOMO) ad uno non occupato avente energia superiore (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, o LUMO) (Figura 4.24).

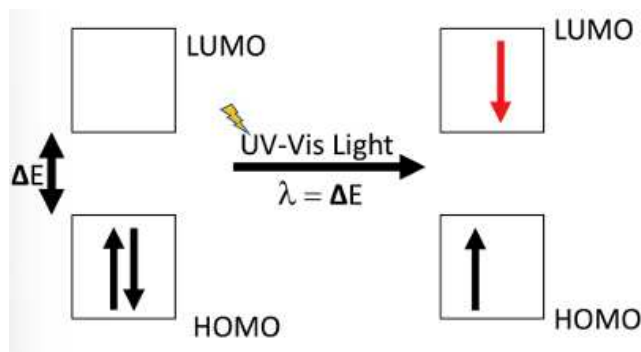


**Figura 4.24:** Schema del passaggio degli elettroni fra HOMO e LUMO, tratto da (Fellipy S. Rocha, 2018)

Gli spettri forniti da questo tipo di analisi riportano solitamente la lunghezza d'onda espressa in nanometri sull'asse x e l'assorbanza sull'asse y.

Il grado di assorbanza della luce ( $A$ ) è proporzionale allo spessore del campione ( $b$ ), alla sua concentrazione ( $C$ ) e a un coefficiente caratteristico di ogni composto denominato coefficiente di assorbimento molare ( $\epsilon$ ). L'assorbanza si calcola grazie all'utilizzo della legge di Lamber-Beer:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot C$$

dove il parametro  $I_0$  rappresenta l'intensità della radiazione incidente il campione e  $I$  l'intensità della radiazione uscente dallo stesso.

Lo schema di funzionamento di un tipico spettrofotometro UV-VIS è riportato in Figura 4.25.

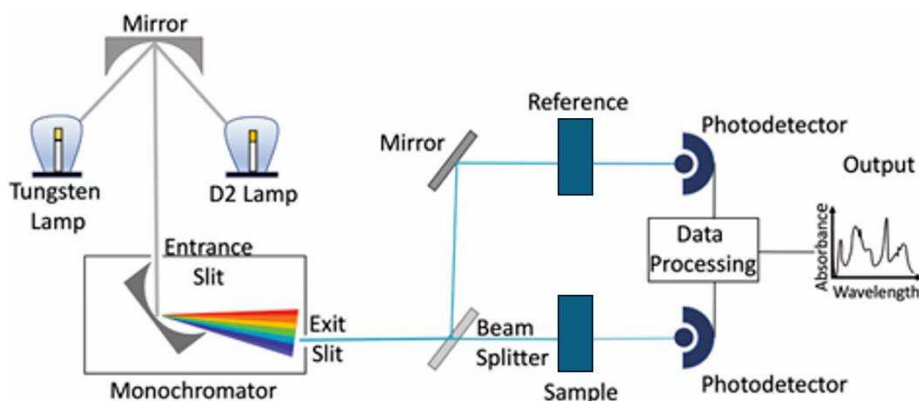


**Figura 4.25:** Schema di funzionamento di uno spettrofotometro UV-VIS, tratto da (Fellipy S. Rocha, 2018)

La Figura 4.25 mostra come la radiazione luminosa sia generata da due lampade distinte: la lampada al tungsteno emette la porzione di luce visibile, mentre quella al deuterio (D2 lamp) genera la luce ultravioletta.

Il fascio di luce generato viene dapprima trasmesso a uno specchio che lo riflette indirizzandolo a un monocromatore, ovvero un selettore di lunghezze d'onda, che si occupa di trasmettere solo la lunghezza d'onda desiderata al campione.

Tutti gli spettri ottenuti sono relazionati a uno di riferimento (cosiddetto “bianco”), così che possa essere sottratto automaticamente il rumore di fondo e si ottengano quindi risultati più veritieri (Figura 4.26).

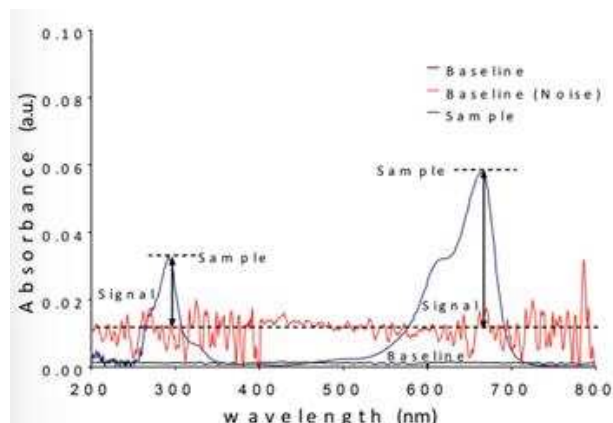


**Figura 4.26:** Spettro del rapporto segnale-rumore nelle misure UV-VIS, le frecce indicano la differenza fra l'intensità dell'assorbanza del campione analizzato e il rumore di fondo percepito dallo strumento, tratto da (Fellipy S. Rocha, 2018)

La Figura 4.26 mostra la relazione che intercorre fra il segnale misurato dallo spettrofotometro e il rumore associato. Il rapporto di assorbanza del campione rispetto al rumore dovrebbe essere almeno il doppio per considerare valida una misura effettuata (Fellipy S. Rocha, 2018).

In conclusione, la spettrofotometria UV-VIS è una tecnica analitica semplice ed efficace per valutare sia lo spettro di assorbimento di composti liquidi e/o solidi sia la cinetica delle reazioni. Ciò spiega il suo ampio utilizzo nel campo industriale e nella ricerca.

Nel presente lavoro, la spettrofotometria UV-VIS è stata utilizzata per analizzare campioni solidi e liquidi di resine acriliche fotopolimerizzabili. In particolare, è stato usato uno spettrofotometro di marca SHIMADZU modello UV-2600i (Figura 4.27).



**Figura 4.27:** Spettrofotometro UV-VIS utilizzato per svolgere l'attività sperimentale

A seconda dell'analisi effettuata, lo spettrofotometro UV-VIS è stato impostato per misure di assorbimento con un intervallo di lunghezza d'onda compreso fra  $300\text{ nm}$  e  $700\text{ nm}$  in regime di “High Speed” o tra  $200\text{ nm}$  e  $800\text{ nm}$  in regime di “Medium Speed”.

Ogni analisi effettuata ha mantenuto intervalli di  $5\text{ nm}$ .

#### 4.10 Material Testing

Il material test permette di determinare la penetrazione della luce all'interno della formulazione liquida, andando a determinare le curve di lavoro di Jacobs (*working curve*) correlando lo spessore dello strato polimerizzato in funzione del tempo di irraggiamento, nel caso di lavori a parità di intensità.

Questo screening preliminare è fondamentale nella tecnologia DLP per determinare lo spessore critico di penetrazione e l'energia di soglia dei materiali in analisi. L'ottenimento di tali curve ha orientato la scelta dei tempi di esposizione ottimali durante la successiva stampa dei campioni.

La prova si è svolta direttamente all'interno della stampante 3D. Lo spot radius impostato è pari a  $5\text{ mm}$ ; l'intensità della lampada UV,  $80\text{ mW/cm}^2$ , è rimasta costante in ogni analisi; il tempo di esposizione è stato variato ai fini dell'ottenimento delle curve di lavoro.

#### 4.11 Ottimizzazione dei parametri di stampa 3D

La fase di ottimizzazione dei parametri di stampa 3D è stata svolta sui campioni di TMPTA4\_15E con e senza dye. Per ognuno di essi sono state ottenute strutture bidimensionali, quali rettangoli e “fiocchi di neve” (Figura 4.28).

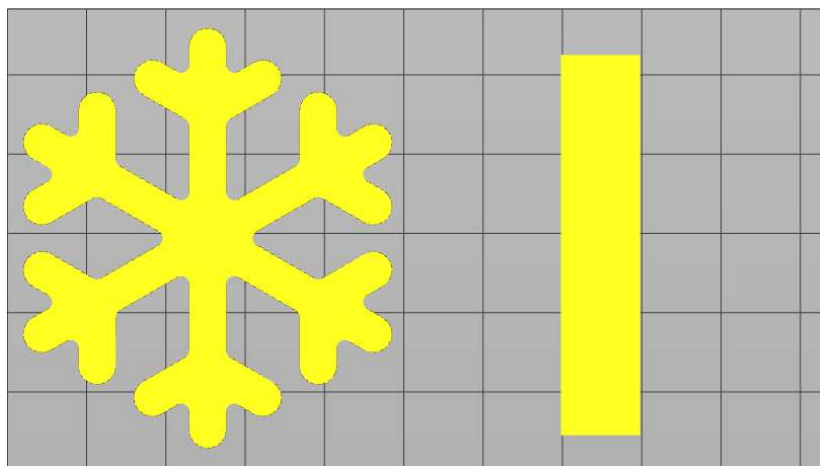


**Figura 4.28:** Fiocco di neve e rettangolo utilizzati per l'ottimizzazione della stampa di strutture bidimensionali delle formulazioni

I rettangoli stampati, a seconda della loro funzione, hanno subito modifiche nei valori di spessore e lunghezza durante il corso dell'attività sperimentale.

La formulazione di TMPTA4\_15E\_METRED, inoltre, è stata utilizzata per un ulteriore processo di stampa, così che potessero essere ottenute strutture auxetiche utili ai fini di successivi test di compressione (one-way) e recupero della forma originale tramite diversi stimoli. Il file STL utilizzato per la stampa delle strutture sopracitate è mostrato in Figura 4.29.

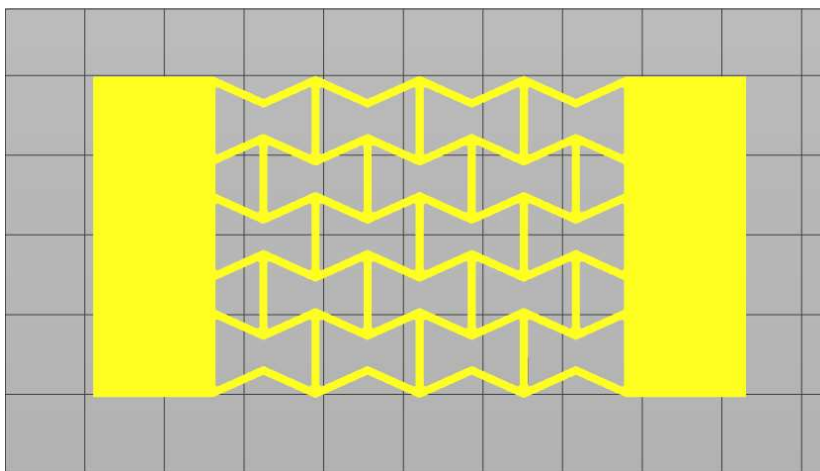


**Figura 4.29:** Struttura auxetica stampata per eseguire test di shape fixity su TMPTA4\_15E\_METRED

La Tabella 4.12 riassume le dimensioni delle strutture stampate; nel caso dei rettangoli sono riportati gli intervalli di lunghezza e spessore utilizzati per la stampa.

**Tabella 4.12:** Geometrie e dimensioni dei campioni stampati tramite DLP

| Struttura stampata | Lunghezza (mm) | Larghezza (mm) | Spessore (mm) |
|--------------------|----------------|----------------|---------------|
| Rettangolo         | [30;50.1]      | 5.00           | [0.4;1.00]    |
| Fiocco di neve     | 23.26          | 26.51          | 1.00          |
| Struttura auxetica | 40.99          | 20.19          | 2.55          |

#### 4.12 Studio dello Shape memory effect

Lo studio dello shape memory effect è stato svolto sui campioni polimerizzati di TMPTA4\_0E, TMPTA4\_15E, TMPTA4\_15E\_AZO, TMPTA4\_15E\_METRED, TMPTA4\_15E\_DR1.

Per poter valutare il recupero della geometria originale da parte dei campioni deformati (*shape recovery*) si è dovuta anteporre necessariamente la fase di programmazione, descritta di seguito.

In primis i campioni, sotto forma di rettangoli, sono stati lasciati in un bagno di acqua alla temperatura di 50 °C per 5 minuti. La deformazione è stata impartita a caldo e sono state impresse forme “a onda” (nel caso del TMPTA4\_0E e del TMPTA4\_15E), a “C” e a “L” (per le formulazioni con i dye e per TMPTA4\_15E).

Il fissaggio delle geometrie deformate è avvenuto lasciando i campioni in acqua e ghiaccio per ulteriori 5 minuti.

Per imprimere la forma a onda è stato utilizzato uno stampo apposito. La forma a C è stata ottenuta avvolgendo i rettangoli ai bordi di una falcon, quella a L è stata impressa servendosi di due petri opportunamente disposte.

Inoltre, i campioni di TMPTA4\_15E\_METRED a forma auxetica, hanno subito a loro volta prove di shape recovery in bagno termico, con irraggiamento tramite luce visibile e nel tempo in assenza di stimoli.

##### 4.12.1 Shape recovery termico

Lo shape recovery termico è stato svolto sulle forme a onda per i campioni di TMPTA4\_0E e TMPTA4\_15E durante le fasi preliminari di scelta della formulazione più idonea ai fini della stampabilità e del meccanismo SME.

In un momento successivo, questa tipologia di test è stata condotta anche sulle geometrie a C delle formulazioni con i coloranti e su campioni di geometria auxetica solo nel caso di TMPTA4\_15E\_METRED. Il ritorno alla forma originale è avvenuto ponendo i campioni nuovamente in un bagno di acqua alla temperatura di 50 °C.

##### 4.12.2 Shape recovery con lampada a luce visibile

Per quanto riguarda lo shape recovery tramite luce visibile, è stata utilizzata una lampada marcata HAMAMATSU LIGHTNING CURE TM modello L9588-03 (Figura 4.30). L'intensità della luce visibile, misurata prima di eseguire i test, è risultata essere pari a 30 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 4.30:** Lampada VIS utilizzata durante l'attività sperimentale

Il meccanismo di shape recovery tramite luce visibile è stato ottenuto per i campioni provenienti dalle formulazioni deformate a C con i dye, per TMPTA4\_15E e per TMPTA4\_15E\_METRED a forma auxetica, ottenendo risultati più o meno soddisfacenti a seconda del caso. Ogni campione deformato è stato irraggiato con luce visibile per 5 minuti.

#### 4.12.3 Shape Fixity

Le geometrie a C e a L (e, nel caso di TMPTA4\_15E\_METRED, anche a forma auxetica) sono state scelte appositamente per poter valutare lo shape recovery dei campioni nel tempo in assenza di stimoli esterni. L'analisi della variazione dell'angolo sotteso dalle tangenti tracciabili a partire dalle estremità dei campioni deformati a C e a L ha permesso di valutare l'evoluzione dell'ampiezza dell'angolo e, conseguentemente, l'eventuale recupero della forma originale. Per maggior chiarezza, la Figura 4.31 riporta un esempio del metodo utilizzato. Il software utilizzato per analizzare le immagini e stimare l'angolo sotteso dalle tangenti è stato *ImageJ*.

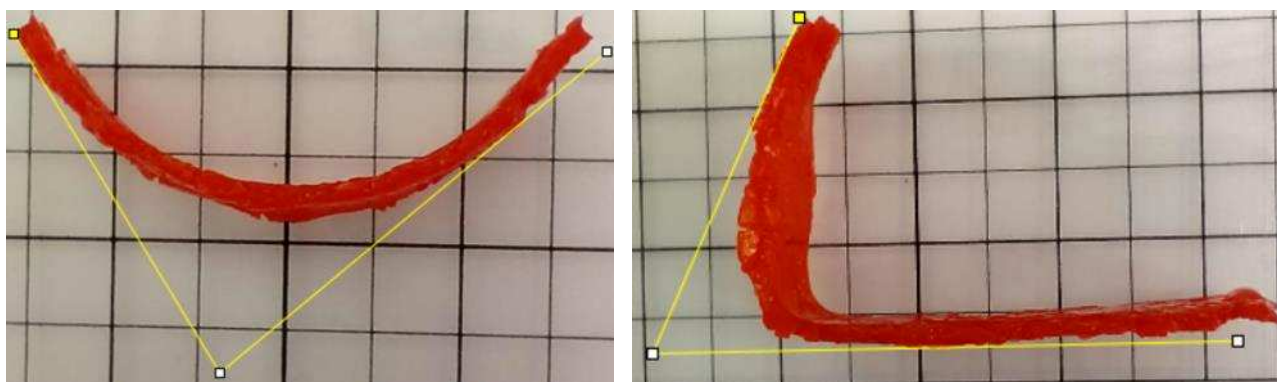


**Figura 4.31:** A) Esempio di analisi dello shape recovery delle forme a C, B) Esempio di analisi dello shape recovery delle forme a L

#### 4.13 Setup sperimentale per la risposta fototermica: esposizione UV-VIS e monitoraggio con termocamera

Campioni di TMPTA4\_15E, con e senza dye, sono stati irraggiati con luce VIS a diverse intensità utilizzando un'apposita lampada a luce visibile.

Lo scopo delle prove era osservare l'effetto fototermico dovuto all'introduzione dei coloranti nella formulazione e monitorare la loro temperatura superficiale, al variare del tempo di esposizione, durante tutto il processo, grazie all'ausilio di una termocamera FLIR modello E6 (Figura 4.32).



**Figura 4.32:** Termocamera utilizzata durante l'attività sperimentale, tratto da (FLIR)

I campioni hanno subito tre test diversi, nei quali è stata variata l'intensità della radiazione incidente: la prima caratterizzazione è stata effettuata a  $12 \text{ mW/cm}^2$ , la seconda a  $50 \text{ mW/cm}^2$  e l'ultima a  $185 \text{ mW/cm}^2$ .

Tutte le prove sono state svolte per periodi di tempo variabili fra 5 minuti e 10 minuti.

#### 4.14 Test di trazione

Un tipico test di trazione prevede l'afferraggio delle estremità del provino tramite i morsetti di una macchina universale di prova (Instron) e nell'applicazione di un carico di trazione lungo l'asse longitudinale a una velocità di deformazione costante. Durante la prova, una cella di carico registra continuamente la forza applicata, mentre un'altra misura l'allungamento del tratto utile del provino. I dati di forza e spostamento vengono successivamente convertiti in curve sforzo-deformazione.

L'esecuzione aiuta a valutare l'idoneità strutturale dei campioni prodotti tramite DLP. Nei sistemi acrilici, la densità di reticolazione e la presenza di solvente influenzano drasticamente il modulo elastico ( $E$ ), lo sforzo a rottura ( $\sigma_{max}$ ) e la deformazione percentuale a rottura ( $\epsilon_b$ ).

La conoscenza del comportamento meccanico a trazione è fondamentale per mappare la transizione dei materiali dallo stato vetroso a quello gommoso. Questo test permette di determinare la massima deformazione applicabile durante la fase di programmazione della forma senza incorrere in rotture premature e quantificare la capacità di recupero elastico e la rigidità del network polimerico.

I test di trazione sono stati svolti su provini a osso di cane di TMPTA4\_15E\_METRED e TMPTA4\_15E\_DR1, visibili in Figura 4.33 scaldandoli durante le prove tramite aria calda proveniente da un phon al fine di mantenerli duttili e malleabili.



**Figura 4.33:** A) Provino di TMPTA4\_15E\_DR1 per test di trazione, B) Provino di TMPTA4\_15E\_METRED per test di trazione

Le dimensioni dei provini analizzati di ambedue le formulazioni sono riportate in Tabella 4.13.

**Tabella 4.13:** Dimensioni dei campioni analizzati nei test di trazione

| Campione          | Lunghezza (mm) | Larghezza (mm) | Spessore (mm) |
|-------------------|----------------|----------------|---------------|
| TMPTA4_15E_DR1    | 37.55          | 12.55          | 1.5           |
| TMPTA4_15E_METRED |                |                | [1;1.5]       |

Il dispositivo utilizzato per i test è un Tensile Tester Z5 marcato Thümler (Figura 4.34).



**Figura 4.34:** Dispositivo utilizzato per i test di trazione durante l'attività sperimentale, tratto da (Thümler, 2011)

I parametri utilizzati per le prove sono riportati in Tabella 4.14.

**Tabella 4.14:** Parametri utilizzati per i test di trazione

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| <b>Speed (mm/min)</b>    | 5   |
| <b>Displacement (mm)</b> | 250 |
| <b>Max Load (N)</b>      | 250 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| <b>Pre-Load (N)</b>       | 0   |
| <b>Breaking Force (N)</b> | 200 |

#### 4.15 Protocolli per la Memoria di Forma: test two-way

Il test a due vie per valutare il meccanismo di SME è stato effettuato dapprima in modo fallimentare su TMPTA4\_0E, mentre in seguito è riuscito per campioni di forma originale rettangolare di TMPTA4\_15E.

Il procedimento utilizzato per il test ha previsto l'introduzione dei campioni rettangolari in un bagno di acqua calda alla temperatura di 50 °C per 10 minuti, Successivamente i campioni sono stati deformati la prima volta imprimendo loro una forma a C (forma 1).

Lo step successivo ha previsto l'introduzione dei campioni nella loro forma temporanea in un secondo bagno di acqua a 38 °C per ulteriori 10 minuti, dopodiché è stata impressa una seconda forma "a elica" (forma 2). Il fissaggio di quest'ultima è avvenuto lasciando i campioni in acqua e ghiaccio per altri 10 minuti.

I manufatti analizzati di TMPTA4\_0E non sono stati in grado di sopportare la seconda deformazione e sono andati incontro a frattura; al contrario, quelli di TMPTA4\_15E hanno resistito ai test effettuati.

Lo shift da forma 2 a forma 1 è stato possibile reintroducendo i campioni nel bagno d'acqua a 50°C.

#### 4.16 Scansione 3D

La valutazione della fedeltà di stampa dei campioni ottenuti tramite tecnologia DLP è stata effettuata mediante scansione 3D ottica a luce strutturata. Il processo si basa sulla proiezione di pattern luminosi geometrici sulla superficie del manufatto stampato; le distorsioni subite dal pattern geometrico vengono catturate da telecamere calibrate, consentendo la ricostruzione digitale dell'oggetto. Il modello digitale tridimensionale viene successivamente convertito in una mesh poligonale e allineato (tramite algoritmi di *Best-Fit*) al modello matematico CAD originario.

L'analisi di deviazione geometrica tramite scansione 3D è necessaria per quantificare la risoluzione effettiva e la tolleranza dimensionale del processo di stampa DLP rispetto al design nominale. Nel processo di fotopolimerizzazione delle formulazioni, fenomeni intrinseci come il ritiro volumetrico indotto dalla reticolazione (*polymerization shrinkage*) e la diffusione laterale della luce (*over-curing*) possono causare scostamenti geometrici significativi. Il confronto geometrico (sotto forma di una mappa di deviazione cromatica) tra la scansione e il file CAD permette di localizzare i difetti dimensionali lungo gli assi x, y e z, validando l'accuratezza dei parametri di stampa ottimizzati e assicurando la riproducibilità geometrica.

Per questa analisi è stato utilizzato lo scanner E4 3D scanner (3Shape), mostrato in Figura 4.35, con un'accuratezza di misura di 4 µm. L'analisi della scansione ottenuta è stata effettuata con il software Convince.



**Figura 4.35:** Dispositivo di scansione 3D utilizzato durante l'attività sperimentale, tratto da (3 *SHAPE*, *s.d.*)

Campioni di TMPTA4\_15E\_METRED a geometria auxetica e a fiocco di neve sono stati valutati tramite questa prova.

Le loro dimensioni sono riportate in Tabella 4.15.

**Tabella 4.15:** Geometria e dimensioni dei campioni di TMPTA4\_15E\_METRED analizzati

| <b>Campione</b>    | <b>Lunghezza (mm)</b> | <b>Larghezza (mm)</b> | <b>Spessore (mm)</b> |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Geometria auxetica | 40.99                 | 20.19                 | 2.55                 |
| Fiocco di neve     | 23.26                 | 26.51                 | 0.7                  |

## 5 Risultati e discussione

Nel presente capitolo sarà discussa l'attività sperimentale svolta durante il lavoro di tesi.

Nel paragrafo 5.1 verranno introdotti i test effettuati sulle formulazioni iniziali utili a definire la scelta del materiale più promettente ai fini della lavorabilità e dell'effetto a memoria di forma. Una volta individuata la formulazione, la trattazione proseguirà spiegando come sia stata modificata la resina con l'aggiunta di additivi funzionali per migliorare il processo di stampa tramite DLP e permettere ai campioni polimerizzati di esibire effetto fototermico (paragrafo 5.2), così da poter essere stimolati indirettamente attraverso la radiazione luminosa.

Verranno mostrati tutti i test effettuati per la caratterizzazione del materiale a livello chimico-fisico, atti a verificare le sue proprietà e il suo effetto a memoria di forma.

Infine, nel paragrafo 5.3 sarà presentata una *proof of concept* dell'applicazione dei materiali studiati per lo sviluppo di metastrutture a memoria di forma attivate tramite irraggiamento luminoso.

### 5.1 Scelta del quantitativo di solvente

In una prima fase dello studio, l'attività sperimentale è stata focalizzata sull'ottimizzazione della lavorabilità e della stabilità allo stato liquido della matrice polimerica di partenza. La formulazione a base acrilica denominata "TMPTA4" (Tabella 4.1) era stata originariamente selezionata in relazione alle promettenti proprietà nella banda del THz, misurate in precedenti lavori di letteratura (Beatrice Tosetto, 2026). Ciononostante, questa miscela non risulta facilmente processabile tramite stampa 3D a causa della spontanea cristallizzazione in prossimità della temperatura ambiente, che ne impedisce l'uso.

Per ovviare a tale problematica e stabilizzare la fase liquida nelle condizioni di processo è stato scelto di modificare la resina introducendo normal-esano come solvente. Sulla base di questo approccio, sono state sviluppate quattro formulazioni caratterizzate dalla medesima composizione chimica di bulk e differenziate esclusivamente dal quantitativo di solvente (0%, 5%, 10% e 15% in peso di esano, come illustrato in Tabella 4.1).

L'obiettivo fondamentale di questa prima parte della ricerca è consistito nella valutazione dell'impatto di tale addizione attraverso una caratterizzazione combinata delle proprietà reologiche e termomeccaniche, e della reattività del sistema. Infatti, oltre a valutare se l'esano risolvesse le problematiche legate alla cristallizzazione della resina, si è reso necessario verificare se la sua introduzione, non inducesse effetti sulla reattività fotochimica indotta dai raggi UV, o sull'efficacia finale dell'effetto a memoria di forma.

Un primo riscontro visivo ha confermato che le formulazioni TMPTA4\_0E e TMPTA4\_5E cristallizzano spontaneamente in pochi minuti una volta portate a temperatura ambiente, mentre i sistemi a maggior contenuto di esano (TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E) si mantengono stabilmente liquidi nelle medesime condizioni.

La prima fase della caratterizzazione è stata dedicata allo studio delle proprietà reologiche e alla reattività delle formulazioni, finalizzate a valutare come l'aggiunta di n-esano influenzi sia la viscosità delle formulazioni sia il processo di formazione della rete polimerica indotto dalla radiazione UV (Ali Bagheri, 2019). Il metodo di analisi utilizzato è descritto nel Paragrafo 4.4.

I risultati delle analisi reologiche sulle formulazioni sono mostrati in Figura 5.1, che riporta le curve di flusso misurate alla temperatura costante di 30°C per i quattro sistemi studiati: TMPTA4\_0E, TMPTA4\_5E, TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E.

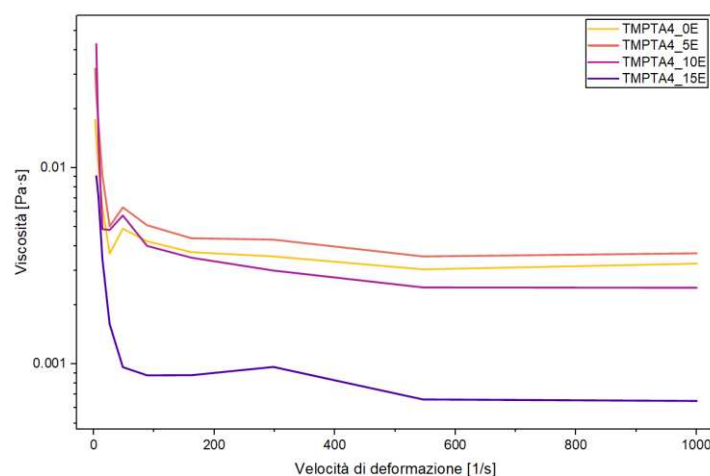


**Figura 5.1:** Analisi reologiche sulle formulazioni a diverso contenuto di solvente

Dall'analisi dei profili reologici si evince che tutte le formulazioni presentano valori di viscosità estremamente contenuti, compresi nell'intervallo tra 0.6 mPa·s e 5 mPa·s. Un simile comportamento è ascrivibile alla natura chimica dei monomeri di partenza e, in particolare, alla flessibilità conformazionale dell'ottadecilmetacrilato (ODMA) (Marc Behl A. L., 2007).

Per velocità di deformazione superiori a 150 1/s, tutti i sistemi manifestano un comportamento spiccatamente newtoniano, evidenziato da un plateau in cui la viscosità è indipendente dalla velocità di deformazione applicata. Al contrario, nella regione a basse velocità di deformazione (minori di 50 1/s), si osserva un andamento apparentemente pseudoplastico. Tale fenomeno non è da considerarsi una proprietà intrinseca del materiale, bensì un limite strumentale comunemente riscontrato nella caratterizzazione di fluidi a bassissima viscosità mediante geometrie rotazionali, i valori di viscosità registrati per le formulazioni a quelle velocità di deformazione sono infatti di poco superiori al limite minimo di torque dello strumento (Randy H. Ewoldt, 2014).

Esaminando l'effetto dell'esano nel regime newtoniano, si osserva il fenomeno di diluizione atteso: l'introduzione di percentuali crescenti di esano determina un incremento del volume libero intercatena e una conseguente riduzione delle interazioni viscosive intermolecolari. Ciò è particolarmente evidente per i campioni TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E, quest'ultimo caratterizzato dalla viscosità più bassa del set sperimentale.

Si riscontra tuttavia una lieve inversione del trend lineare tra i campioni TMPTA4\_0E e TMPTA4\_5E. Questa fluttuazione può essere validamente correlata alla temperatura di prova (30°C), la quale si colloca in prossimità della  $T_m$  dell'ODMA puro (circa 28°C). In questo intervallo termico critico, l'organizzazione strutturale a corto raggio delle catene alchiliche risente in modo massivo di minime variazioni termiche locali o di micro-fenomeni di evaporazione parziale del solvente in fase di caricamento, portando a variazioni di viscosità nei sistemi meno diluiti.

Sotto il profilo della lavorabilità, è importante evidenziare che i valori di viscosità registrati per tutte le formulazioni investigate (confinati nell'intervallo tra 0.6 mPa·s e 5 mPa·s) si collocano al di sotto della soglia critica di accettabilità richiesta per le resine destinate alla tecnologia Digital Light Processing (DLP), generalmente quantificata nella letteratura

scientifica entro i 300–500 mPa·s (Samuel Clark Ligon, 2017). Di conseguenza, l'introduzione dell'esano non introduce alcuna limitazione fluidodinamica, bensì garantisce un più rapido autolivellamento del battente liquido durante la fabbricazione di layer successivi.

Una volta definito l'effetto del contenuto di solvente sulla viscosità delle formulazioni, l'attenzione è stata rivolta allo studio della risposta alla radiazione UV e della conseguente evoluzione della struttura reticolata. Per tali motivi sono state eseguite prove fotoreologiche, i cui parametri sono riportati in Tabella 4.6.

I risultati dei test di fotoreologia sono mostrati nella Figura 5.2, la quale illustra l'evoluzione del modulo conservativo ( $G'$ ) in funzione del tempo di esposizione per i quattro sistemi analizzati.

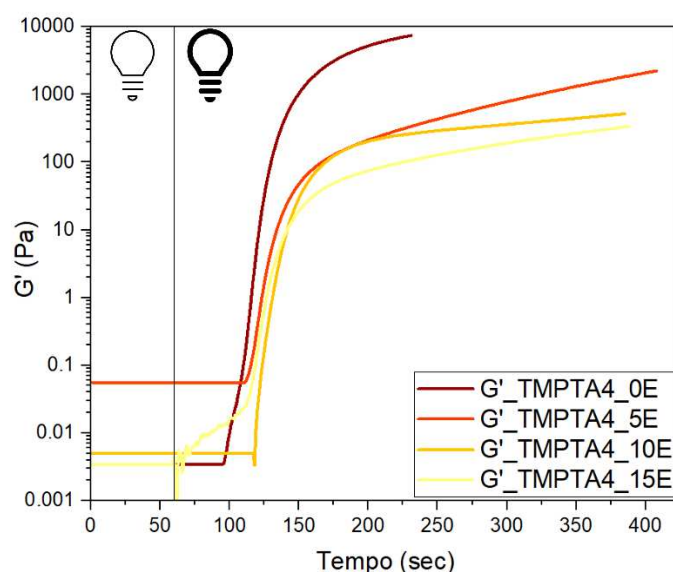


**Figura 5.2:** Analisi fotoreologiche sulle formulazioni a diverso contenuto di solvente

L'analisi delle curve di fotoreologia evidenzia come la presenza di esano in diverse quantità moduli sia i tempi di induzione caratteristici delle formulazioni sia le proprietà meccaniche finali del network polimerico.

In primo luogo, si osserva una traslazione dell'inizio della reticolazione verso tempi superiori, ovvero un aumento del tempo di induzione ( $t_{ind}$ ) che intercorre tra l'accensione della sorgente UV e la modifica significativa delle proprietà reologiche del materiale. Il sistema esente da solvente (TMPTA4\_0E) mostra un tempo di induzione di circa 35 secondi prima di manifestare un incremento repentino del modulo elastico. Nei sistemi diluiti con esano (TMPTA4\_5E, TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E), tale ritardo si estende in modo pressoché omogeneo fino a circa 50 secondi. L'incremento del tempo di induzione è imputabile alla diluizione indotta dall'esano che riduce la concentrazione volumetrica di fotoiniziatore e di specie reattive, rallentando la cinetica iniziale di polimerizzazione (Samuel Clark Ligon, 2017).

In secondo luogo, la pendenza della curva di crescita di  $G'$ , indicativa della velocità di polimerizzazione del network tridimensionale, decresce progressivamente all'aumentare del contenuto di solvente. Questa tendenza rispecchia l'effetto di diluizione, secondo cui la velocità di reazione è strettamente dipendente dalla concentrazione dei gruppi funzionali reattivi. La presenza dell'esano agisce aumentando la distanza intercatena e riducendo la probabilità di incontro fra i radicali in propagazione e i doppi legami acrilici dell'ODMA e del TMPTA.

Infine, l'effetto più rilevante causato dalla presenza del solvente si riscontra sui valori di plateau di  $G'$  al termine della reazione. Il sistema non diluito, TMPTA4\_0E, raggiunge un valore prossimo a 8 kPa, mentre l'introduzione di percentuali crescenti di esano determina una riduzione sistematica di tale parametro, che scende fino a circa 300 Pa per il campione di TMPTA4\_15E.

Il modulo elastico di un network reticolato è direttamente proporzionale alla densità dei nodi di reticolazione per unità di volume. L'esano, comportandosi come un diluente aumenta la mobilità delle catene e impedisce la formazione di entanglements, diminuendo quindi il modulo (Andrzejewska, 2001).

Tuttavia, queste considerazioni sono puramente indicative, in quando tale analisi non è strettamente adatta per la valutazione delle proprietà meccaniche di materiali rigidi. Per tale motivo analisi più approfondite verranno discusse nel paragrafo 5.3.

Le analisi fotoreologiche sono state utilizzate anche per determinare il punto di gel delle diverse formulazioni. Tale punto denota la transizione del sistema a cui è associato da un comportamento prevalentemente viscoso (in cui si ha  $G'' > G'$ ), tipico di una resina liquida, a un comportamento prevalentemente elastico ( $G' > G''$ ), tipico di un solido. L'istante in cui si verifica la condizione  $G' = G''$  è denominato punto di gel.

I grafici ottenuti dalle prove di fotoreologia sono mostrati in Figura 5.3.

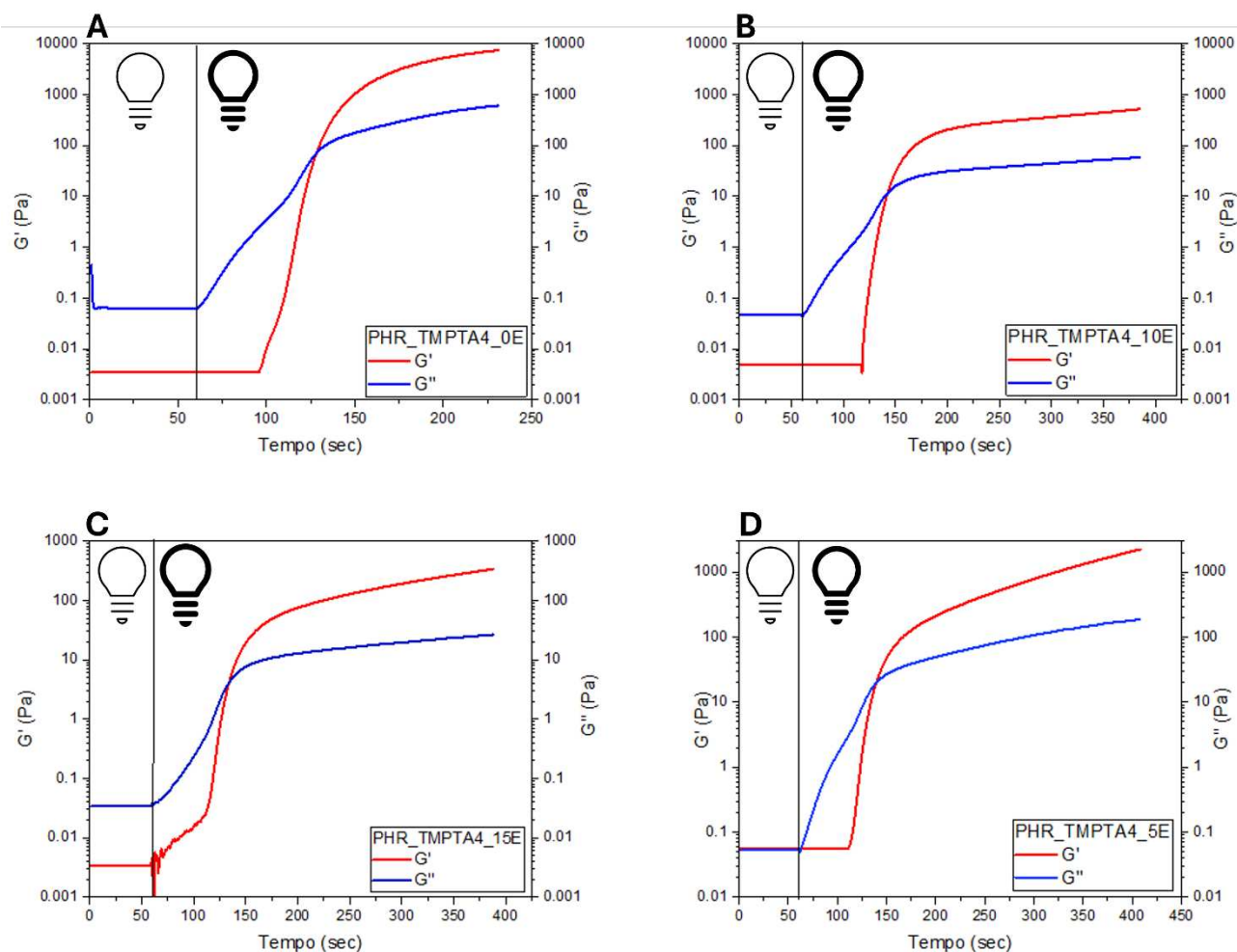


**Figura 5.3:** Test di fotoreologia su TMPTA4\_0E (A), TMPTA4\_10E (B), TMPTA4\_15E (C), TMPTA4\_5E (D)

I grafici mostrano l'evoluzione temporale di  $G'$  e  $G''$  per i sistemi TMPTA4\_0E (A), TMPTA4\_10E (B), TMPTA4\_15E (C) e TMPTA4\_5E (D).

Per tutti i campioni testati, immediatamente dopo l'accensione della lampada, il modulo dissipativo ( $G''$ , curva blu) mostra una repentina crescita, mentre il modulo conservativo ( $G'$ , curva rossa) rimane inizialmente confinato su valori costanti. Tale andamento riflette la fenomenologia chimica della prima fase della fotopolimerizzazione radicalica: la generazione iniziale di radicali liberi promuove la reazione dei monomeri in catene ancora solubilizzate nella resina fluida. L'incremento del peso molecolare medio di queste specie in soluzione genera un aumento massivo degli attriti viscosi interni e della resistenza al flusso intercatena, visibile dall'innalzamento immediato di  $G''$ .

Solo in un secondo momento, il formarsi di un numero elevato di punti di cross-linking porta al raggiungimento della soglia di gel. In questo preciso istante (crossover point,  $G' = G''$ ), ben visibile in tutti e quattro i riquadri della Figura 5.3, si assiste alla transizione liquido-solido, seguita dall'impennata della curva di  $G'$ , che supera il modulo di perdita di oltre due ordini di grandezza, denotando la formazione di una struttura polimerica con comportamento prevalentemente elastico.

I valori del tempo di gel ( $t_{gel}$ ) estratti dai grafici rivelano un trend macroscopico correlato alla concentrazione di solvente nelle varie formulazioni. Il sistema di TMPTA4\_0E presenta la transizione più rapida ( $t_{gel} \approx 62$  sec), evidenziando l'elevata reattività della matrice acrilica concentrata. L'introduzione di una frazione pari al 5% in peso di esano (TMPTA4\_5E) sposta il tempo di gelificazione a circa 70 secondi. Questo incremento rispecchia l'effetto di diluizione spaziale dei doppi legami acrilici e l'azione competitiva dell'inibizione da ossigeno: la minore concentrazione volumetrica di specie reattive e di fotoiniziatore (BAPO) rallenta la cinetica iniziale di consumo dell'ossigeno disciolto nella goccia, posticipando la fase di propagazione effettiva (i dati estrapolati dai grafici sono visibili in Tabella 5.1).

Per quanto riguarda i tempi di gelificazione effettivi, i dati numerici formalizzano con rigore la tendenza cinematica precedentemente discussa. La transizione liquido-solido avviene dopo 62 secondi di irraggiamento per la formulazione esente da solvente, per poi estendersi a 70 secondi nel sistema TMPTA4\_5E e toccare il valore massimo di 80 secondi per il sistema TMPTA4\_10E. Lo slittamento temporale quantifica l'effetto combinato della diluizione dei doppi legami reattivi e del prolungamento del periodo di inibizione indotto dall'ossigeno atmosferico disciolto.

Infine, il dato relativo alla formulazione TMPTA4\_15E, caratterizzata da un tempo di gelificazione di 77 secondi, evidenzia una sostanziale stabilizzazione del parametro. Questa minima contrazione (pari ad appena 3 secondi rispetto al sistema contenente 10% d'esano) rientra nello scarto sperimentale intrinseco delle misure fotoreologiche su matrici altamente fluide. Tale evidenza suggerisce l'ipotesi della nascita di un plateau cinetico per concentrazioni di solvente pari o superiori al 10% in peso. A questi livelli di diluizione, il rallentamento chimico della reazione dovuto alla minore concentrazione di acrilati potrebbe essere compensato dalla riduzione della viscosità locale della miscela, la quale favorirebbe la mobilità dei macro-radicali in crescita e stabilizzerebbe il tempo necessario al raggiungimento della soglia di gel. Tuttavia, per validare quest'ipotesi sarebbero stati necessari ulteriori approfondimenti che non sono stati eseguiti in quanto eludevano lo scopo della presente tesi.

Tuttavia, è importante sottolineare come per tutti le formulazioni la distanza temporale tra l'onset della reazione ed il cross-over point sia simile, compreso tra i 20 s e i 30 s. Questo indica che la cinetica di reazione non è influenzata dalla presenza del solvente

Nel complesso però, lo studio fotoreologico dimostra che tutte le formulazioni mantengono tempi di gelificazione accettabili sebbene l'esano ne rallenti la cinetica di reticolazione, ma al contempo permettendo la processabilità del materiale tramite stampa 3D fotoindotta grazie ad una maggiore stampabilità.

I valori raggiunti al plateau da  $G'$ ,  $G''$ , il tempo di gelificazione e quello di induzione relativo alle formulazioni analizzate sono riportati in Tabella 5.1 che raccoglie i valori numerici estratti dalle analisi fotoreologiche, consentendo di quantificare l'entità delle variazioni cinematiche e strutturali indotte dal solvente.

**Tabella 5.1:** Riassunto valori di  $G'$ ,  $G''$ , tempo di gel e di induzione delle formulazioni analizzate

| <b>Campione</b> | <b><math>G'</math> (Pa)</b> | <b><math>G''</math> (Pa)</b> | <b><math>t_{gel}</math> (sec)</b> | <b><math>t_{ind}</math> (sec)</b> |
|-----------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| TMPTA4_0E       | 7170                        | 588                          | 62                                | 35                                |
| TMPTA4_5E       | 2190                        | 186                          | 70                                | 52                                |
| TMPTA4_10E      | 512                         | 58                           | 80                                | 57                                |
| TMPTA4_15E      | 321                         | 26                           | 77                                | 50                                |

L'osservazione sperimentale iniziale ha evidenziato che le formulazioni TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E rimangono liquide a temperatura ambiente, mentre TMPTA4\_0E e TMPTA4\_5E manifestano fenomeni di cristallizzazione fisica nelle medesime condizioni. Per approfondire se tale differenza fosse associata a una variazione delle transizioni termiche della miscela, sono state eseguite analisi DSC sulle quattro formulazioni liquide.

La Figura 5.4 riporta i termogrammi DSC delle formulazioni TMPTA4\_0E, TMPTA4\_5E, TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E, mentre la

Tabella 5.2 raccoglie le temperature caratteristiche estratte dalle curve di riscaldamento e raffreddamento.

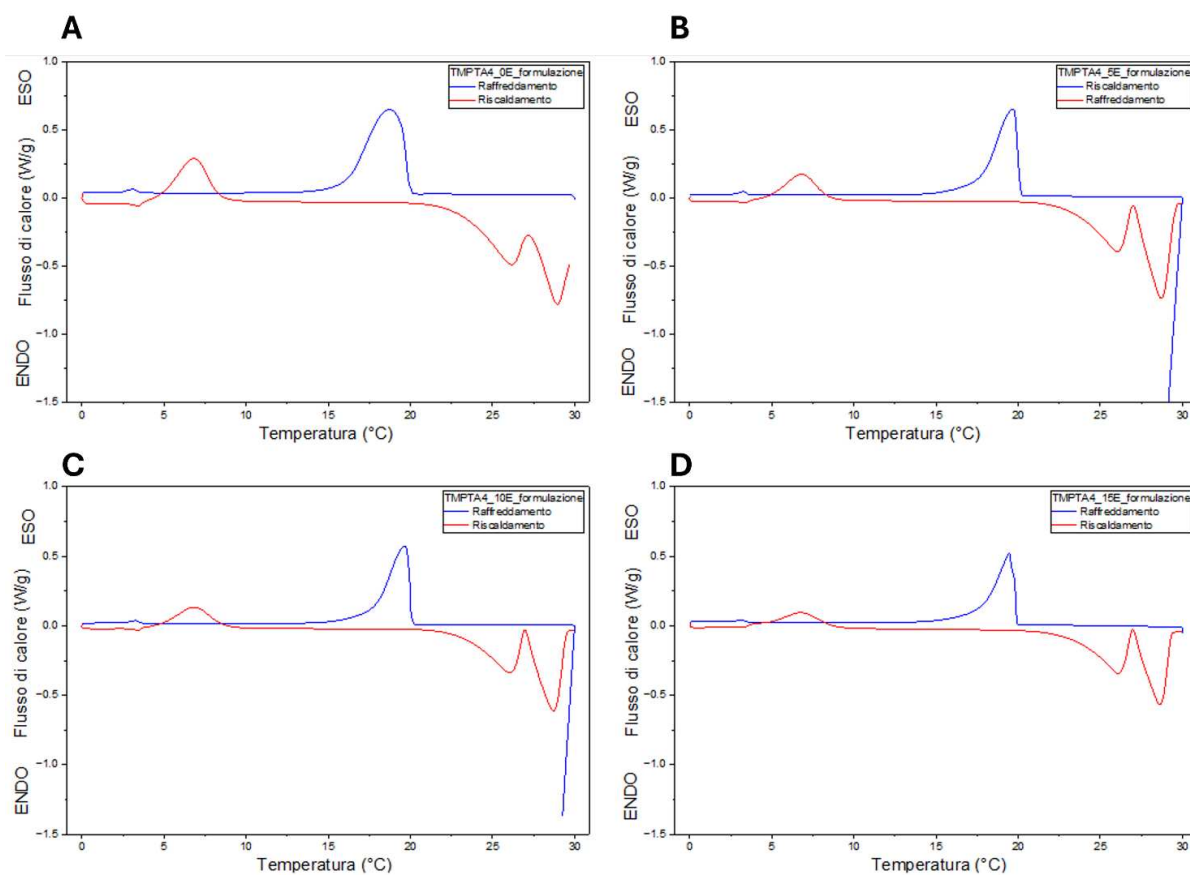


**Figura 5.4:** Spettro DSC della formulazione di TMPTA4\_0E (A), TMPTA4\_5E (B), TMPTA4\_10E (C), TMPTA4\_15E (D)

**Tabella 5.2:** Temperature caratteristiche delle formulazioni liquide

| <b>Campione</b>                | <b><math>T_m</math> (°C)</b>                                                          | <b><math>T_{crist}</math> (°C)</b>                                                                           |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>TMPTA4_0E_formulazione</b>  | $T_{m_1} = 3.4\text{ °C}$<br>$T_{m_2} = 26.1\text{ °C}$<br>$T_{m_3} = 28.9\text{ °C}$ | $T_{crist} = 18.7\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_1} = 6.8\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_2} = 3.1\text{ °C}$ |
| <b>TMPTA4_5E_formulazione</b>  | $T_{m_1} = 3.4\text{ °C}$<br>$T_{m_2} = 26.0\text{ °C}$<br>$T_{m_3} = 28.7\text{ °C}$ | $T_{crist} = 19.7\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_1} = 6.8\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_2} = 3.2\text{ °C}$ |
| <b>TMPTA4_10E_formulazione</b> | $T_{m_1} = 3.4\text{ °C}$<br>$T_{m_2} = 26.0\text{ °C}$<br>$T_{m_3} = 28.7\text{ °C}$ | $T_{crist} = 19.7\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_1} = 6.8\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_2} = 3.3\text{ °C}$ |
| <b>TMPTA4_15E_formulazione</b> | $T_{m_1} = 3.3\text{ °C}$<br>$T_{m_2} = 26.1\text{ °C}$<br>$T_{m_3} = 28.6\text{ °C}$ | $T_{crist} = 19.5\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_1} = 6.8\text{ °C}$<br>$T_{cr.a\ freddo_2} = 3.2\text{ °C}$ |

Il confronto tra le formulazioni liquide non evidenzia uno spostamento sistematico delle principali temperature di fusione e cristallizzazione all'aumentare del contenuto di esano. In particolare, il picco di fusione a temperatura più elevata rimane compreso tra 28.6 °C e 28.9 °C, mentre il picco principale di cristallizzazione si colloca tra 18.7 °C e 19.7 °C.

Pertanto, nelle condizioni sperimentali adottate, l'aggiunta di esano non mostra un effetto apprezzabile sulle temperature caratteristiche associate alle transizioni di fusione e cristallizzazione della miscela.

Il differente comportamento macroscopico osservato empiricamente a temperatura ambiente, ossia la permanenza allo stato liquido delle formulazioni TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E, è quindi compatibile con un contributo prevalentemente cinetico alla solidificazione. L'esano potrebbe modificare il tempo necessario all'innescio della nucleazione o il grado di sottoraffreddamento richiesto affinché la cristallizzazione abbia luogo, senza produrre una variazione sistematica delle temperature di picco misurate mediante DSC (Yvonne Spoerer, 2021). La verifica di tale ipotesi richiederebbe monitoraggi temporali della solidificazione a temperatura controllata, non effettuati nel presente lavoro.

Tuttavia, l'introduzione dell'esano ha prodotto l'effetto ricercato di migliorare la stabilità della fase liquida a temperatura ambiente per i sistemi TMPTA4\_10E e TMPTA4\_15E.

In secondo luogo, tutte le formulazioni liquide introducono deviazioni termodinamiche nelle curve in riscaldamento: la comparsa di una transizione endotermica secondaria a bassa temperatura e la presenza di due netti picchi esotermici di cristallizzazione a freddo (*cold crystallization*), identificati in Tabella 5.2.

Non appena il sistema riceve energia termica durante il riscaldamento, la parziale riattivazione della mobilità permette a queste catene di superare la barriera cinetica, organizzandosi in domini cristallini (si ha infatti un rilascio di calore esotermico a circa 3°C e 6.8°C) (Allison K. O'Brien, 2006). A causa del disturbo geometrico, questi cristalli secondari risultano più piccoli o imperfetti, possiedono un'energia libera superiore e, di conseguenza, fondono precocemente, prima che si inneschi la fusione massiva del corpo cristallino principale.

Sotto il profilo ingegneristico, lo studio degli spettri DSC delle formulazioni liquide offre due risvolti applicativi utili per il proseguimento dell'attività sperimentale:

- **Interpretazione dei dati reologici:** i dati DSC ottenuti dalle formulazioni liquide giustificano le fluttuazioni registrate durante le prove reologiche rotazionali condotte a 30°C. Poiché tale temperatura si colloca in prossimità della fine della fusione dei cristalli (che si completa per tutti i sistemi entro i 29°C), il fluido si trova in un regime termico in cui minime alterazioni locali possono accennare temporanei fenomeni di pre-organizzazione molecolare.
- **Ottimizzazione del processo DLP:** i termogrammi forniscono il vincolo termico per la successiva stampa tramite DLP. Al fine di scongiurare fenomeni di scattering (diffusione parassita) della luce UV causati dalla presenza di micro-fasi cristalline sospese nella vasca, che comprometterebbero la risoluzione e la fedeltà geometrica del layer stampato rispetto al CAD originale, viene validata la scelta di operare il processo di stampa a temperature pari o superiori a 30°C, dove i dati DSC garantiscono che il sistema si comporti come un fluido isotropo e omogeneo.

Sulla base dell'insieme dei risultati ottenuti, TMPTA4\_15E è stata selezionata per le successive fasi dello studio poiché, nell'intervallo di composizioni esaminato, permette la maggiore stabilità della resina allo stato liquido a temperatura ambiente senza aver impattato significativamente sulla sua reattività.

I risultati finora discussi hanno permesso di delineare il comportamento delle formulazioni allo stato liquido e durante la prima fase di transizione liquido-solido. In ottica di processabilità mediante DLP (Digital Light Processing), la formulazione TMPTA4\_15E ha mostrato i requisiti preliminari più promettenti, coniugando la minor viscosità cinematica, parametro cruciale per garantire il corretto ripristino del battente di resina liquida inter-layer durante il processo di stampa, a tempi di gelificazione rapidi (Yayue Pan).

Tuttavia, per validare l'efficacia di tali sistemi come polimeri a memoria di forma (SMPs), e per valutarne l'attitudine alla funzionalizzazione mediante inserimento di coloranti, si rende necessaria un'indagine su campioni delle formulazioni allo stato solido. Per questi motivi sono integrati e discussi i risultati delle analisi calorimetriche (DSC), condotte sia sull'ODMA puro sia sui campioni delle resine sviluppate polimerizzati, post curati e trattati termicamente, per studiare i fenomeni di transizione termica e cristallizzazione e delle analisi meccanico-dinamiche (DMA), volte a confrontare il comportamento termomeccanico e la flessibilità del network del sistema senza solvente (TMPTA4\_0E) rispetto a quello ritenuto più promettente (TMPTA4\_15E).

Prima di procedere all'analisi microstrutturale dei campioni polimerizzati, è utile investigare il comportamento termodinamico e le transizioni di fase del sistema costituito dall'ODMA puro. Tale indagine permette di comprendere l'effetto esercitato dall'introduzione del TMPTA e del solvente sulla termomeccanica delle miscele prima della polimerizzazione.

A questo scopo, in Figura 5.5 è riportato il profilo calorimetrico dell'ODMA puro, mentre in Tabella 5.3 sono raccolti i valori delle temperature caratteristiche estratte.

I parametri di processo utilizzati per tali analisi sono visibili in Tabella 4.9.

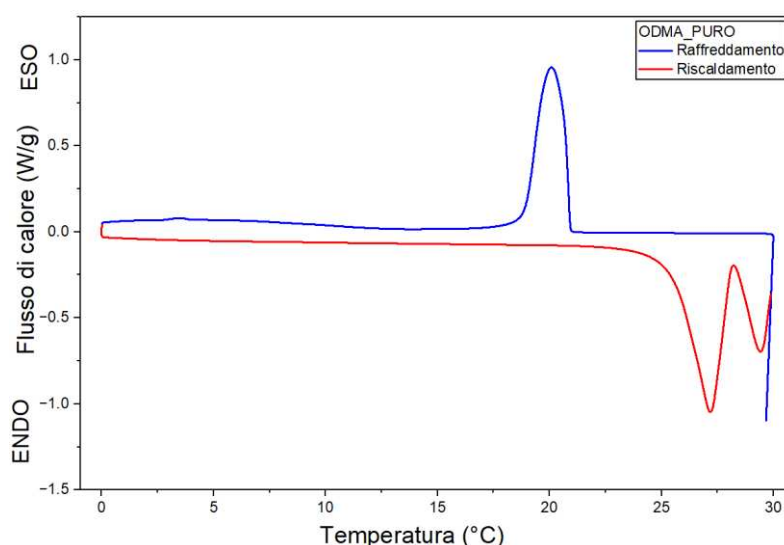


**Figura 5.5:** Spettro DSC dell'ODMA

**Tabella 5.3:** Temperature caratteristiche dell'ODMA puro

| Campione  | $T_m$ (°C)                                 | $T_{crist}$ (°C)      |
|-----------|--------------------------------------------|-----------------------|
| ODMA_PURO | $T_{m_1} = 27.2$ °C<br>$T_{m_2} = 29.4$ °C | $T_{crist} = 20.1$ °C |

L'analisi dello spettro relativo all'ODMA puro evidenzia un comportamento termico caratterizzato da un picco di cristallinità. Durante la rampa di raffreddamento si osserva un singolo e simmetrico picco esotermico a 20.1°C, associato alla transizione di solidificazione e all'ordinamento delle catene alchiliche. Nella successiva fase di riscaldamento, il monomero esibisce uno sdoppiamento del segnale endotermico di fusione, con due picchi localizzati a 27.2°C e 29.4°C. Tale sdoppiamento è tipico degli acrilati a catena lunga, i quali tendono a organizzarsi in fasi cristalline intermedie stabili o metastabili prima di raggiungere la completa isotropizzazione liquida (Jordan Edmund F. Jr., 1971).

La caratterizzazione dei campioni solidi delle varie formulazioni è stata eseguita secondo il programma termico descritto in Tabella 4.7.

La Figura 5.6 illustra i termogrammi DSC ottenuti per i campioni solidi delle quattro formulazioni, mentre la Tabella 5.4 raccoglie i rispettivi valori delle temperature di transizione vetrosa, fusione e cristallizzazione.

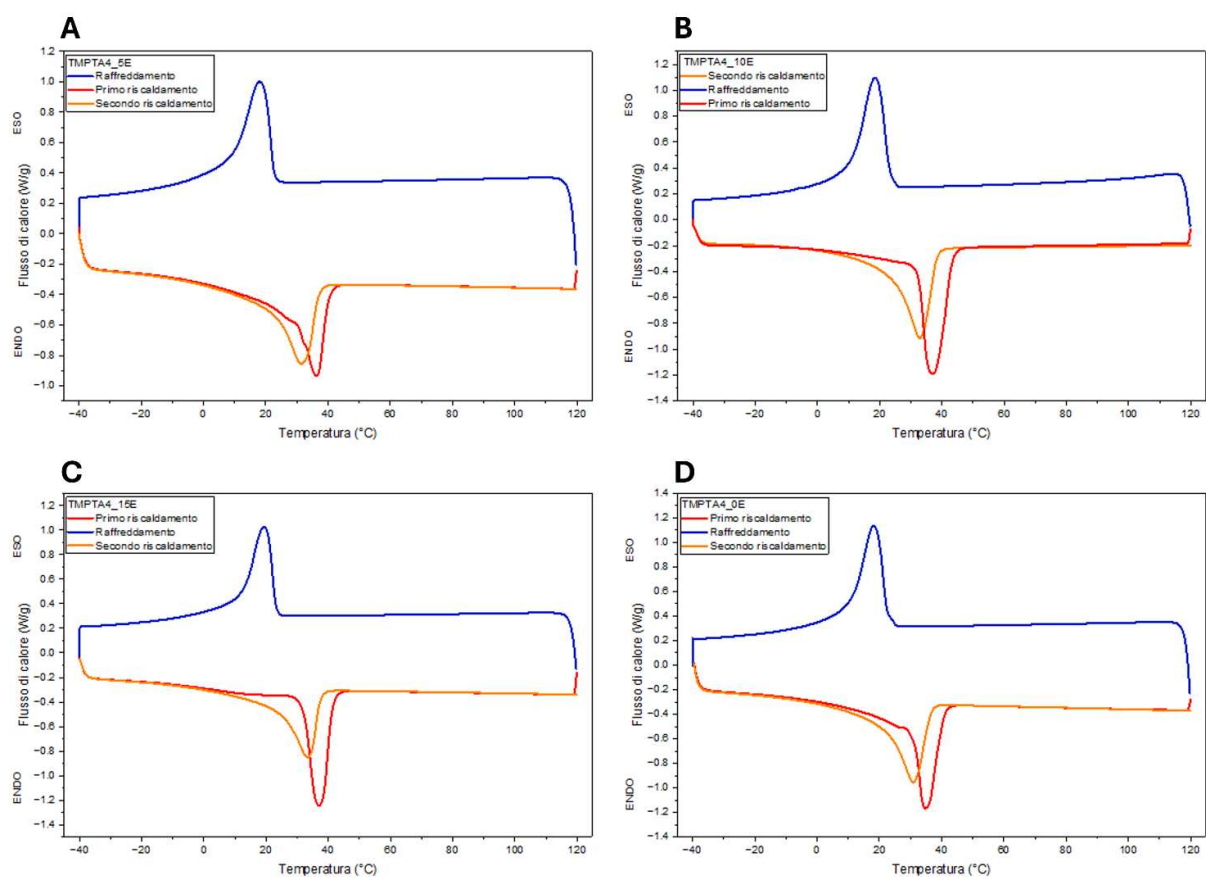


**Figura 5.6:** Spettro DSC del campione di TMPTA4\_5E (A), TMPTA4\_10E (B), TMPTA4\_15E (C), TMPTA4\_0E (D)

**Tabella 5.4:** Temperature caratteristiche dei campioni reticolati

| Campione   | $T_g$ (°C)      | $T_m$ (°C)                                 | $T_{crist}$ (°C)      |
|------------|-----------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| TMPTA4_0E  | $T_g = 24.3$ °C | $T_{m_1} = 35.3$ °C<br>$T_{m_2} = 30.9$ °C | $T_{crist} = 18.3$ °C |
| TMPTA4_5E  | $T_g = 22.2$ °C | $T_{m_1} = 36.4$ °C<br>$T_{m_2} = 31.5$ °C | $T_{crist} = 18.1$ °C |
| TMPTA4_10E | $T_g = 23.4$ °C | $T_{m_1} = 37.2$ °C<br>$T_{m_2} = 32.9$ °C | $T_{crist} = 18.5$ °C |
| TMPTA4_15E | $T_g = 13.5$ °C | $T_{m_1} = 37.0$ °C<br>$T_{m_2} = 33.3$ °C | $T_{crist} = 19.4$ °C |

L'analisi comparativa dei campioni reticolati, con l'esame delle temperature di fusione dell'ODMA, evidenzia la presenza di due picchi endotermici distinti: un picco principale posizionato tra 35°C e 37°C e una spalla secondaria a temperatura inferiore localizzata tra 30°C e 33°C (Jordan Edmund F. Jr., 1971). Analogamente, in fase di raffreddamento (curve blu), tutte le matrici esibiscono un netto picco esotermico di cristallizzazione stabile intorno a 18°C - 19°C.

È importante notare che la presenza dei picchi di fusione riscontrati attorno a 35°C e 37°C suggeriscono la possibilità di utilizzare tale transizione come meccanismo di switch in ottica del possibile effetto a memoria di forma del polimero (BenchChem Technical Support Team, 2026). Infatti, questo potrebbe permettere di bloccare la forma temporanea impressa a un manufatto reticolato utilizzando il meccanismo di cristallizzazione per poi ripristinare la forma permanente originaria sottoponendo il campione a temperature attorno a quelle di fusione osservate.

Inoltre, dall'analisi della Tabella 5.6, si nota come la presenza di quantitativi diversi di solvente non alteri significativamente le temperature di fusione e di cristallizzazione caratteristiche dei sistemi studiati.

La possibilità di ottenere SME con tali formulazioni sarà valutata empiricamente nel paragrafo 5.1.1.

Esaminando l'andamento della temperatura di transizione vetrosa della fase amorfa in funzione del solvente, si osserva che i sistemi TMPTA4\_0E, TMPTA4\_5E e TMPTA4\_10E mostrano valori stabili e confinati in un range ristretto tra 22.2°C e 24.3°C. Al contrario, il sistema a massima diluizione (TMPTA4\_15E) manifesta una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa, che scende fino a 13.5°C.

Questo può essere di nuovo associato all'effetto plastificante dell'esano residuo. Sotto il profilo applicativo, la formulazione TMPTA4\_15E risulta la soluzione più promettente dell'intero set sperimentale adatta a subire processi di Additive Manufacturing mediante DLP e successiva funzionalizzazione con coloranti.

Al fine di continuare la comprensione del comportamento termomeccanico della formulazione selezionata come ottimale (TMPTA4\_15E), è stata condotta un'indagine approfondita focalizzata sulla cinetica di cristallizzazione, facendo riferimento alle diverse condizioni di raffreddamento mostrate in Tabella 4.8.

I termogrammi DSC prodotti da questi test sono illustrati in Figura 5.7, mentre i valori numerici esatti di tutte le transizioni caratteristiche sono raccolti in Tabella 5.5.

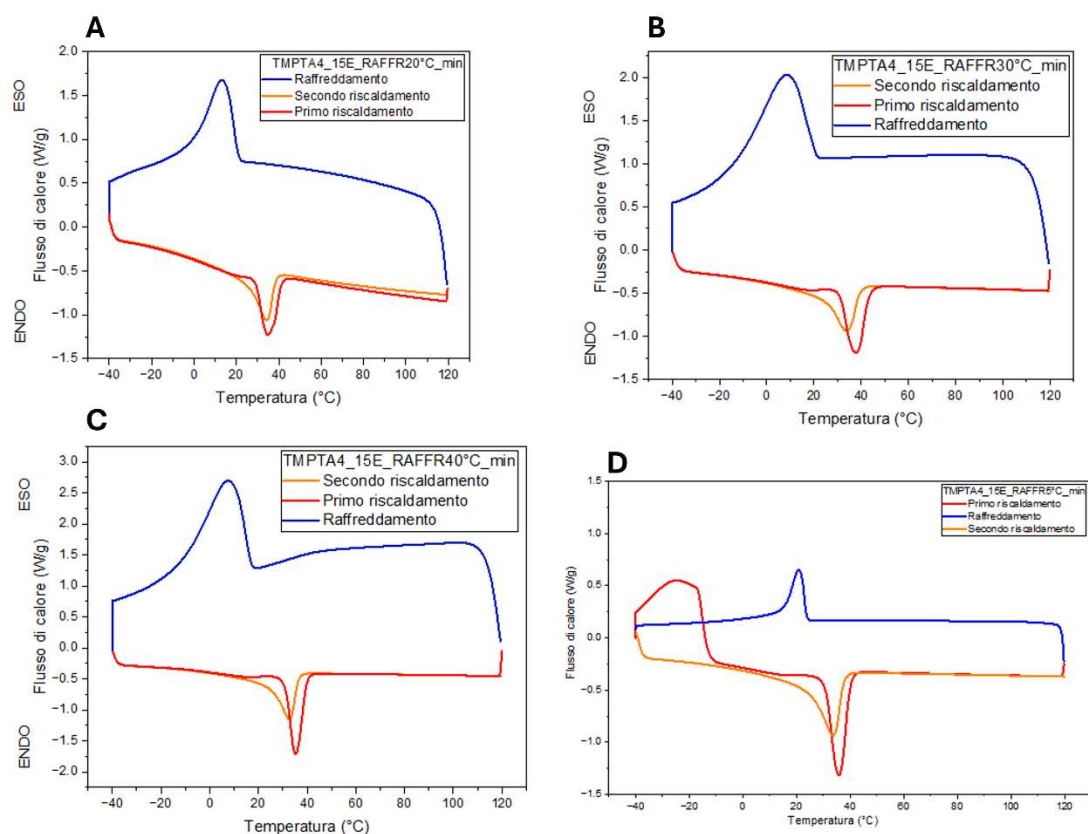


**Figura 5.7:** Risultati della DSC dei campioni di TMPTA4\_15E raffreddati rispettivamente a 20 °C/min (A), 30 °C/min (B), 40 °C/min (C), e 5 °C/min (D).

**Tabella 5.5:** Temperature caratteristiche dei campioni di TMPTA4\_15E a varie velocità di raffreddamento

| Velocità di raffreddamento (°C/min) | $T_g$ (°C)      | $T_m$ (°C)                                 | $T_{crist}$ (°C)      |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| 5°C/min                             | $T_g = 13.6$ °C | $T_{m_1} = 35.9$ °C<br>$T_{m_2} = 33.6$ °C | $T_{crist} = 20.9$ °C |
| 20°C/min                            | $T_g = 15.7$ °C | $T_{m_1} = 34.7$ °C<br>$T_{m_2} = 34.3$ °C | $T_{crist} = 13.2$ °C |
| 30°C/min                            | $T_g = 12.7$ °C | $T_{m_1} = 37.8$ °C<br>$T_{m_2} = 33.8$ °C | $T_{crist} = 7.7$ °C  |
| 40°C/min                            | $T_g = 15.9$ °C | $T_{m_1} = 35.1$ °C<br>$T_{m_2} = 32.7$ °C | $T_{crist} = 7.0$ °C  |

L'analisi comparativa dei dati rivela uno sfasamento del picco esotermico di cristallizzazione al variare della velocità di raffreddamento. Quando il provino viene raffreddato alla velocità minima, le catene dispongono del tempo necessario per organizzarsi e la cristallizzazione si innesca a 20.9°C. All'aumentare della velocità di raffreddamento, il picco subisce una traslazione continua verso temperature inferiori: si attesta prima a 19.4°C, poi scende a 13.2°C; successivamente cala a 7.7°C, fino a toccare il valore minimo di 7.0°C in corrispondenza della rampa termica più rapida.

Questo fenomeno è governato dalle leggi cinetiche che esprimono i processi di nucleazione e accrescimento nei polimeri semicristallini (Marc Behl A. L., 2007). La cristallizzazione delle catene alchiliche dell'ODMA non è un evento istantaneo, ma, come sempre in questi casi, governato da fattori cinetici. Quando il sistema viene sottoposto a raffreddamenti estremamente rapidi, il tempo concesso alle catene per riarrangiarsi viene ridotto. Di conseguenza, il materiale subisce un forte fenomeno di sotto-raffreddamento (*under-cooling*): la transizione di fase viene posticipata e "forzata" a temperature inferiori, dove la spinta termodinamica diventa abbastanza elevata da compensare la ridotta mobilità delle catene, innescando una nucleazione tardiva ma repentina (Marc Behl A. L., 2007).

Un esame attento dei parametri registrati nella successiva rampa di riscaldamento mostra che sia la transizione vetrosa sia i picchi di fusione risentono in modo marginale della precedente rampa di raffreddamento:

- La temperatura di transizione vetrosa oscilla debolmente entro una finestra ristretta compresa tra 12.7°C e 15.9°C.
- Il picco di fusione principale fluttua tra 34.7°C e 37.8°C, mentre la spalla secondaria si mantiene stabile tra 32.7°C e 34.3°C.

Questo è coerente col mantenimento di una medesima struttura cristallina che, a prescindere dalla velocità di raffreddamento, fonde sempre alla stessa temperatura. Sotto l'aspetto applicativo questo risultato assicura che il comportamento di switching per la memoria di forma di un eventuale manufatto stampato tramite DLP rimanga stabile e prevedibile (attivandosi tra 34°C e 38°C), indipendentemente dalla velocità dei cicli di raffreddamento esterni o dalla storia termica a cui il materiale può essere sottoposto durante il suo esercizio operativo.

Oltre alla calorimetria a scansione, le proprietà termiche sono state misurate anche attraverso Analisi Meccanica Dinamica (DMA). Questa indagine permette di traslare i fenomeni microscopici di fusione e transizione vetrosa in grandezze macroscopiche ingegneristiche, quali il modulo di conservativo a trazione ( $E'$ ), il modulo dissipativo ( $E''$ ) e il fattore di smorzamento ( $\tan \delta$ ), valutandone la risposta sotto sollecitazione meccanica oscillatoria.

I test sono stati condotti applicando i parametri operativi di rampa termica e frequenza riportati in Tabella 4.10. La Figura 5.8 riporta le curve del sistema puro (TMPTA4\_0E) e del sistema a massima diluizione (TMPTA4\_15E) in funzione della temperatura. Purtroppo, non è stato possibile proseguire l'analisi del campione TMPTA4\_15E oltre la transizione in quanto i ripetuti test condotti (8) si sono sempre interrotti a circa 38 °C per frattura del provino o scivolamento degli afferraggi. Per tale motivo, le DMA che verranno presentate nel paragrafo 4.3 sono state condotte con un diverso set-up sperimentale, in collaborazione col gruppo di ricerca della Professoressa Scalet e della Dottoressa Inverardi dell'Università degli Studi di Pavia, che ha permesso di proseguire l'analisi in tutto il range termico di interesse. Nonostante ciò, i dati qui riportati permettono comunque di trarre considerazioni utili al fine di questo lavoro di tesi.

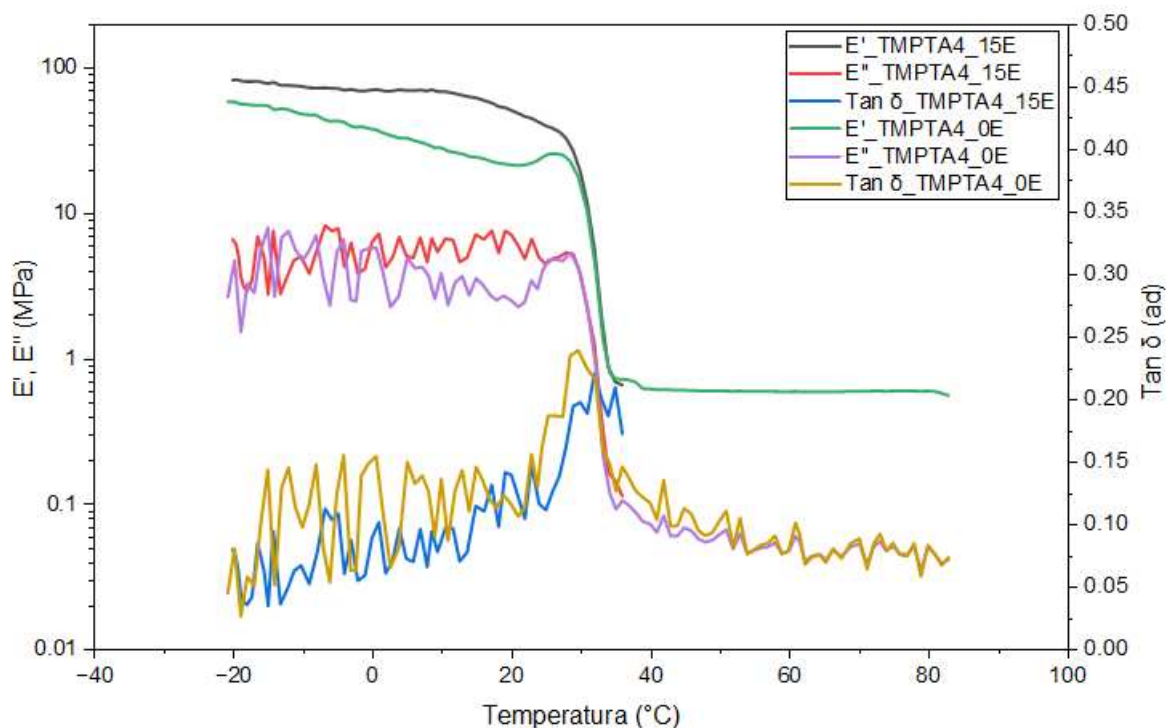


**Figura 5.8:** Spettro comparativo delle analisi DMA sui campioni di TMPTA4\_0E e di TMPTA4\_15E

Dall'esame delle curve del modulo  $E'$  si osserva che, a temperature inferiori a 20°C, entrambi i sistemi esibiscono un comportamento rigido tipico dello stato vetroso, con valori di  $E'$  compresi nel range tra 60 MPa e 90 MPa. L'aspetto rilevante risiede nella concordanza con i dati calorimetrici precedentemente discussi: a partire da circa 25°C, in corrispondenza dell'inizio dei picchi endotermici di fusione dell'ODMA, si assiste a una repentina caduta del modulo conservativo di quasi due ordini di grandezza, il quale viene rappresentato dal picco del fattore di perdita ( $\tan \delta$ ).

Questo rilassamento termomeccanico descrive macroscopicamente l'atto della fusione dei domini cristallini formati dalle catene alchiliche dell'ODMA, in come osservato in DSC.

Tuttavia, il profilo strutturale dei due sistemi diverge radicalmente al completamento della transizione di fusione, intorno a 35°C:

- Sistema TMPTA4\_0E: la curva del modulo  $E'$  (tracciato verde) mostra un plateau gommoso stabile a circa 0.6 MPa, il quale si estende invariato fino al termine della scansione a 80°C
- Sistema TMPTA4\_15E: la curva del modulo  $E'$  (tracciato nero) s'interrompe bruscamente a circa 35°C - 36°C, istante in cui avviene la rottura del provino all'interno delle morse dello strumento

Una spiegazione univoca di questo fenomeno non è semplice, si può supporre una minore densità di reticolazione (osservata anche nelle prove fotoreologiche) e quindi una ridotta capacità di reggere il carico. Bisogna inoltre ricordare che la quantità di ODMA nelle formulazioni è elevata (96%) e quindi il materiale ha bassa resistenza una volta fusa la fase cristallina. Queste evidenze sono da tenere in considerazione nell'interpretazione dei successivi test di memoria di forma a una via e a due vie.

### 5.1.1 Shape memory testing

Dai risultati preliminari ottenuti, i polimeri a base TMPTA4 presentano promettenti caratteristiche per lo sviluppo di SMP. Per tale motivo è stata valutata la possibilità di programmare i campioni con una geometria temporanea e ottenere un recupero della forma iniziale tramite riscaldamento diretto. In questa sezione vengono analizzati e messi a confronto i risultati dei test di memoria di forma condotti in configurazione monodirezionale (one-way) per campioni di TMPTA4\_0E e di TMPTA4\_15E, unitamente allo studio della risposta bidirezionale (two-way) condotta sul sistema a massima diluizione (TMPTA4\_15E), correlando la risposta meccanica alle prove precedentemente discusse.

Il comportamento a memoria di forma ad una via è stato investigato per verificare la capacità della rete polimerica di memorizzare una forma permanente (forma rettangolare, ottenuta per casting), sostenere una deformazione macroscopica temporanea impressa a caldo (forma a onda) e recuperare la geometria iniziale in seguito a uno stimolo termico.

I provini di TMPTA4\_0E e TMPTA4\_15E sono stati riscaldati al di sopra della loro temperatura di fusione, deformati manualmente e successivamente immersi in un bagno di acqua e ghiaccio per indurre il rapido fissaggio della forma temporanea. Per valutare la stabilità temporale del fissaggio (shape fixity), i campioni deformati sono stati stoccati a temperatura ambiente per una settimana. La Figura 5.9 mostra il campione di TMPTA4\_0E nella forma rettangolare iniziale e in quella a onda (configurazione deformata). La Figura 5.10 è analoga, ma esamina campioni reticolati della formulazione a massimo contenuto di solvente (TMPTA4\_15E).

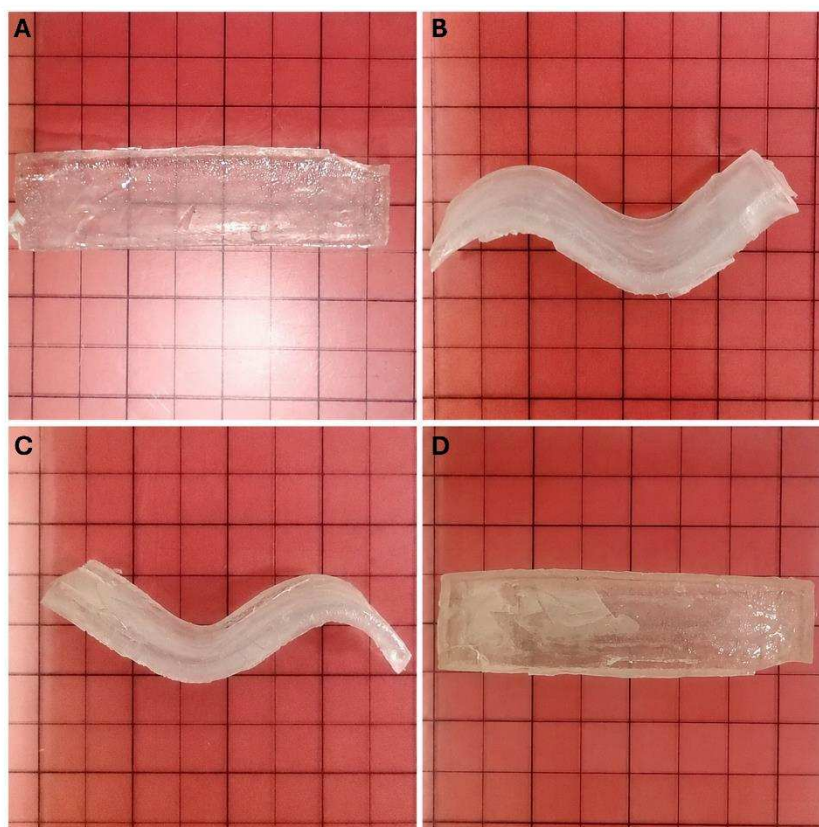


**Figura 5.9:** A) Geometria iniziale del campione di TMPTA4\_0E, B) TMPTA4\_0E deformato dopo 5 minuti, C) TMPTA4\_0E deformato dopo 7 giorni, D) TMPTA4\_0E dopo shape recovery in bagno termico

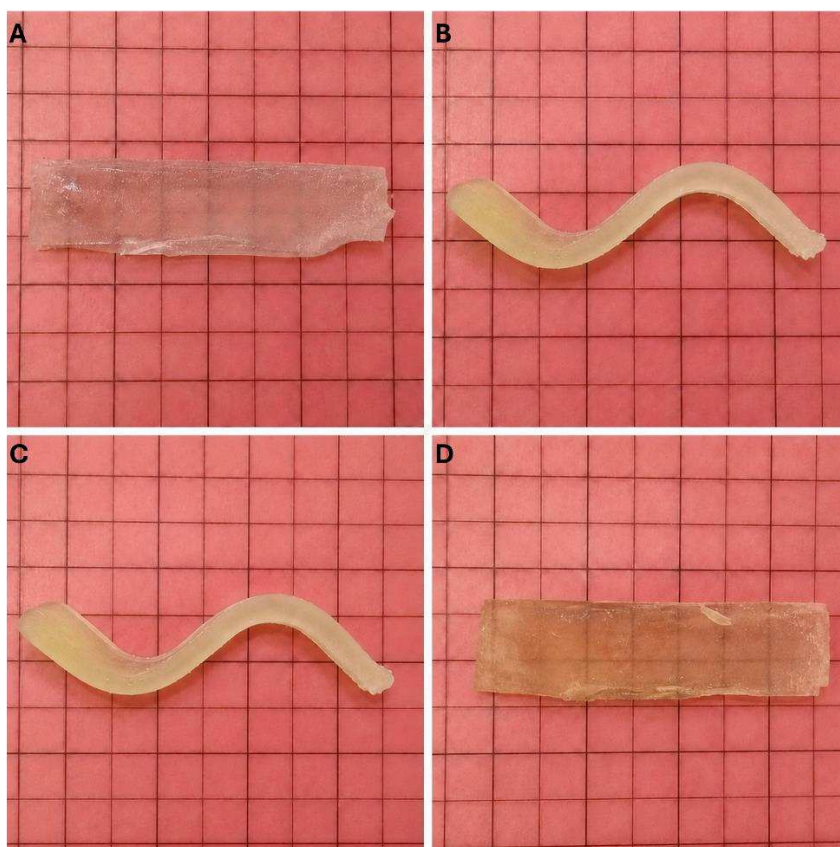


**Figura 5.10:** A) Geometria iniziale del campione di TMPTA4\_15E, B) TMPTA4\_15E deformato dopo 5 minuti, C) TMPTA4\_15E deformato dopo 7 giorni, D) TMPTA4\_15E dopo shape recovery in bagno termico

L'analisi visiva della Figura 5.9 e della Figura 5.10 evidenzia per entrambe le formulazioni un'eccellente shape fixity: i provini infatti mantengono la geometria a onda impressa senza mostrare fenomeni di rilassamento o di ripristino spontaneo della forma durante l'intero periodo di stoccaggio. L'origine microstrutturale di questa stabilità risiede nella formazione di domini cristallini legati alle ramificazioni dell'ODMA rilevati via DSC. Durante il raffreddamento a 0°C in acqua e ghiaccio, le catene alchiliche formano un reticolo cristallino ordinato, che rimane presente a temperatura ambiente, trovandosi al di sotto della temperatura di fusione.

Al termine del periodo di stoccaggio, i provini sono stati immersi in un bagno termostatico di acqua calda alla temperatura costante di 50°C per attivare la fase di recupero (shape recovery). Per entrambe le formulazioni, il processo di shape recovery sui campioni solidi avviene in tempi contenuti (dell'ordine di una decina di secondi), portando al ripristino totale della planarità della barra rettangolare originaria, senza alcuna deformazione residua. Lo stimolo termico a 50°C si colloca al di sopra della temperatura di fusione dei domini cristallini dell'ODMA (vedasi studio DSC), le catene polimeriche riacquistano la loro mobilità e, sotto la spinta dell'energia elastica accumulata dalla rete polimerica covalente permanente, ritornano nello stato a minima entropia (ovvero la forma permanente rettangolare piatta) (Marc Behl A. L., 2007).

Se il meccanismo one-way risulta efficiente in entrambe le formulazioni, una netta divergenza emerge quando si tenta di imporre l'attivazione di un comportamento a memoria di forma a due vie.

Nel corso della campagna sperimentale, i tentativi di sottoporre il sistema senza solvente (TMPTA4\_0E) a una seconda deformazione sequenziale a caldo hanno sistematicamente condotto alla frattura fragile del provino all'interno del bagno termico, impedendo il

completamento del test. Questo fatto trova riscontro nei risultati emersi durante le DMA: i campioni di TMPTA4\_0E possiedono una maggiore rigidità a parità di temperature rispetto a TMPTA4\_15E, limitandone la deformabilità e sfociando in una più facile rottura del pezzo.

Al contrario, il test two-way è stato condotto con successo sui campioni di TMPTA4\_15E, senza che si riscontrasse alcun fenomeno di criccatura o danneggiamento strutturale. Il ciclo di programmazione del sistema al 15% di esano è descritto nel Paragrafo 4.12.

La Figura 5.11 mostra i campioni durante ogni step del processo: si denota la capacità del TMPTA4\_15E a sostenere il ciclo senza fratturarsi.

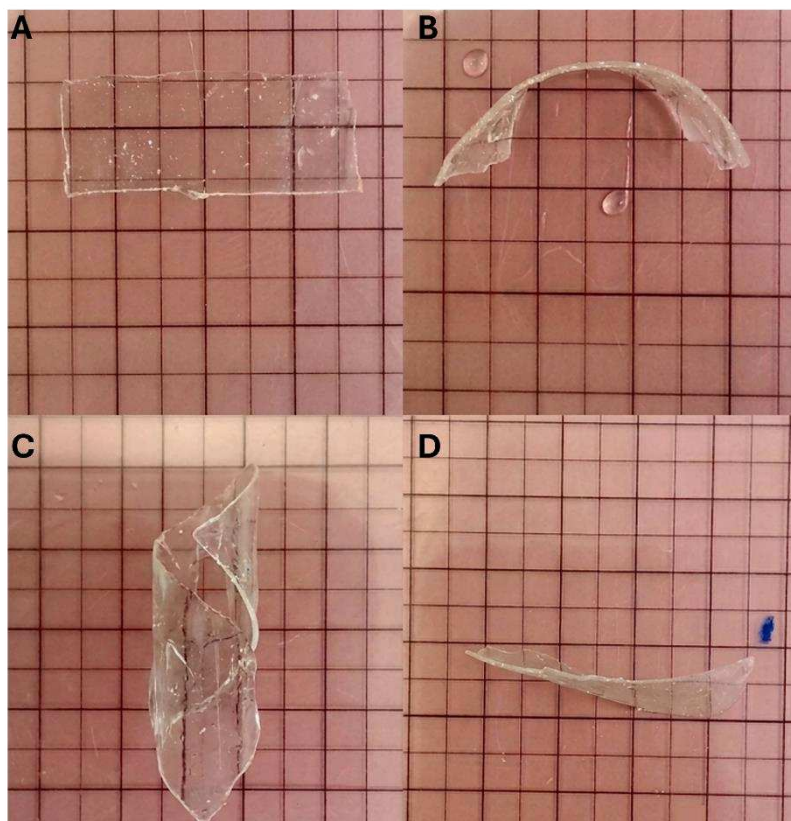


**Figura 5.11:** A) Geometria iniziale del campione di TMPTA4\_15E, B) Forma 1 "a C", C) Forma 2 "a elica", D) Shift da forma 2 a forma 1

Le analisi DSC dei campioni solidi di tale formulazione mostrano come l'introduzione del 15% di esano abbatta la temperatura di transizione vetrosa della fase amorfa fino a 13.5°C, garantendo che a temperatura ambiente il materiale si trovi nello stato gommoso. La struttura della rete polimerica risulta quindi più flessibile, Essa è in grado di assecondare le deformazioni geometriche sequenziali impartite attraverso rotazioni conformazionali delle catene, senza generare picchi di tensione interna (Marc Behl K. K., 2013).

Inoltre, la selettività dello shift termico tra le diverse forme temporanee è governata dal polimorfismo di fusione dell'ODMA e dalla separazione cinetica delle transizioni: la fusione della spalla cristallina instabile e l'on-set del picco di fusione principale sbloccano una mobilità flessibile a 38°C, mentre il superamento dei 50°C azzerà totalmente ogni barlume di ordine cristallino, richiamando l'elasticità entropica totale del network permanente per il ritorno alla forma iniziale.

Tali risultati decretano la formulazione TMPTA4\_15E come la più idonea per il successivo avanzamento del progetto. La combinazione tra l'eccellente fluidità liquida (ideale per la stampa

DLP), il rapido tempo di gelificazione e la flessibilità dello stato gommosa (che permette di avere SME a due vie senza rischio di rottura), costituisce il prerequisito fondamentale per la fabbricazione additiva di dispositivi intelligenti e per la loro successiva funzionalizzazione mediante l'introduzione di coloranti chimici.

## 5.2 Ottimizzazione della formulazione ai fini della stampabilità

In questo lavoro di tesi si sono introdotti direttamente dei coloranti nelle formulazioni fotoreticolabili per stampa 3D. La scelta è ricaduta su coloranti contenenti il gruppo azobenzene per due ragioni: sotto il profilo funzionale, la presenza del gruppo cromoforo azobenzene permette di ottenere un effetto fototermico consentendo l'attivazione dell'effetto memoria di forma mediante irraggiamento luminoso, come già dimostrato in letteratura. Sotto il profilo di processo, i coloranti, competendo con il fotoiniziatore nell'assorbimento della radiazione luminosa, permettono un miglior controllo del processo di polimerizzazione migliorando la risoluzione spaziale dei dettagli stampati (Matteo Gastaldi, 2023).

Le formulazioni con dye sviluppate e le concentrazioni dei singoli coloranti all'interno di ognuna di esse sono visibili rispettivamente in Tabella 4.2 e in Tabella 4.3.

Innanzitutto, è stata condotta una caratterizzazione preliminare mediante spettrofotometria UV-VIS sulle formulazioni allo stato liquido. Il metodo utilizzato è illustrato nel Paragrafo 4.9. I corrispondenti spettri di assorbimento per i quattro sistemi investigati sono raccolti nei riquadri di Figura 5.12.

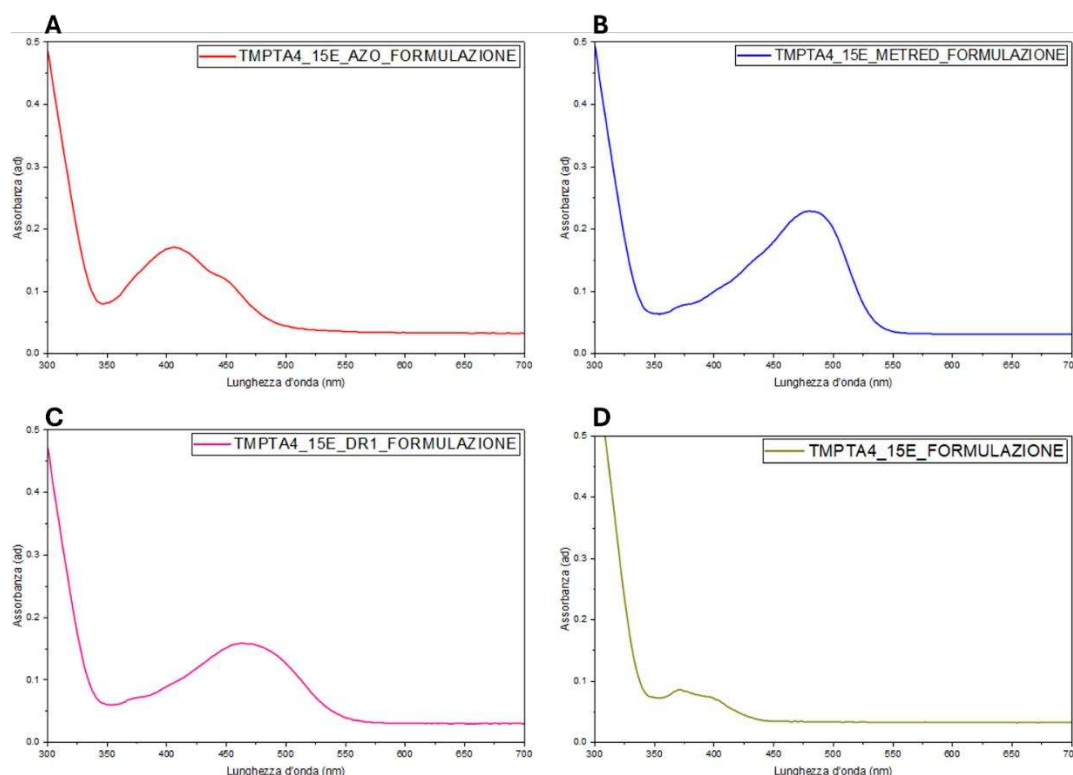


**Figura 5.12:** Spettro UV-VIS della formulazione di TMPTA4\_15E\_AZO (A), TMPTA4\_15E\_METRED (B), TMPTA4\_15E\_DR1 (C), TMPTA4\_15E (D)

L'analisi dello spettro della formulazione senza coloranti (TMPTA4\_15E) evidenzia il profilo di assorbimento legato al fotoiniziatore (BAPO), caratterizzato da un assorbimento decrescente a partire dal vicino UV e da una spalla centrata intorno a 380 nm. Tale

configurazione garantisce che, alla lunghezza d'onda specifica di emissione della stampante 3D DLP impiegata (385 nm), possa essere innescata la scissione omolitica del fotoiniziatore e la conseguente generazione dei radicali liberi primari necessari alla polimerizzazione.

L'introduzione di additivi azobenzenici introduce bande di assorbimento che si estendono dalla regione ultravioletta a quella visibile. Come illustrato in Figura 5.12, il sistema TMPTA4\_15E\_AZO mostra un picco di assorbimento centrato a circa 410 nm; il sistema TMPTA4\_15E\_METRED esibisce una banda ampia con un massimo a circa 480 nm, mentre il sistema funzionalizzato con il comonomero reattivo (TMPTA4\_15E\_DR1) manifesta il proprio picco intorno a 465 nm.

L'aspetto fondamentale degli spettri ottenuti nel loro insieme risiede nel fatto che, per tutte e tre le formulazioni additivate, le bande d'assorbimento mostrano un aumento dell'assorbimento in corrispondenza dei 385 nm, competendo quindi con il fotoiniziatore nell'assorbimento della radiazione usata nella stampante.

Per convertire queste informazioni nella stampa 3D, si è effettuata una valutazione sperimentale della foto-reticolazione nella stampante tramite la determinazione delle curve di lavoro attraverso il material testing. Lo scopo di questa analisi è quantificare la penetrazione della luce all'interno della formulazione liquida, determinando quindi lo spessore polimerizzabile a parità di intensità della luce (C. Esposito Corcione, 2004).

La Figura 5.13 illustra l'andamento dello spessore polimerizzato (mm) in funzione del tempo di irraggiamento (s) per i quattro sistemi studiati.

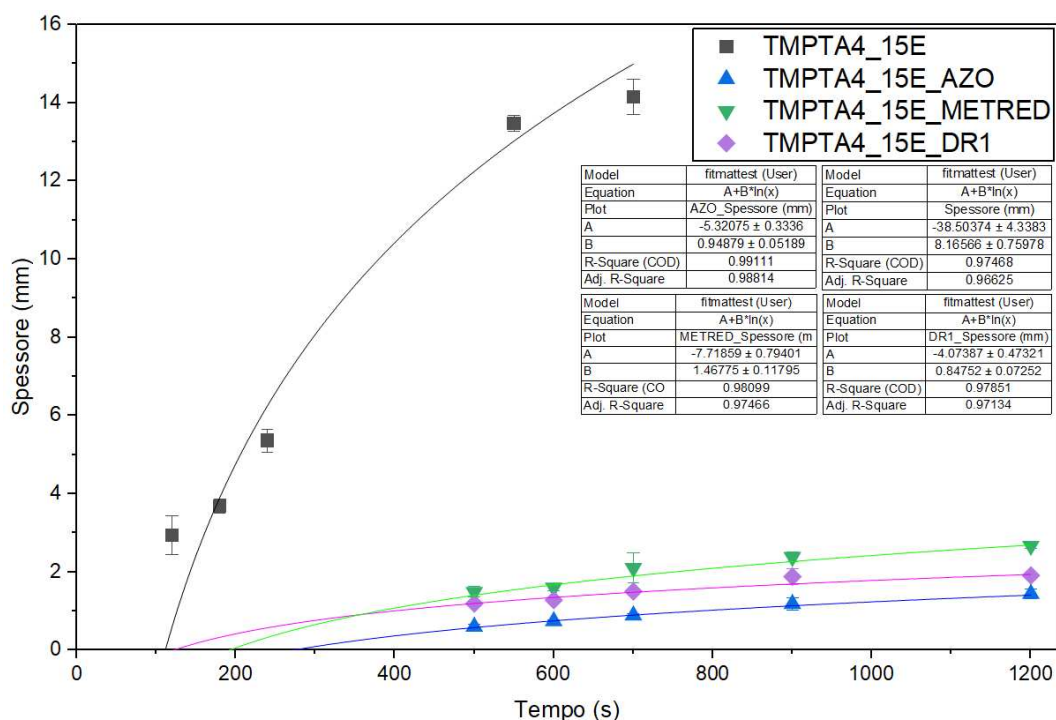


**Figura 5.13:** Curve di lavoro delle formulazioni analizzate mediante prove di material testing

L'analisi visiva delle curve sperimentali evidenzia una netta separazione tra il comportamento della resina pura (TMPTA4\_15E) e quello delle formulazioni additivate con i coloranti.

La curva associata alla formulazione di TMPTA4\_15E (tracciato nero) mostra un profilo di crescita estremamente rapido: lo spessore del solido aumenta in modo massivo già nei primi

minuti di esposizione, superando i 14 mm per tempi superiori a 700 secondi. Questo andamento descrive un sistema a elevata reattività e, essendo trasparente, la radiazione UV penetra ampiamente nella resina liquida, attivando il fotoiniziatore BAPO in profondità. Sotto il profilo applicativo, l'elevata penetrazione della luce nella resina pura la rende inadatta al processo di stampa DLP, in quanto provocherebbe un severo fenomeno di *z-bleeding*. Questo fenomeno consiste nella reticolazione parassita della resina sottostante il layer in formazione, azzerando la risoluzione geometrica e la fedeltà dei dettagli lungo l'asse verticale (C. Esposito Corcione, 2004).

L'introduzione dei coloranti nelle formulazioni, seppur in minima quantità, influisce considerevolmente sul risultato, come evidenziato dalle curve sperimentali. Per tutti i sistemi additivati, lo spessore massimo polimerizzato viene drasticamente confinato al di sotto dei 3 mm, anche per tempi di esposizione prolungati (fino a 1200 secondi). La contrazione dei profili offre la prova sperimentale dell'efficacia dei tre additivi come photo-blockers: assorbendo competitivamente la luce a 385 nm, i coloranti agiscono come uno schermo ottico, che confina la penetrazione dei fotoni all'interno di un volume ristretto e controllato, prerequisito fondamentale per stampare layer ad alta definizione.

Esaminando nel dettaglio i tre sistemi additivati, si riscontrano ulteriori differenze legate alla natura chimica del colorante:

- **Sistema TMPTA4\_15E\_METRED (curva verde):** il materiale mostra una cinetica di crescita più rapida, raggiungendo uno spessore di circa 2.5 mm a 1200 secondi. Questo fatto indica un buon compromesso tra l'effetto di sbarramento ottico e il mantenimento di una velocità di reticolazione idonea al processo.
- **Sistema TMPTA4\_15E\_DR1 (curva rosa):** si colloca subito al di sotto del TMPTA4\_15E\_METRED, stabilizzando lo spessore intorno ai 2 mm a fine test; evidenzia una buona efficienza di schermatura ottica lungo l'asse Z.
- **Sistema TMPTA4\_15E\_AZO (curva blu):** esibisce la curva più bassa dell'intero set sperimentale, con uno spessore che raggiunge 1.5 mm dopo 1200 secondi di irraggiamento.

Oltre a mostrare la minor crescita in spessore, il sistema TMPTA4\_15E\_AZO manifesta anche un ritardo nell'innesco della reazione di fotopolimerizzazione: la curva si stacca dall'asse delle ascisse solo dopo tempi di esposizione superiori a 250 secondi, evidenziando un tempo di induzione elevato. Questo comportamento suggerisce che l'azodianilina influisca in qualche ulteriore maniera sul processo di fotopolimerizzazione.

L'indagine delle curve di lavoro permette di comprendere meglio e controllare la cinetica di polimerizzazione. Tuttavia, la riuscita di un processo di stampa DLP richiede anche che la resina liquida possieda caratteristiche fluide ottimali nel piano orizzontale (X-Y).

Al termine del distacco di ogni layer, la resina deve poter rifluire rapidamente e in modo omogeneo sotto la piattaforma di crescita per ripristinare il velo liquido. Tale aspetto è stato investigato tramite una caratterizzazione reologica delle formulazioni.

Il controllo della viscosità cinematica delle resine addivate rappresenta un vincolo tecnologico fondamentale per garantire la fattibilità del processo di stampa DLP.

Al fine di valutare l'impatto dei coloranti sulla fluidità dei sistemi, è stata condotta una caratterizzazione reologica il cui processo è descritto in Tabella 4.5. In Figura 5.14 sono confrontate le curve di flusso (viscosità in funzione della velocità di deformazione) per la

matrice pura TMPTA4\_15E e per i sistemi additivati TMPTA4\_15E\_AZO, TMPTA4\_15E\_METRED e TMPTA4\_15E\_DR1.

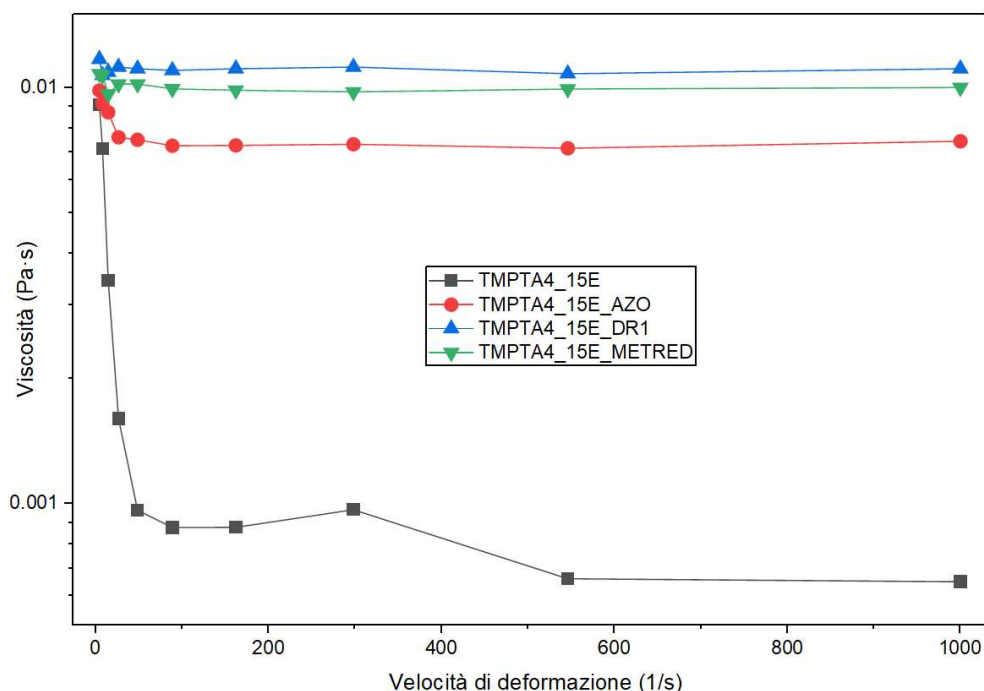


**Figura 5.14:** Analisi reologiche sulla formulazione pura e su quelle additivate

Tutte le formulazioni contenenti gli additivi mostrano comportamento newtoniano lungo l'intervallo di velocità di deformazione investigato, evidenziato da linee di flusso orizzontali in cui la viscosità è indipendente dalla velocità di deformazione applicata.

Sotto il profilo quantitativo, l'introduzione di 0.1 phr di colorante determina un lieve incremento della viscosità rispetto alla matrice pura:

- TMPTA4\_15E: esibisce un plateau newtoniano ad alta velocità stabilizzato intorno a 0.6 mPa·s.
- Sistemi modificati (AZO, METRED, DR1): si posizionano in modo pressoché sovrapposto su un plateau stabile a circa 10 mPa·s.

Tale incremento di viscosità può essere considerato trascurabile sotto il profilo ingegneristico. Un valore di 10 mPa·s configura un fluido a bassa viscosità. Nella tecnologia DLP, i sistemi aventi viscosità inferiori a 500 mPa·s sono considerati fluidi ad autolivellamento rapido (*self-leveling*), capaci di scongiurare la formazione di bolle d'aria o di vuoti strutturali nel pezzo stampato (Yayue Pan).

Inoltre, lo spostamento del livello basale da 0.6 mPa·s a 10 mPa·s ha un risvolto metodologico positivo: l'incremento degli attriti aumenta la coppia registrata dal reometro al di sopra del proprio limite di sensibilità inferiore (torque limit), facendo scomparire il rumore strumentale e l'apparente pseudoplasticità a basse velocità di deformazione, che caratterizzavano la matrice pura. Una volta validata la processabilità delle formulazioni, si è indagato come la presenza dei coloranti modifichi la cinetica polimerizzazione tramite fotoreologia.

La Figura 5.15 l'evoluzione del modulo conservativo ( $G'$ ) per le quattro formulazioni liquide, mentre in Figura 5.16 vengono analizzati i profili di  $G'$  e di  $G''$  per ciascun sistema al fine di determinarne il tempo di gelificazione.

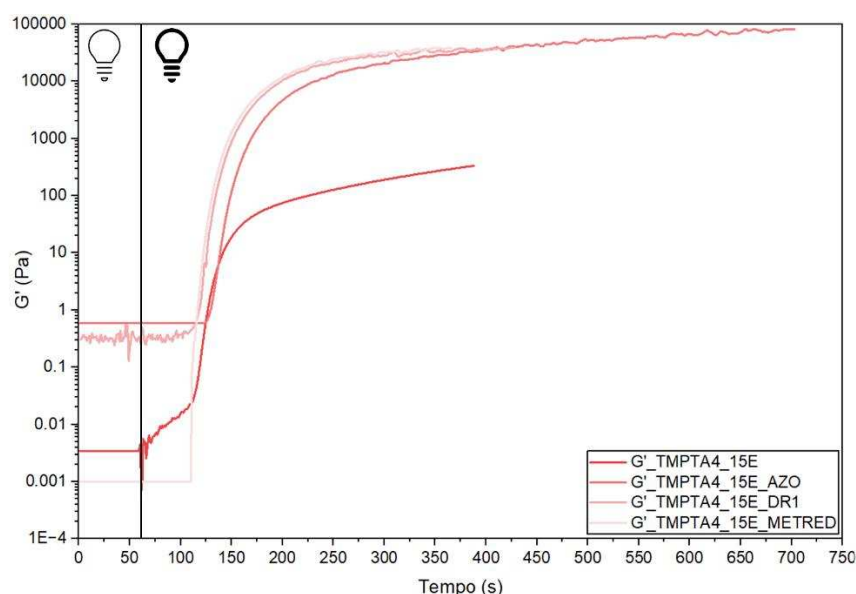


**Figura 5.15:** Analisi fotoreologiche sulla formulazione pura e su quelle additivate

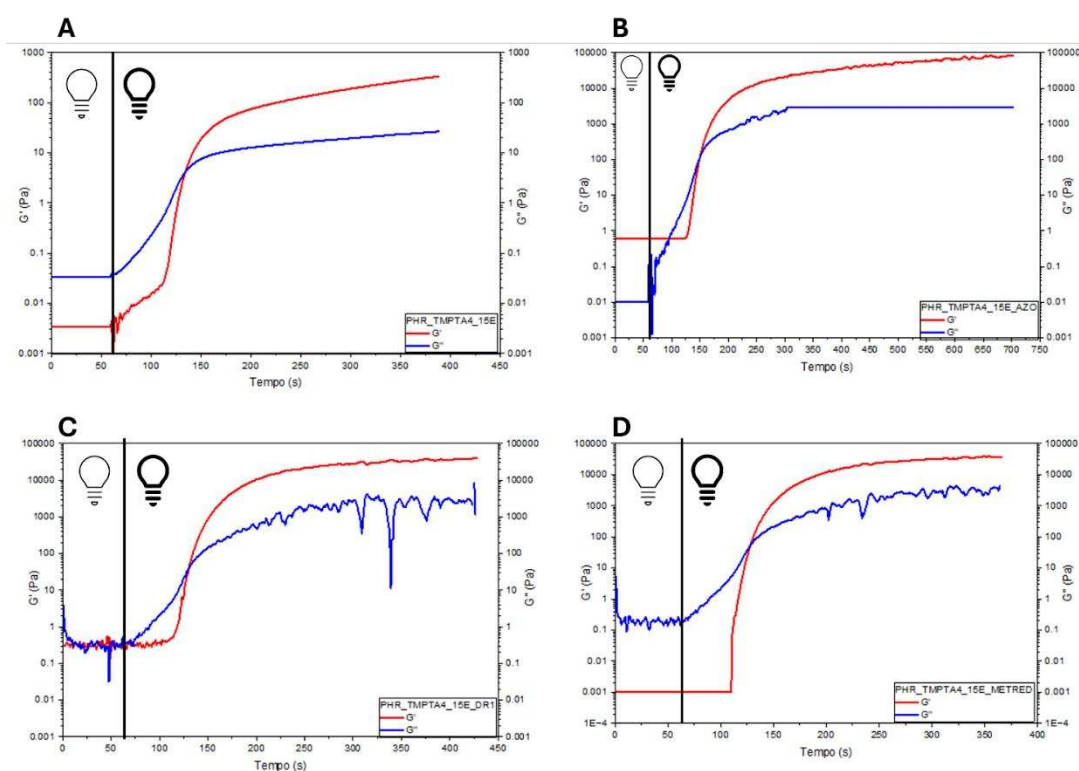


**Figura 5.16:** Test di fotoreologia su TMPTA4\_15E (A), B) TMPTA4\_15E\_AZO (B), TMPTA4\_15E\_DR1 (C), TMPTA4\_15E\_METRED (D)

L'analisi comparativa dei moduli conservativi a fine reazione, presenti in Figura 5.15, rivela un fenomeno interessante: mentre la formulazione TMPTA4\_15E presenta il proprio plateau elastico finale su valori prossimi a 300 Pa, l'introduzione di 0.1 phr di coloranti promuove un

aumento della rigidità finale, con moduli  $G'$  che scalano verso l'alto di oltre due ordini di grandezza, in particolare:

- TMPTA4\_15E\_DR1 e TMPTA4\_15E\_METRED: raggiungono un modulo elastico finale di circa 40 kPa.
- TMPTA4\_15E\_AZO: sviluppa il valore massimo di  $G'$ , stabilizzandosi in prossimità di 80 kPa.

L'esame della Figura 5.16 evidenzia che il meccanismo di transizione liquido-solido segue lo stesso percorso descritto per le matrici non additivate a diverso contenuto di esano. Immediatamente dopo l'accensione della lampada, si assiste ad un aumento del modulo  $G''$  e successivamente, si giunge al punto di crossover ( $G' = G''$ ). La spiegazione dei fenomeni è riconducibile a quanto spiegato in precedenza per le formulazioni senza coloranti.

Nonostante l'intenso assorbimento competitivo a 385 nm esercitato dai coloranti (documentato negli spettri UV-VIS e nelle prove di material testing mostrate in precedenza), la misura dei tempi di gelificazione dimostra che il processo è rapido ed efficiente per tutti i sistemi studiati.

Il meccanismo di schermatura ottica dei coloranti non penalizza la reattività superficiale delle resine, consentendo l'innesco della gelificazione in tempi compresi tra 50 e 70 secondi di irraggiamento.

Tale riscontro convalida il fatto che i coloranti assolvono al ruolo di photo-blockers, poiché bloccano la penetrazione della luce lungo l'asse Z (evitando lo z-bleeding, come dimostrato nel material testing) senza tuttavia inficiare la cinetica di reticolazione. In questo contesto è utile ricordare che il gap nella prova di reologia è di 200  $\mu\text{m}$ , una distanza compatibile con il range di penetrazione della luce.

La Tabella 5.6 riassume i valori di  $G'$ ,  $G''$ , i tempi di gelificazione e quelli di induzione delle formulazioni analizzate.

**Tabella 5.6:** Riassunto valori di  $G'$ ,  $G''$ , tempo di gel e di induzione delle formulazioni analizzate

| Campione          | $G'$ (Pa) | $G''$ (Pa) | $t_{gel}$ (s) | $t_{ind}$ (s) |
|-------------------|-----------|------------|---------------|---------------|
| TMPTA4_15E        | 321       | 25.8       | 77            | 50            |
| TMPTA4_15E_AZO    | 82000     | 2860       | 54            | 43            |
| TMPTA4_15E_DR1    | 39300     | 2450       | 53            | 47            |
| TMPTA4_15E_METRED | 38300     | 4340       | 50            | 48            |

Questi valori indicativi, tuttavia, non sono riconducibili direttamente ai parametri di stampa 3D, che dovranno essere ottimizzati ad-hoc. L'analisi delle proprietà ottiche, reologiche e fotoreologiche delle formulazioni ha guidato la fase finale di ottimizzazione del processo di stampa 3D mediante tecnologia DLP. Questa analisi ha permesso di tradurre i parametri cinetici nella reale fattibilità di manufatti solidi stampati. Le prove di stampabilità si sono concentrate sulla riproduzione di geometrie bidimensionali e tridimensionali complesse (descritte in Figura 4.28 e Figura 4.29) comprendenti barre rettangolari, strutture a "fiocco di neve" e reticoli auxetici, le cui dimensioni caratteristiche sono riportate in Tabella 4.12.

Sulla base dei risultati ottenuti, si è proceduto in primis a una selezione delle formulazioni idonee alla stampa tramite DLP, escludendo due delle quattro formulazioni originarie:

- **TMPTA4\_15E:** si è rivelato molto difficile da processare mediante stampa DLP. Come anticipato dalle prove di material testing, l'assenza di un additivo photo-blocker espone la resina a una penetrazione ottica verticale incontrollata. Sperimentalmente, ciò si traduce in un severo fenomeno di z-bleeding, che provoca una polimerizzazione non controllata (*overcuring*). Di conseguenza, il sistema perde risoluzione spaziale e impedisce la formazione di strutture vuote.
- **TMPTA4\_15E\_AZO:** tale formulazione in un secondo momento è stata esclusa dal processo di manifattura additiva a causa di evidenti problematiche di maneggiabilità e stabilità strutturale dei provini stampati. Sperimentalmente, i campioni stampati con questa formulazione si presentano estremamente appiccicosi al tatto e caratterizzati da una forte tendenza ad aderire a qualsiasi superficie circostante, rendendone la manipolazione complessa e problematica. Inoltre, nella fase di distacco e rimozione fisica dalla piattaforma mobile della stampante a fine processo, i manufatti manifestano inconsistenza meccanica, subendo deformazioni.

Al contrario, le formulazioni di TMPTA4\_15E\_METRED e di TMPTA4\_15E\_DR1 hanno dimostrato una buona compatibilità con la stampa DLP. E perciò una volta ottimizzati i tempi di esposizione del singolo strato è stato possibile stampare con geometrie a diverso grado di complessità (Figura 5.17 e Figura 5.18).

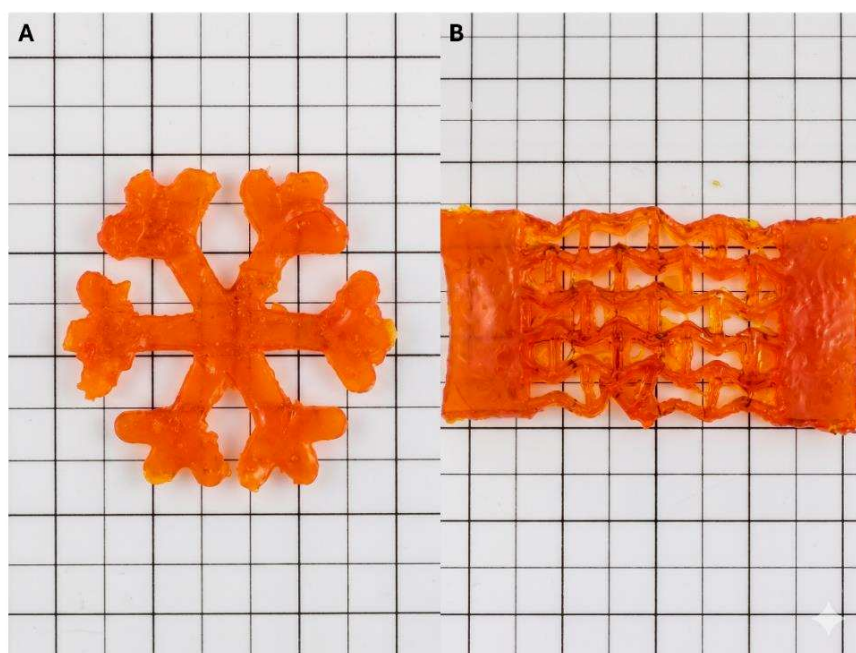


**Figura 5.17:** A) Fiocco di neve di TMPTA4\_15E\_METRED per ottimizzazione stampa, B) Struttura auxetica di TMPTA4\_15E\_METRED per ottimizzazione stampa

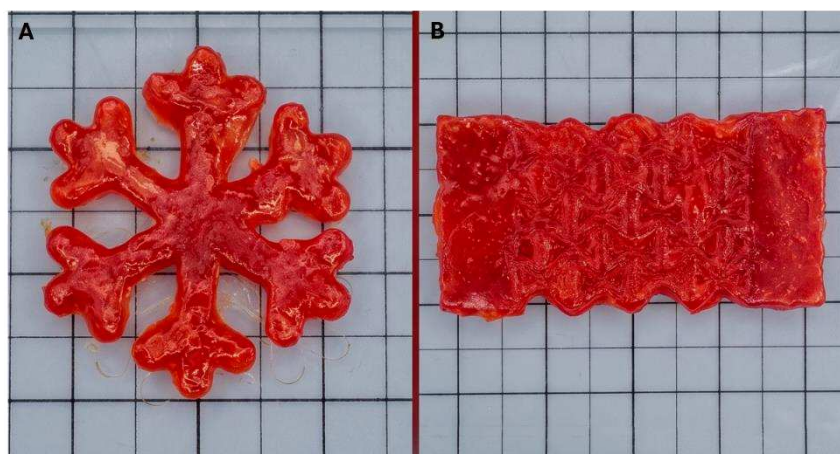


**Figura 5.18:** A) Fiocco di neve di TMPTA4\_15E\_DR1 per ottimizzazione stampa, B) Struttura auxetica di TMPTA4\_15E\_DR1 per ottimizzazione stampa

L'esame dei fiocchi di neve stampati evidenzia una limitata presenza di deformazioni strutturali lungo i bordi delle ramificazioni, confermando il buon controllo della luce nel piano orizzontale. La stampa della struttura auxetica, più complessa rispetto al fiocco di neve, ha evidenziato invece una differente efficacia dei due coloranti nel migliorare la risoluzione di stampa.

Infatti, i campioni in TMPTA4\_15E\_METRED mostrano un'accettabile apertura delle celle geometriche interne, che compongono il reticolo auxetico vero e proprio. Inoltre, i campioni ottenuti si presentano non appiccicosi, strutturalmente integri e pronti per essere impiegati nei successivi test di memoria di forma.

La risoluzione ottenuta con la formulazione TMPTA4\_15E\_DR1 risulta invece fortemente peggiore di quella permessa da TMPTA4\_15E\_METRED. Inoltre, nonostante i manufatti prodotti si presentano asciutti e intatti, quando scaldati, i campioni di TMPTA4\_15E\_DR1 risultano essere molto appiccicosi e di difficile maneggevolezza.

I parametri di stampa ottimizzati, utilizzati per stampare i manufatti mostrati rispettivamente in Figura 5.17 e Figura 5.18, sono riassunti nella Tabella 5.7 e nella Tabella 5.8.

**Tabella 5.7:** Parametri di stampa ottimizzati della formulazione di TMPTA4\_15E\_METRED

| Campione                       | Range   | Numero di layer (ad) | Spessore del layer ( $\mu\text{m}$ ) | Intensità luce UV ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) | Tempo di irraggiamento (sec) |
|--------------------------------|---------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| TMPTA4_15E_METRED_fioccodineve | Burn-in | 2                    | 50                                   | 80                                            | 50                           |
|                                | Range 1 | 9                    | 100                                  | 80                                            | 20                           |
| TMPTA4_15E_METRED_auxetico     | Burn-in | 2                    | 50                                   | 80                                            | 59                           |
|                                | Range 1 | 24                   | 100                                  | 80                                            | 39                           |

**Tabella 5.8:** Parametri di stampa ottimizzati della formulazione di TMPTA4\_15E\_DR1

| Campione                        | Range   | Numero di layer (ad) | Spessore del layer ( $\mu\text{m}$ ) | Intensità luce UV ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) | Tempo di irraggiamento (sec) |
|---------------------------------|---------|----------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| TMPTA4_15E_DR1<br>_fioccodineve | Burn-in | 2                    | 75                                   | 80                                            | 34                           |
|                                 | Range 1 | 9                    | 100                                  | 80                                            | 45                           |
| TMPTA4_15E_DR1<br>_auxetico     | Burn-in | 2                    | 50                                   | 80                                            | 34                           |
|                                 | Range 1 | 24                   | 100                                  | 80                                            | 42                           |

Per entrambe le formulazioni e per tutte le geometrie investigate, il protocollo di stampa ha previsto l'impostazione di due layer iniziali di base, definiti strati di burn-in. Nella tecnologia DLP, la sovraesposizione controllata di questi primi layer (caratterizzati da spessori ridotti e tempi di irraggiamento elevati) garantisce l'adesione del polimero sulla piattaforma mobile, necessaria per la costruzione.

L'esame dei parametri impostati per gli strati successivi di produzione (Range 1), evidenzia una correlazione con il potere foto-schermante dei singoli additivi:

- **TMPTA4\_15E\_METRED:** la struttura a fiocco di neve mostra un tempo di irraggiamento per layer pari a 20 secondi, innalzato a 39 secondi per la geometria del reticolo auxetico. Il raddoppio di tempo è ottimizzazione necessaria per far fronte alla riduzione di area resistente delle celle: l'estensione del tempo assicura un parziale overcuring locale, indispensabile per consolidare l'adesione inter-layer e conferire integrità strutturale.
- **TMPTA4\_15E\_DR1:** mostra tempi di irraggiamento del range 1 confinati in un intervallo molto stretto, pari a 45 secondi per il fiocco di neve e 42 secondi per la struttura auxetica.

Il confronto inter-sistema tra i tempi di processo delle strutture a fiocco di neve (20 secondi per TMPTA4\_15E\_METRED contro i 45 secondi richiesti da TMPTA4\_15E\_DR1) offre un'ulteriore conferma di quanto osservato nelle curve di lavoro ottenute dal material testing. Come precedentemente discusso, il DR1 ha un'energia critica maggiore.

Gli oggetti fabbricati sono stati analizzati tramite scanner 3D per verificare la fedeltà di stampa. Il procedimento utilizzato è riportato nel Paragrafo 4.16 e le mappe di deviazione cromatica generate dal software Convince sono illustrate in Figura 5.19 per il reticolo auxetico e in Figura 5.20 per il provino a fiocco di neve. Infine, la Tabella 5.9 riporta i parametri statistici ricavati dall'analisi delle due strutture.

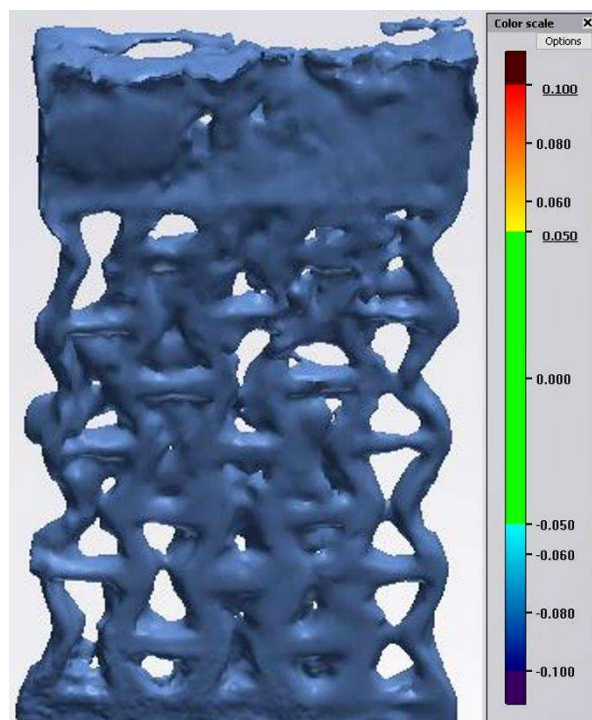


**Figura 5.19:** Scansione 3D TMPTA4\_15E\_METRED\_auxetico con variazione dimensionale

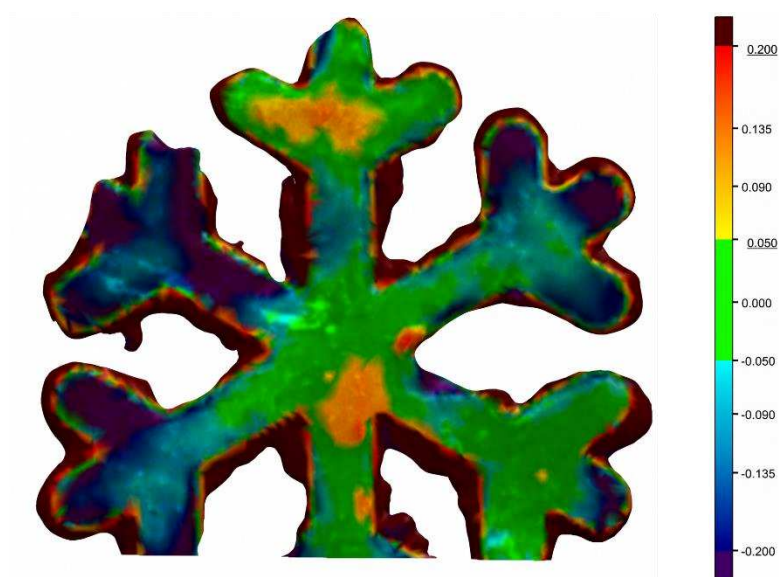


**Figura 5.20:** Scansione 3D TMPTA4\_15E\_METRED\_fioccodineve con variazione dimensionale

**Tabella 5.9:** Parametri statistici d'interesse rilevati dalla scansione 3D delle due strutture di TMPTA4\_15E\_METRED

| Campione                       | Variazione dimensionale media e relativo errore (mm) |
|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| TMPTA4_15E_METRED_auxetico     | $-0.12 \pm 0.57$                                     |
| TMPTA4_15E_METRED_fioccodineve | $0.13 \pm 0.37$                                      |

L'analisi dei dati estratti per la struttura auxetica in Figura 5.19 evidenzia un valore medio di deviazione pari a -0.12 mm. Lo sbilanciamento verso valori negativi fornisce la prova macroscopica del ritiro volumetrico indotto dalla reticolazione.

Il mantenimento dei canali vuoti conferma la capacità del Metil Red di confinare la radiazione UV lungo l'asse Z.

Un comportamento opposto si riscontra dall'esame del fiocco di neve (Figura 5.20). In questo scenario, l'incremento dimensionale è governato dal fenomeno dell'overcuring laterale nel piano X-Y. Trattandosi di una geometria più massiva, è plausibile che la polimerizzazione abbia proseguito oltre i punti irraggiati, generando tuttavia una struttura relativamente precisa (Baban K. Suryatal, 2023).

In seguito, sono state svolte prove FTIR e test di determinazione del contenuto di gel, per determinare il grado di reticolazione delle parti stampate.

L'indagine FTIR (i cui spettri sono illustrati in Figura 5.21) è stata condotta scansionando sia il precursore liquido sia le facce opposte dei provini reticolati che hanno subito sia post-curing di tre minuti in fornello UV sia trattamento termico in forno a 65° per 24 ore: l'estremità inferiore a diretto contatto con la piattaforma di stampa (Lato 1 - Burn-in) e l'estremità superiore libera (Lato 2 - Range 1). Questo duplice campionamento consente di evidenziare eventuali differenze di reticolazione legate alle diverse condizioni di reticolazione delle due superfici. Per l'analisi, la diminuzione dell'area del picco centrato a 810 cm<sup>-1</sup> (associato alla vibrazione di bending dei legami C-H del gruppo vinilico dell'acrilato) è stato normalizzato rispetto al picco di riferimento costante a 1730 cm<sup>-1</sup> (relativo allo stretching del legame carbonile C=O del gruppo estere presente nell'acrilato), applicando la relazione descrittiva discussa nel Capitolo 3 al Paragrafo 3.8 (Scherzer, 2002). Lo zoom sui picchi di interesse è mostrato in Figura 5.22.

La spettroscopia FTIR è stata utilizzata per quantificare il grado di conversione percentuale dei doppi legami acrilici (CD%).

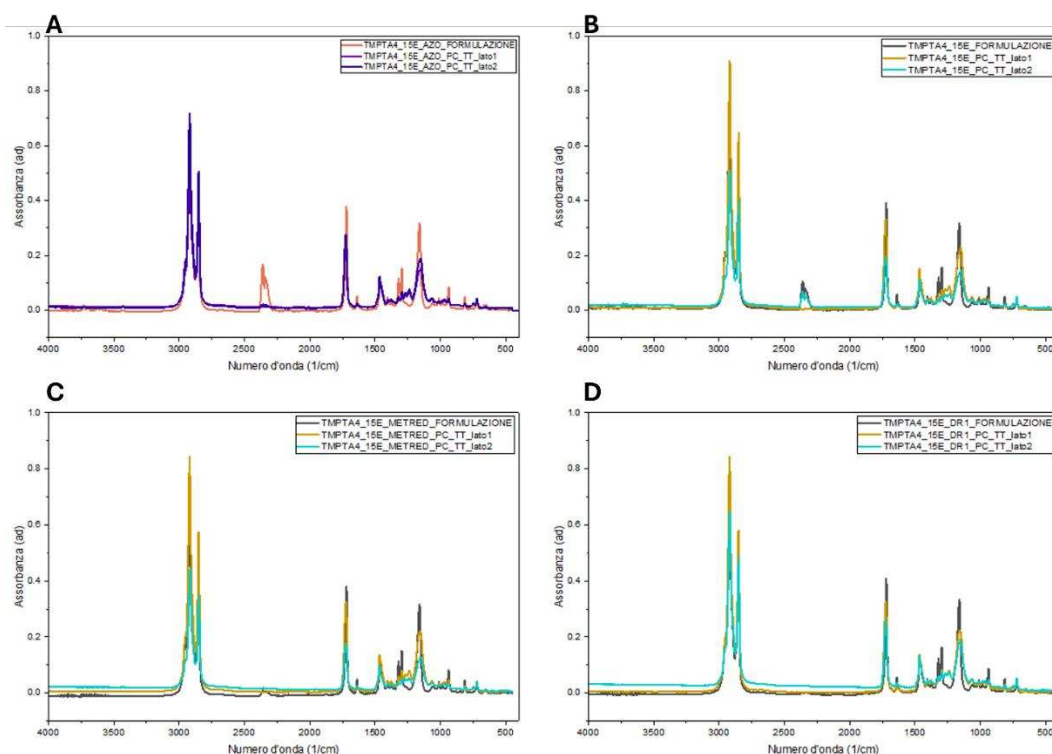


**Figura 5.21:** Spettro FTIR di TMPTA4\_15E\_AZO (A), TMPTA4\_15E (B), TMPTA4\_15E\_METRED (C), TMPTA4\_15E\_DR1 (D)

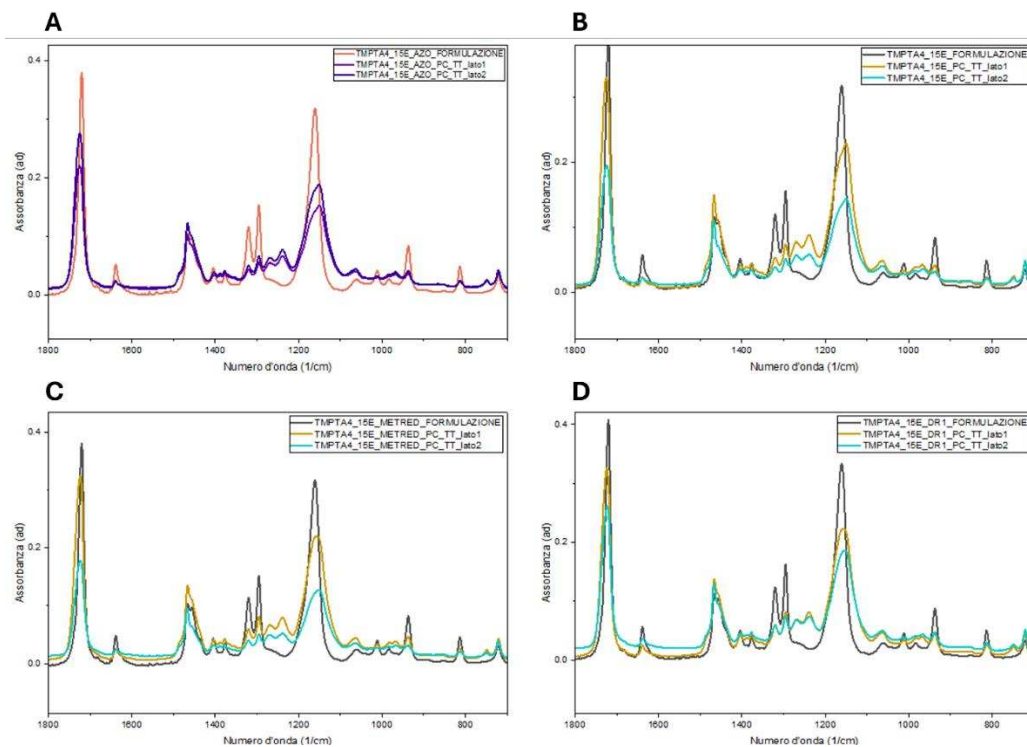


**Figura 5.22:** Zoom sui picchi di TMPTA4\_15E\_AZO (A), TMPTA4\_15E (B), TMPTA4\_15E\_METRED (C), TMPTA4\_15E\_DR1 (D)

Parallelamente, la prova atta a determinare il contenuto di gel percentuale (GC%) dei campioni stampati delle formulazioni additivate e di quella pura è stata eseguita con il metodo esposto nel Paragrafo 4.8.1.

I valori numerici medi di GC% e di CD%, completi delle rispettive deviazioni standard, sono raccolti comparativamente in Tabella 5.10.

**Tabella 5.10:** Contenuto di gel percentuale e grado di conversione percentuale delle formulazioni analizzate

| Campione          | GC% (%)      | CD%<br>FACCIA 1 | CD%<br>FACCIA 2 | CD% MEDIO<br>(%) |
|-------------------|--------------|-----------------|-----------------|------------------|
| TMPTA4_15E        | $74 \pm 0.1$ | 75              | 72              | $73 \pm 1.3$     |
| TMPTA4_15E_AZO    | $59 \pm 0.2$ | 75              | 74              | $75 \pm 0.6$     |
| TMPTA4_15E_DR1    | $77 \pm 0.1$ | 69              | 63              | $66 \pm 2.7$     |
| TMPTA4_15E_METRED | $68 \pm 0.1$ | 70              | 68              | $70 \pm 0.7$     |

L'esame incrociato della Figura 5.22 con i dati riportati in Tabella 5.10 permette di trarre alcune conclusioni:

- **TMPTA4\_15E:** il sistema di riferimento esibisce un buon allineamento tra la conversione dei doppi legami e l'estensione della frazione insolubile.

- **TMPTA4\_15E\_METRED:** il sistema additivato con Metil Red mostra un buon accordo del grado di conversione rispetto al contenuto di gel, Il contenuto di rimane in linea con quello misurato nella formulazione di riferimento.
- **TMPTA4\_15E\_AZO:** questo sistema risulta di più difficile interpretazione. A fronte del grado di conversione dei doppi legami più elevato dell'intero set sperimentale, il contenuto di gel è il minimo. Questo forte disallineamento evidenzia che il colorante interferisce con la reticolazione. Si può ipotizzare che i gruppi aminici aromatici presenti sulla molecola dell'azodianilina agiscono come agenti di trasferimento di catena o come trappole per i radicali liberi (*scavengers*). Pertanto, il reticolo risulterebbe composto di catene a più basso peso molecolare, seppur reagite, generando così un network ricco di oligomeri corti, ramificazioni isolate e catene lineari a basso peso molecolare. Durante il test percento gel, la frazione solubile viene estratta. Questa interpretazione è compatibile con le proprietà riscontrate in fase di stampa: (i) una maggiore appiccicosità riscontrata dopo la stampa DLP, (ii) facile rottura del campione stampato. (Arman Moini Jazani, 2025).
- **TMPTA4\_15E\_DR1:** il sistema funzionalizzato con Disperse Red 1 Metacrilato esibisce un comportamento opposto rispetto a TMPTA4\_15E\_AZO. Il grado di conversione generale è il valore minimo, ma il contenuto di gel è il maggiore. Questa può essere associato al fatto che il colorante, possedendo un gruppo funzionale metacrilico, non si configura come un additivo inerte ma come un vero e proprio comonomero.  
Durante l'irraggiamento UV, le molecole di DR1 partecipano direttamente alla reazione di copolimerizzazione radicalica, inserendosi lungo la rete polimerica in crescita. Tale legame chimico impedisce la solubilizzazione e l'estrazione del colorante da parte del cloroformio (Almeria Natansohn, 2002). Inoltre, la reattività del monomero DR1 riduce la presenza di estremità libere non reagite, incrementando la frazione insolubile fino al 77%.

Questi risultati confermano che le formulazioni TMPTA4\_15E\_DR1 e di TMPTA4\_15E\_METRED risultano le più promettenti.

Completata la caratterizzazione chimico-fisica e di processo delle formulazioni, il paragrafo successivo è dedicato alla caratterizzazione prestazionale dei campioni solidi prodotti. L'indagine si aprirà con lo studio della risposta fototermica e della stabilità ottica dei film sottili reticolati delle formulazioni sottoposti a irraggiamento con luce visibile, analizzando l'evoluzione della loro temperatura superficiale e la cinetica di variazione dei picchi di assorbimento dei coloranti nel tempo. Successivamente, verranno approfondite le proprietà viscoelastiche e meccaniche dei materiali in analisi mediante prove meccanico-dinamiche (effettuate dalla Professoressa Scalet e dalla Dottorssa Inverardi dell'Università degli Studi di Pavia) e test di trazione assiale. Il comportamento dei materiali verrà poi quantificato attraverso lo studio dell'effetto di memoria di forma monodirezionale, mettendo a confronto l'efficacia del recupero in bagno termico rispetto all'irraggiamento con luce visibile, unitamente al monitoraggio della stabilità temporale delle curve di shape fixity. Il capitolo si concluderà mostrando le scansioni 3D effettuate per quantificare gli scostamenti dimensionali dei provini stampati tramite DLP rispetto ai modelli CAD di partenza.

### 5.3 Sviluppo di metastrutture stimoli responsive stampate in 3D

Come anticipato, l'introduzione di coloranti di tipo azobenzene all'interno della matrice polimerica può attivare un effetto fototermico. Tale fenomeno si basa sulla capacità delle molecole di assorbire i fotoni della radiazione visibile e di dissipare l'energia accumulata prevalentemente attraverso rilassamenti non radiativi (vibrazionali e rotazionali), generando un incremento della temperatura locale del materiale (Abdelrahman K.A. Khalil, 2025). In questo contesto, l'interpretazione non è univoca in letteratura. Mentre è ben stabilita la transizione cis-trans in formulazioni liquide, nel caso di sistemi solidi o viscoelastici (come i polimeri) non è chiaro se la transizione generi calore o, viceversa, avvenga solo dopo che il riscaldamento localizzato permetta il movimento delle molecole. Da un punto di vista ingegneristico, comunque, il parametro importante è l'aumento di temperatura.

Per quantificare sperimentalmente questo, campioni polimerizzati ottenuti dai tre sistemi additivati (TMPTA4\_15E\_AZO, TMPTA4\_15E\_METRED e TMPTA4\_15E\_DR1) sono stati sottoposti a irraggiamento mediante una lampada a luce visibile e confrontati con il polimero ottenuto in assenza di coloranti azobenzenici (TMPTA4\_15E). Il setup sperimentale è descritto nel Paragrafo 4.13.

In Figura 5.23 è proposto un confronto diretto della cinetica di riscaldamento superficiale dei quattro sistemi all'intensità della luce intermedia ( $50 \text{ mW/cm}^2$ ), mentre in Figura 5.24 è illustrata la sensibilità termica di ciascuna formulazione al variare dell'intensità di irraggiamento.

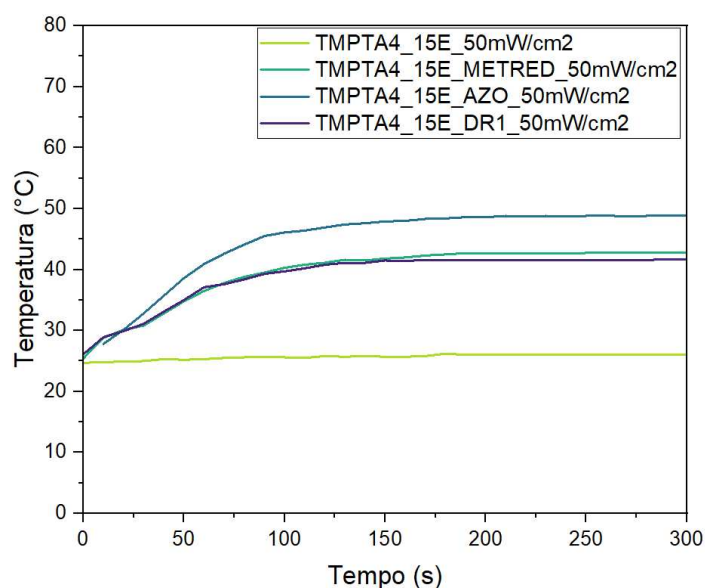


**Figura 5.23:** Temperatura superficiale dei campioni reticolati (con e senza coloranti) analizzate quando sottoposte a irraggiamento con lampada VIS

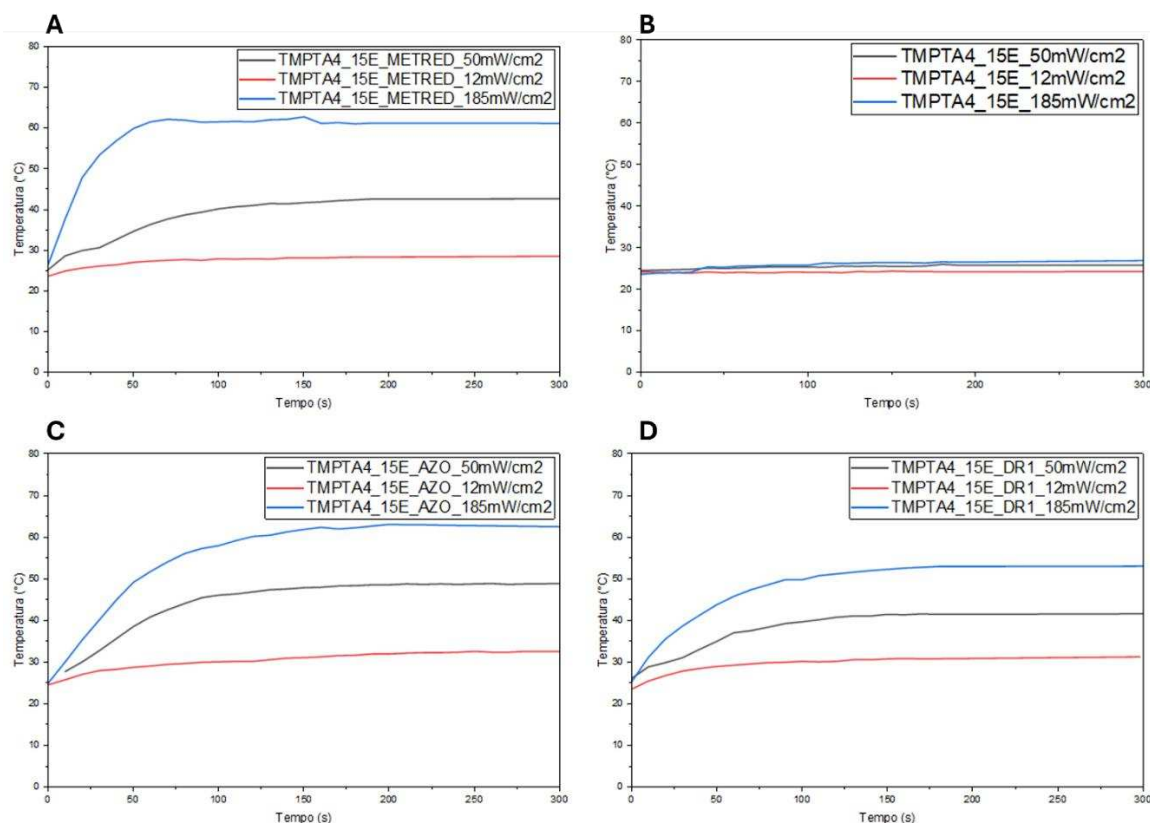


**Figura 5.24:** Temperatura superficiale dei campioni irraggiati con diverse intensità: TMPTA4\_15E\_METRED (A), TMPTA4\_15E (B), TMPTA4\_15E\_AZO (C), TMPTA4\_15E\_DR1 (D)

L'analisi dei profili termici presenti in Figura 5.23 e Figura 5.24 è distinta in base al materiale:

- **TMPTA4\_15E:** Manifesta una totale inerzia ottica e termica. A prescindere dall'intensità della radiazione visibile applicata, la temperatura del provino privo di colorante rimane costante, ancorata al valore della temperatura ambiente. Questo ovviamente è correlata al fatto che la matrice è trasparente nel visibile.
- **TMPTA4\_15E\_METRED:** Mostra un aumento di temperatura proporzionale all'irraggiamento. A bassa intensità luminosa mostra un incremento modesto che stabilizza la temperatura superficiale a circa 28°C. Incrementando il flusso a 50  $mW/cm^2$ , la cinetica accelera portando il provino a un plateau stabile di 42°C. Alla massima intensità, il sistema manifesta una risposta rapida, raggiungendo una temperatura massima di circa 62°C in meno di 100 secondi di irraggiamento continuo.
- **TMPTA4\_15E\_AZO:** Esibisce la risposta termica più marcata alla densità di flusso intermedia, salendo fino a circa 49°C. Sotto l'intensità massima, la curva risulta simile alla corrispondente del TMPTA4\_15E\_METRED, arrivando a un plateau intorno a 62°C.
- **TMPTA4\_15E\_DR1:** La temperatura superficiale si attesta a circa 31°C per l'intensità minima, sale a 41°C quando esposto al fascio di luce di potenza intermedia, e converge a un valore massimo di plateau pari a 53°C sotto il flusso radiante di 185  $mW/cm^2$ .

In generale, tutte le formulazioni additivate hanno un comportamento simile, con differenze di temperature ma trend simili.

Sotto il profilo applicativo, la quantificazione dell'effetto fototermico dei campioni analizzati assume un significato cruciale se correlata alle transizioni termodinamiche della matrice solida determinate precedentemente via DSC. Come discusso nel Paragrafo 4.1, la temperatura di fusione principale dei domini cristallini dell'ODMA, che agisce come switching temperature per lo sblocco della memoria di forma, si colloca tra 35°C e 37°C.

Perciò, i profili ottenuti dalla termocamera dimostrano che gli irraggiamenti con luce visibile a intensità medio-alte ( $50 \text{ mW/cm}^2$  e  $185 \text{ mW/cm}^2$ ) sono in grado di innalzare la temperatura superficiale dei sistemi additivati al di sopra di questa soglia critica. Ciò valida sperimentalmente l'efficacia del meccanismo fototermico: l'energia luminosa visibile assorbita localmente dai coloranti è quantitativamente sufficiente ad indurre la fusione dei cristalli di ODMA possibilmente abilitando l'attivazione del SME per via indiretta dei campioni solidi stampati in DLP.

Per indagare a livello strutturale i cromofori inseriti nella rete polimerica e valutarne la stabilità ottica a lungo termine in seguito allo stimolo luminoso, è stata condotta un'analisi spettrofotometrica UV-VIS su campioni in forma di film sottile di spessore variabile fra  $50 \mu\text{m}$  e  $200 \mu\text{m}$ . Questa indagine consente di verificare se l'assorbimento della radiazione visibile, finalizzato alla generazione dell'effetto fototermico, provochi degradazione o se dia luogo a fenomeni reversibili di foto-isomerizzazione conformazionale, tipici dei sistemi azobenzenici.

I film sono quindi stati analizzati tramite spettroscopia UV-Visibile prima e dopo l'irraggiamento con luce visibile (di intensità pari a  $50 \text{ mW/cm}^2$ ), inoltre la possibile evoluzione degli spettri è stata monitorata per un intervallo di 40 minuti una volta terminato l'irraggiamento.

In Figura 5.25 è mostrata l'evoluzione temporale degli spettri post-irraggiamento con luce visibile per i quattro film polimerizzati, mentre in Figura 5.26 è proposto il confronto diretto tra lo stato iniziale pre-irraggiamento, lo stato immediatamente successivo all'esposizione e lo stato campionato a distanza di una settimana. Infine, in Figura 5.27 sono mappate le curve di variazione percentuale dell'intensità dei picchi di assorbimento delle formulazioni con i coloranti in funzione del tempo di rilassamento in oscurità.

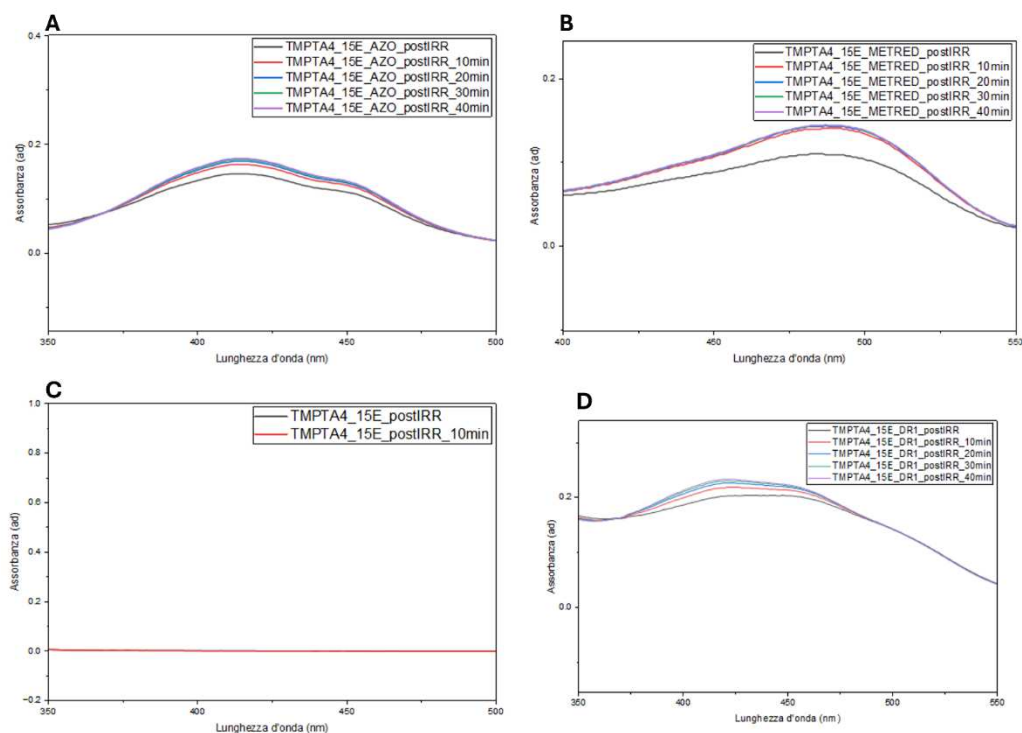


**Figura 5.25:** Evoluzione dello spettro post irraggiamento con luce visibile di TMPTA4\_15E\_AZO (A), TMPTA4\_15E\_METRED (B), TMPTA4\_15E (C), TMPTA4\_15E\_DR1 (D)

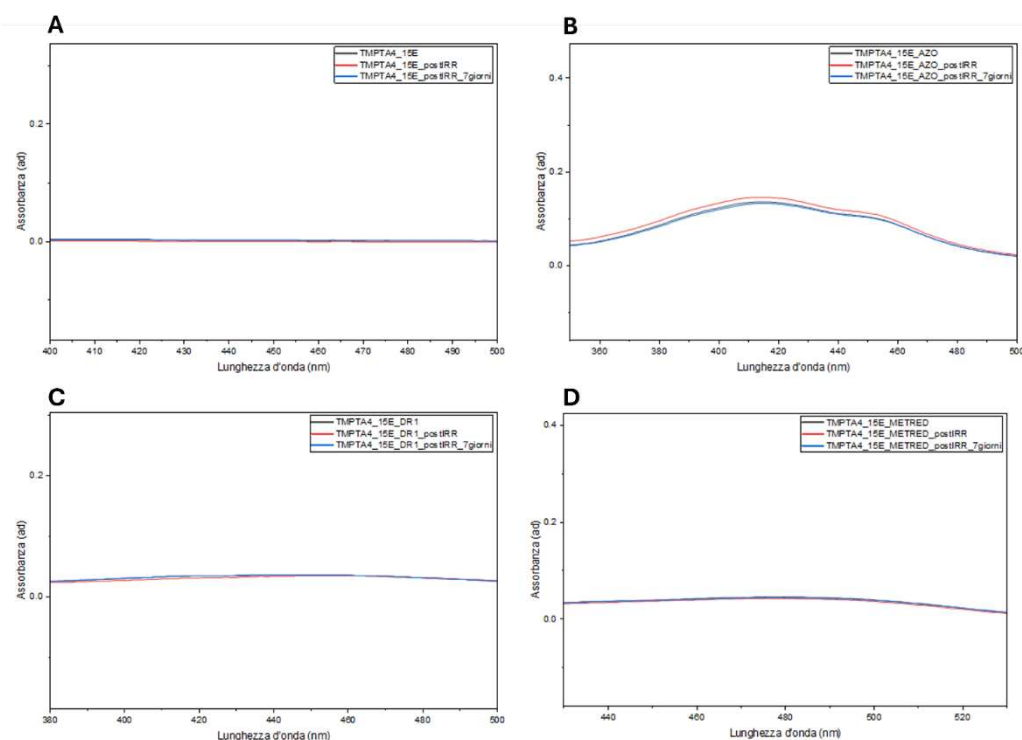


**Figura 5.26:** A) TMPTA4\_15E pre-, post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile, B) TMPTA4\_15E\_AZO pre-, post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile, C) TMPTA4\_15E\_DR1 pre-, post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile, D) TMPTA4\_15E\_METRED pre- post irraggiamento e a distanza di 7 giorni dall'esposizione a luce visibile

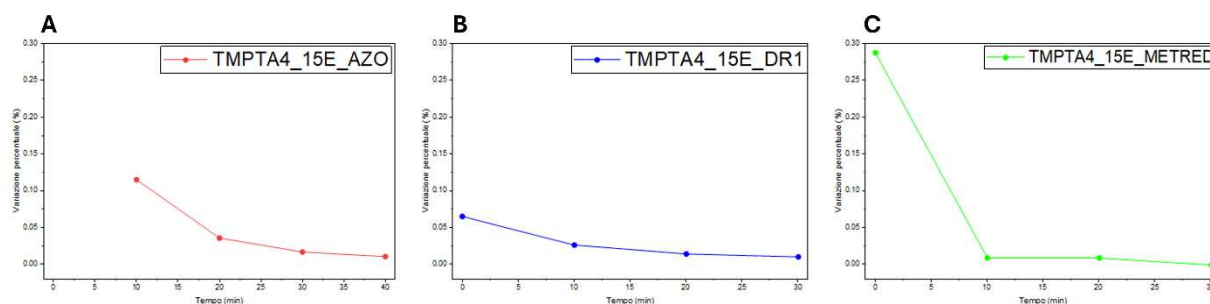


**Figura 5.27:** Variazione percentuale picchi di TMPTA4\_15E\_AZO (A) TMPTA4\_15E\_DR1 (B), TMPTA4\_15E\_METRED (C)

L'analisi comparativa presente in Figura 5.25 permette di dedurre alcune considerazioni riguardo alla fotostabilità dei sistemi analizzati. Come atteso, il film della matrice pura TMPTA4\_15E si mantiene piatto e privo di assorbimento lungo l'intero spettro visibile in tutte e tre le condizioni di test. Per le formulazioni additivate, l'esame degli spettri registrati subito dopo l'irraggiamento evidenzia l'insorgere di transizioni ottiche, espressione diretta della fotoisomerizzazione trans-cis dei legami azoici (Abdelrahman K.A. Khalil, 2025). Sotto l'azione dei fotoni, le molecole dei coloranti passano dalla configurazione trans (termodinamicamente stabile) a quella cis (metastabile), inducendo una modifica dello spettro di assorbimento.

Una volta spenta la sorgente luminosa, i cromofori attivano un processo spontaneo di retroisomerizzazione cis-trans per ritornare allo stato fondamentale di equilibrio, come mostrato in Figura 5.25. La cinetica di questo rilassamento è stata valutata come variazione percentuale dell'assorbanza del picco a 264 nm rispetto al tempo, mostra andamenti diversificati in base alla natura chimica dell'additivo (Figura 5.27):

- **TMPTA4\_15E\_METRED:** manifesta la cinetica di rilassamento più repentina del set sperimentale, arrivando a stabilità entro i primi 10 minuti al buio.
- **TMPTA4\_15E\_AZO:** mostra un decadimento più graduale e progressivo nel tempo. La curva decresce in modo esponenziale fino a stabilizzarsi dopo 40 minuti.
- **TMPTA4\_15E\_DR1:** esibisce un profilo di attenuazione confinato, transitando da un valore iniziale di 0.06% fino a 0.01% nell'arco di 30 minuti.

Sotto il profilo microstrutturale, l'estensione dei tempi di rilassamento riscontrata per TMPTA4\_15E\_AZO e per TMPTA4\_15E\_DR1 trova una giustificazione nel grado di vincolo imposto dalla rete polimerica circostante (C. Barrett, 1995). Come dimostrato precedentemente dalle analisi chimiche, il DR1 partecipa attivamente alla fotopolimerizzazione come comonomero, inserendosi tramite legame covalente permanente lungo le catene principali della rete.

È importante notare come comunque lo spettro registrato a distanza di sette giorni dall'irraggiamento si sovrappone alla curva del materiale originario pre-irraggiamento. Questo riscontro certifica la stabilità chimica del Metil Red, del DR1 e dell'Azodianilina all'interno della matrice polimerica acrilica: l'irraggiamento visibile utilizzato per attivare la risposta fototermica non induce fenomeni di degradazione irreversibile o di decolorazione (photo-bleaching), garantendo la ciclicità e la riproducibilità nel tempo del meccanismo di attivazione ottica.

Poiché l'irraggiamento con luce visibile permette di scaldare i polimeri additivati con i coloranti azobenzeni, i loro comportamenti termo-meccanici sono stati valutati tramite analisi DMA (descritta nel paragrafo 4.7) e confrontati col polimero ottenuto in assenza di coloranti

(TMPTA4\_15E). Le prove sono state effettuate dalla Professoressa Scalet e dalla Dottoressa Inverardi dell'Università degli Studi di Pavia.

I profili sperimentali completi di  $E'$  sono illustrati in Figura 5.28. I valori di modulo registrati alle temperature di controllo, ovvero nello stato vetroso a 0°C e nello stato gommoso a 60°C, sono mostrati dalla Tabella 5.11.

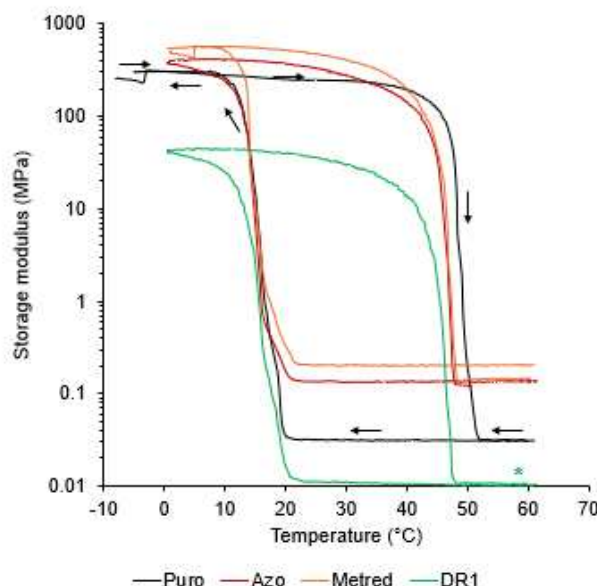


**Figura 5.28:** Analisi DMA su campioni solidi delle formulazioni additivate e di quella senza coloranti effettuate all'Università degli Studi di Pavia

**Tabella 5.11:** Moduli elastici dei campioni misurati alle temperature di controllo

| Campione          | $E'$ a 60°C (MPa) | $E'$ a 0°C (MPa) |
|-------------------|-------------------|------------------|
| TMPTA4_15E        | 0.0311            | 302              |
| TMPTA4_15E_AZO    | 0.1213            | 379              |
| TMPTA4_15E_DR1    | 0.0108            | 41               |
| TMPTA4_15E_METRED | 0.1452            | 513              |

L'andamento delle curve descrive le transizioni di fase strutturali dei campioni analizzati. Per tutti i sistemi, il passaggio attraverso la finestra compresa tra 15°C e 45°C innesca una caduta del modulo conservativo, associabile alla fusione.

Un ulteriore aspetto da considerare risiede nella presenza di un ciclo di isteresi termomeccanica tra la curva di raffreddamento e la rispettiva curva di riscaldamento (indicato dalle frecce direzionali presenti sul grafico). Lo sfasamento dei profili riflette il ritardo cinetico associato ai fenomeni di nucleazione e crescita cristallina dell'ODMA (precedentemente mappati via DSC): durante il raffreddamento la rigidità del materiale si eleva in modo tardivo e repentino in corrispondenza della temperatura di cristallizzazione, mentre in riscaldamento il recupero della flessibilità gommosa segue l'andamento termodinamico della fusione.

Sotto il profilo quantitativo, il confronto dei moduli dei campioni analizzati evidenzia come la natura chimica del colorante alteri la rigidità macroscopica del solido polimerizzato:

- **TMPTA4\_15E\_METRED:** esibisce i valori di modulo più elevati dell'intero set sperimentale. Tale andamento conferma che il Metil Red, agendo come additivo inerte, preserva intatta l'efficienza di reticolazione della matrice, supportando la formazione di una rete polimerica densa, rigida e resistente alla deformazione.
- **TMPTA4\_15E\_AZO:** mostra moduli di valori intermedi, coerenti con la presenza di una rete macroscopicamente coesa.
- **TMPTA4\_15E\_DR1:** manifesta i valori minori. Questo può essere associato ai valori di conversione misurati tramite FTIR.

Per completezza, sono stati svolti anche test di trazione uniassiale ad allungamento. Questa misura, oltre a dare il modulo elastico, permette di quantificare la massima deformazione prima della rottura, utile per la fase di testing di shape memory (test one-way).

Tuttavia, i campioni utilizzati per i test erano difficilmente maneggiabili in quanto appiccicosi per cui, al momento dell'inserimento nella macchina di trazione, si formavano cricche che hanno ridotto la deformazione massima ottenibile dai campioni durante le prove.

Inoltre, i test di trazione a cui sono stati sottoposti i campioni hanno previsto l'esposizione di quest'ultimi ad aria calda proveniente da un phon opportunamente acceso, al fine di mantenerli a temperature tali perché manifestassero un comportamento duttile.

In Figura 5.29 e Figura 5.30 sono riportate le curve sforzo-deformazione ottenute per i campioni analizzati dei due sistemi selezionati.

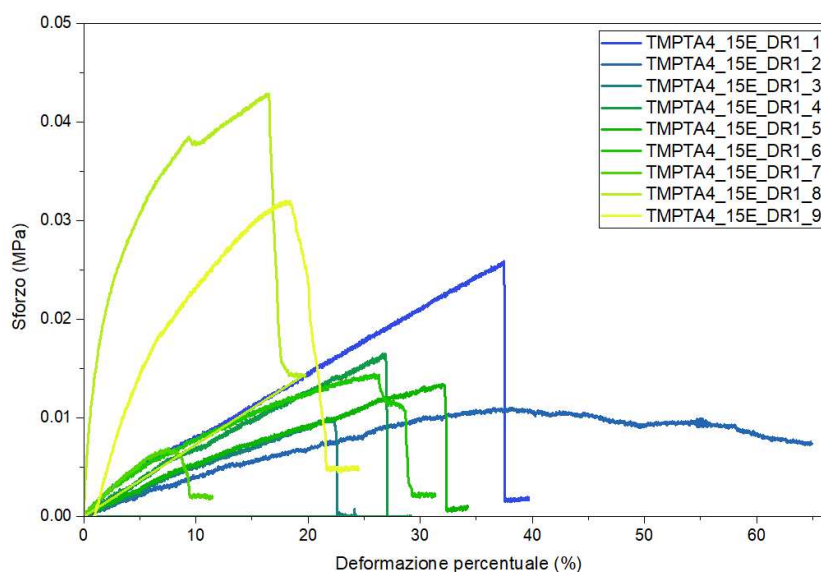


**Figura 5.29:** Test di trazione effettuati su TMPTA4\_15E\_DR1

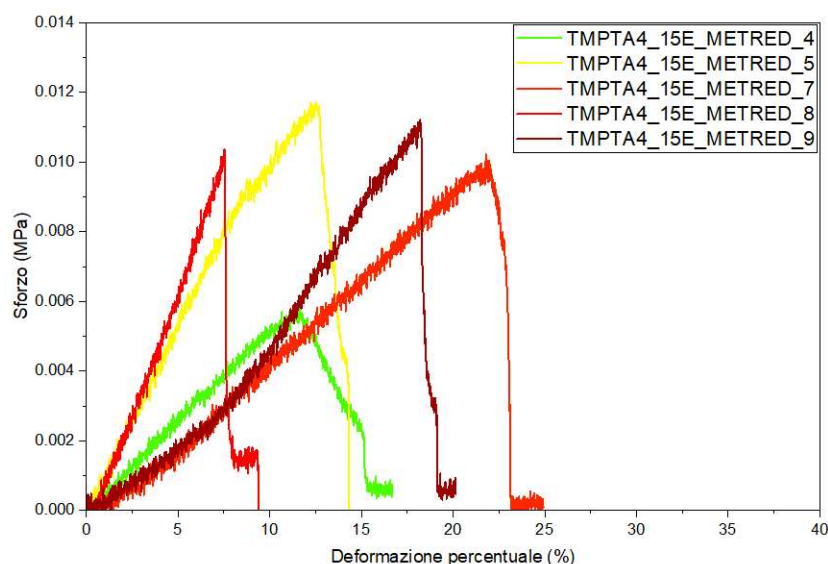


**Figura 5.30:** Test di trazione effettuati su TMPTA4\_15E\_METRED

L'analisi delle curve di trazione è divisa in base al materiale analizzato:

- **TMPTA4\_15E\_METRED:** esibisce un comportamento rigido e fragile. I provini raggiungono sforzi massimi a rottura confinati tra 0.006 MPa e 0.012 MPa, interrompendo il proprio profilo elastico all'interno di un intervallo di deformazione percentuale molto ristretto, compreso tra il 7% e il 23%. Questo andamento rispecchia il valore del modulo di immagazzinamento riscontrato in DMA: la presenza di un network privo di perturbazioni steriche conferisce al sistema TMPTA4\_15E\_METRED un'alta resistenza iniziale alla trazione, ma limita la capacità di dissipare energia meccanica attraverso scorrimenti macromolecolari, portando a una frattura fragile appena il materiale viene stirato oltre le tolleranze delle catene tese.
- **TMPTA4\_15E\_DR1:** l'analisi delle prove evidenzia due classi distinte di comportamento; sebbene i campioni avessero subito gli stessi trattamenti alcuni si presentavano rigidi e altri più deformabili, tuttavia le analisi FTIR effettuate hanno evidenziato che questo fatto non fosse associato a un diverso grado di polimerizzazione degli stessi. Le curve sperimentali ottenute mostrano un incremento progressivo dello sforzo. L'allungamento percentuale a rottura si estende dal 25% fino a sfiorare il 65% per il provino DR1\_2.

La Tabella 5.12 riporta i valori di modulo elastico estrapolati dalla pendenza delle curve per i due materiali. A causa del differente comportamento dei campioni di DR1 è stato deciso di presentare valori di modulo elastico distinti per le due classi.

**Tabella 5.12:** Valori di modulo elastico estrapolati per i materiali analizzati

| Campione               | E (MPa)            |
|------------------------|--------------------|
| TMPTA4_15E_DR1_rigido  | $0.815 \pm 0.005$  |
| TMPTA4_15E_DR1_duttile | $0.525 \pm 0.0002$ |
| TMPTA4_15E_METRED      | $0.079 \pm 0.0007$ |

L'esame dei valori quantitativi del modulo elastico riportati in Tabella 5.12: Valori di modulo elastico estrapolati per i materiali analizzati permette di fare alcune considerazioni: i campioni

di TMPTA4\_15E\_DR1, esibendo comportamenti diversi hanno provocato un'alta dispersione dei dati forniti dalle prove di trazione monoassiale, non permettendo di trarre conclusioni efficaci dalle stesse.

Di contro, TMPTA4\_15E\_METRED registra un modulo elastico ridotto. Tale fatto, apparentemente in contrasto con la rigidità misurata in DMA, risponde alla fragilità macroscopica sotto carico monoassiale indotta dall'architettura della matrice. Il Metil Red opera come additivo inerte, lasciando inalterata la densità di reticolazione chimica. Sotto l'applicazione di una deformazione continua, il network rigido non possiede segmenti flessibili idonei a dissipare l'energia meccanica tramite scorrimenti conformazionali; lo stress si concentra in corrispondenza di micro-difetti strutturali superficiali, innescando la nucleazione di cricche. La propagazione di tali fratture indebolisce il provino fin dalle prime fasi del test, determinando la rottura del pezzo a livelli di allungamento minimi e traducendosi in un modulo di Young diminuito a causa del prematuro collasso fragile.

Le differenze riscontrate sia nei moduli elastici sia nelle massime deformazioni a rottura esercitano un impatto diretto sull'efficacia dei dispositivi smart. Sono quindi stati effettuati test di memoria di forma per valutare la capacità dei materiali sviluppati di bloccare la forma temporanea indotta (shape fixity) e di richiamare l'elasticità entropica necessaria al ripristino geometrico (shape recovery) della loro geometria iniziale, quando esposti a uno stimolo termico o fototermico.

Il metodo utilizzato per effettuare i test di shape fixity sui campioni reticolati delle formulazioni additivate e di quella pura è descritto nel Paragrafo 4.12.3.

L'evoluzione dell'angolo sotteso dalle tangenti tracciabili a partire dalle estremità dei campioni piegati è stata monitorata nel tempo mediante l'ausilio del software di analisi d'immagine ImageJ. I risultati sperimentali di questa indagine a lungo termine sono illustrati nel grafico di Figura 5.31, il quale esprime la variazione percentuale dell'angolo rispetto alla configurazione iniziale in funzione del tempo di stoccaggio.

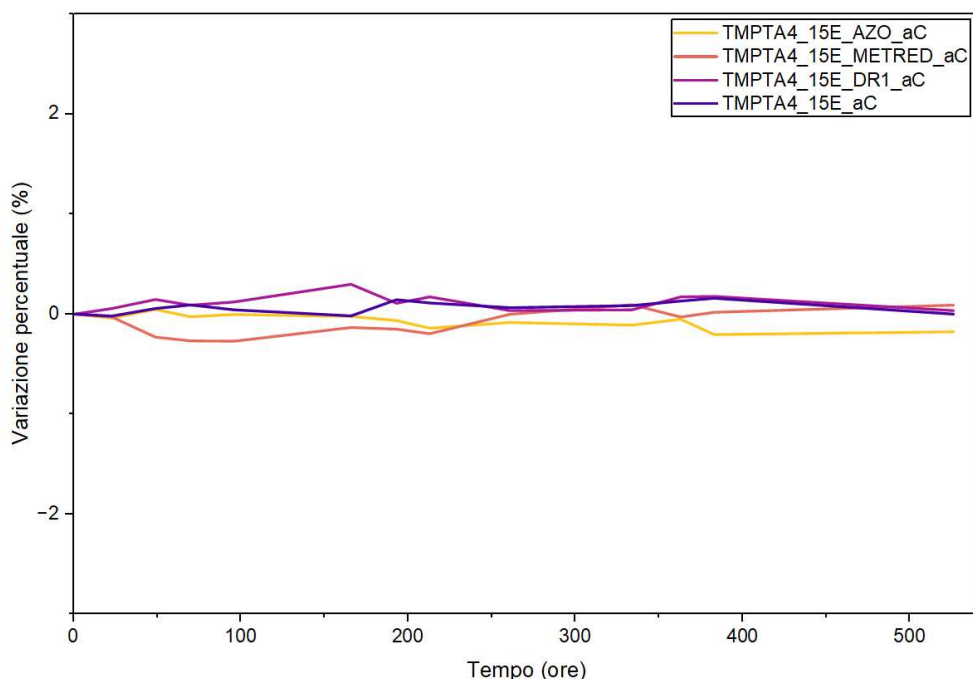


**Figura 5.31:** Stabilità dimensionale dei campioni delle formulazioni analizzate nel tempo in assenza di stimoli esterni

L'analisi dei profili cinetici rivela stabilità strutturale per tutte le formulazioni investigate: le curve associate ai sistemi TMPTA4\_15E, TMPTA4\_15E\_AZO, TMPTA4\_15E\_DR1 e TMPTA4\_15E\_METRED hanno fluttuazioni molto basse per tutta la durata delle prove, probabilmente associabili all'errore del metodo di quantificazione della deformazione.

Sotto il profilo microstrutturale, il test di shape fixity documenta l'assenza di fenomeni di rilassamento elastico spontaneo a temperatura ambiente.

Oltre ai test relativi alla capacità di mantenere la forma impressa, sono state effettuate anche prove di shape recovery sui campioni reticolati delle formulazioni additivate e di quella pura.

Il meccanismo di ripristino della forma originale è stato attivato sia tramite bagno termico in acqua riscaldata a 50°C (per via diretta), sia sfruttando l'effetto fototermico sbloccato grazie all'introduzione dei coloranti azobenzeni, conducendo le prove di shape recovery mediante irraggiamento luminoso con lampada a luce visibile (per via indiretta).

Il processo di shape recovery termico è avvenuto rapidamente per ogni campione (ripristino della forma entro i primi dieci secondi dall'introduzione del campione deformato all'interno del bagno termico).

A titolo esemplificativo, la Figura 5.32, la Figura 5.33 e la Figura 5.34 mostrano rispettivamente i campioni di TMPTA4\_15E\_AZO, TMPTA4\_15E\_METRED e TMPTA4\_15E\_DR1 prima di essere deformati, nella loro geometria temporanea, e nella forma recuperata grazie all'attivazione del meccanismo di recovery per via diretta.

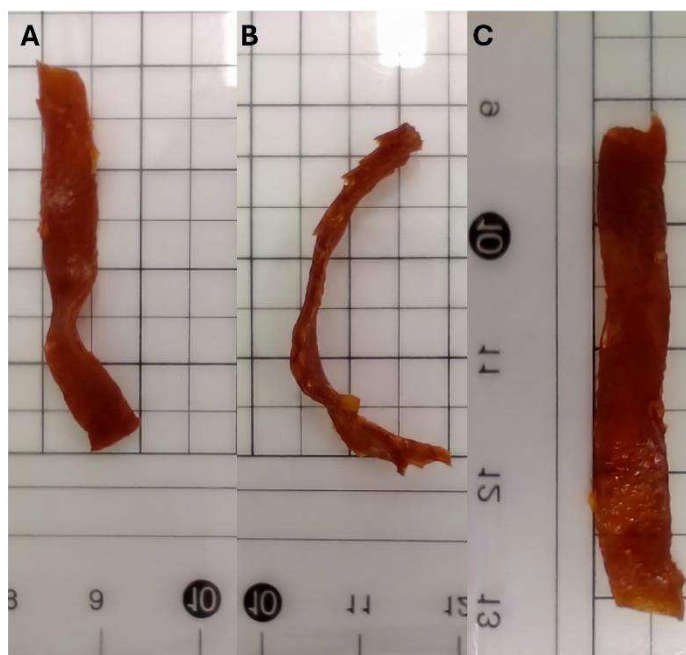


**Figura 5.32:** A) TMPTA4\_15E\_AZO pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_AZO post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_AZO post recovery in bagno termico

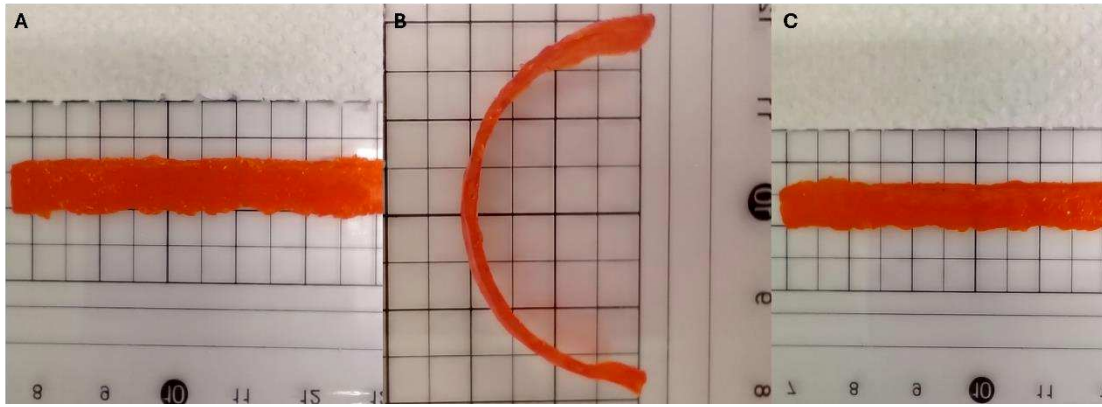


**Figura 5.33:** A) TMPTA4\_15E\_METRED pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_METRED post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_METRED post recovery in bagno termico



**Figura 5.34:** A) TMPTA4\_15E\_DR1 pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_DR1 post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_DR1 post recovery in bagno termico

Come documentato dalle sequenze fotografiche fornite in Figura 5.32, Figura 5.33 e Figura 5.34, il processo di shape recovery termico avviene in modo totale nell'arco di pochi secondi (circa dieci secondi per ogni campione analizzato):

- **TMPTA4\_15E\_METRED:** Transita dalla geometria originaria piana (fase di *pre-deformation*) alla forma temporanea a "C" (*post-deformation*), per poi ripristinare una planarità assoluta e speculari al modello di partenza una volta estratto dal bagno a 50°C (*post-recovery*), senza manifestare alcuna curvatura o distorsione residua.
- **TMPTA4\_15E\_AZO:** Nonostante le problematiche di maneggiabilità e la debolezza del network precedentemente discusse, il provino mostra comunque l'attivazione del fenomeno one-way. Sebbene l'asta solida iniziale si presentasse contorta, il solido asseconda la curvatura a "C" in fase di *post-deformation* e recupera lo stato geometrico iniziale dopo l'immersione a caldo.
- **TMPTA4\_15E\_DR1:** Dopo l'immersione in bagno termico il campione elimina qualsiasi distorsione o curvatura impartitagli precedentemente, tornando alla sua geometria iniziale.

Le prove di shape recovery per via indiretta sono state svolte anche sfruttando l'effetto fototermico mostrato dai campioni.

I test hanno dimostrato la necessità di tempi complessivamente maggiori affinché l'intero campione ripristinasse la forma originale, d'altra parte l'irraggiamento dei campioni permette di essere selettivi e provocare potenzialmente recovery localizzati solo in alcune aree dei campioni.

Le Figura 5.35, Figura 5.36 e Figura 5.37 mostrano i campioni delle formulazioni additivate durante le varie fasi del processo.

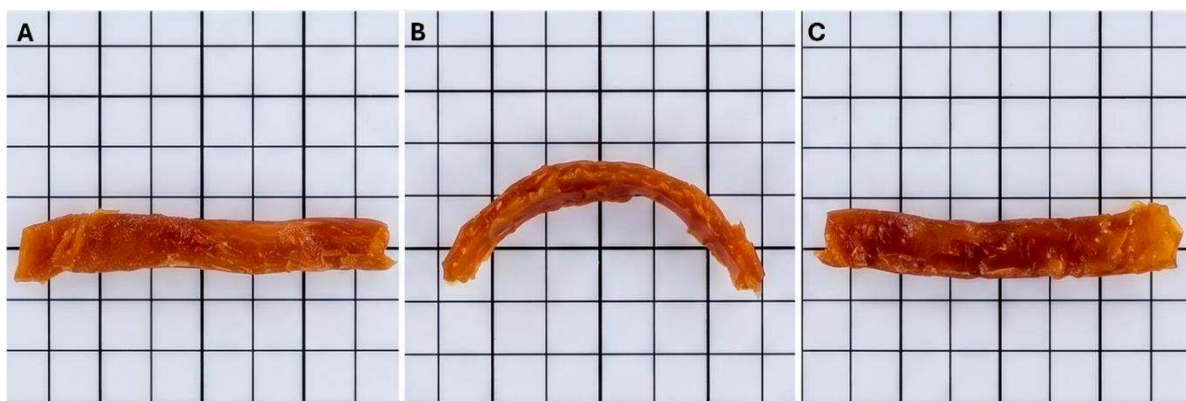


**Figura 5.35:** A) TMPTA4\_15E\_AZO pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_AZO post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_AZO post recovery con luce visibile

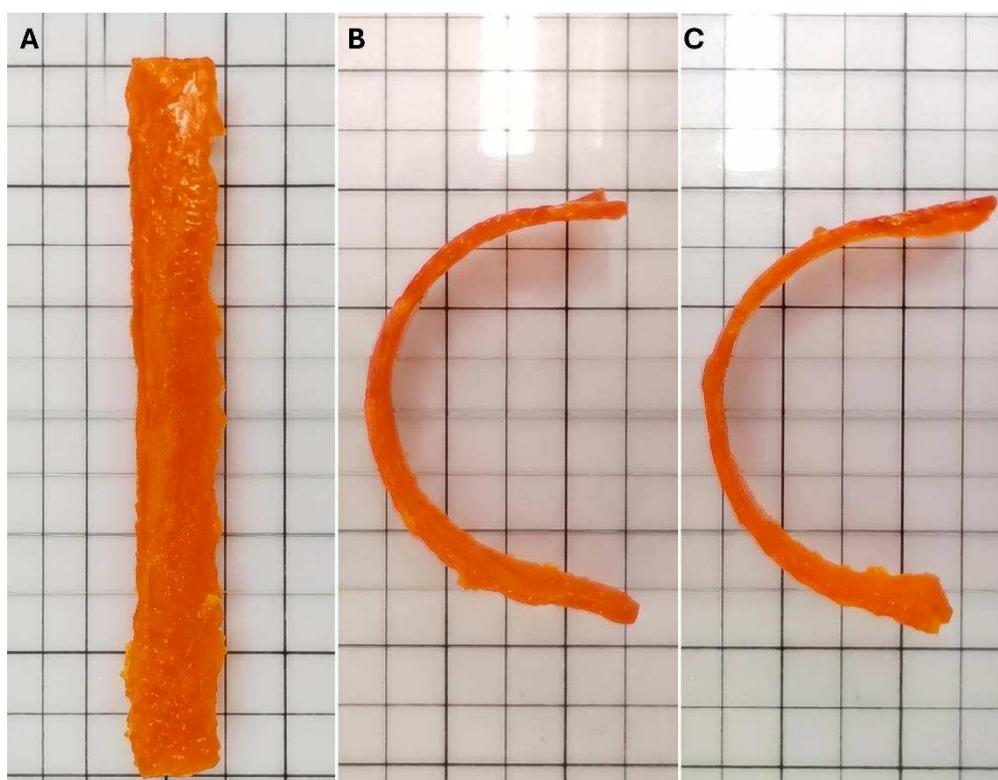


**Figura 5.36:** A) TMPTA4\_15E\_METRED pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_METRED post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_METRED post recovery con luce visibile

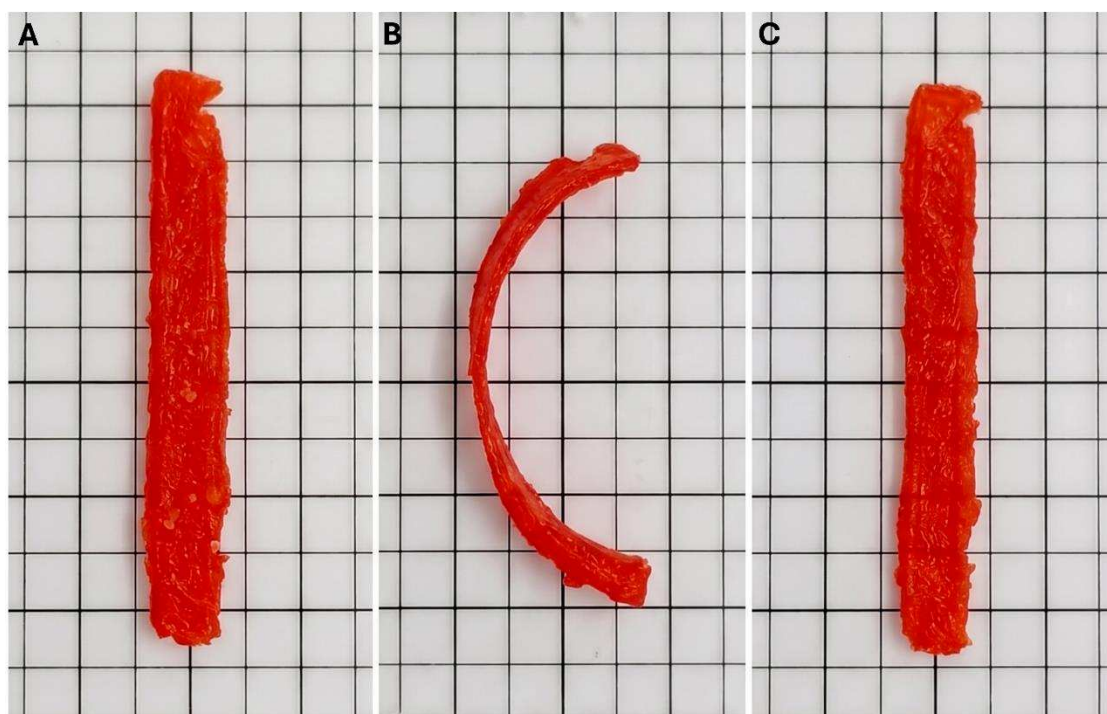


**Figura 5.37:** A) TMPTA4\_15E\_DR1 pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_DR1 post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_DR1 post recovery con luce visibile

L'analisi visiva delle sequenze fotografiche relative allo shape recovery attivato mediante irraggiamento con luce visibile ( $30 \text{ mW/cm}^2$  per 5 minuti) mostra risposte diversificate, che offrono la convalida delle discrepanze microstrutturali e meccaniche tracciate precedentemente.

I campioni di TMPTA4\_15E\_DR1 esibiscono performance di memoria di forma ottica eccellenti. Partendo dalla geometria originaria piana nello stato permanente post-stampa, il provino sostiene la curvatura temporanea a "C" impressa a caldo, assecondandola senza alcuna microfessurazione grazie alla duttilità macroscopica del materiale. In seguito all'irraggiamento visibile, il campione mostra un ripristino piatto totale, riacquistando la linearità geometrica e confermando la reversibilità del ciclo termomeccanico. Sotto il profilo ingegneristico, questa risposta ottimale evidenzia la sinergia tra l'effetto fototermico e la flessibilità del network.

Il sistema TMPTA4\_15E\_AZO, invece si attiva per effetto fototermico ma mostra solo una parziale ridistensione.

Il riscontro più sorprendente dell'intera campagna sperimentale è offerto dalla formulazione TMPTA4\_15E\_METRED, la quale non ha manifestato un totale shape recovery fototermico, ma questo può essere associato al fatto che la bassa intensità luminosa utilizzata per il recovery ( $30 \text{ mW/cm}^2$ ) non sia stata sufficiente a superare la temperatura di fusione del polimero. E' possibile supporre che irraggiamenti ad intensità maggiori possano attivare invece il recupero della geometria originale.

Perciò è stata condotta una seconda prova di shape recovery indiretto utilizzando lampada a luce visibile di intensità pari a  $50 \text{ mW/cm}^2$  su campioni di TMPTA4\_15E\_METRED di geometria auxetica.

In Figura 5.38 è illustrato il campione durante ogni fase del processo.

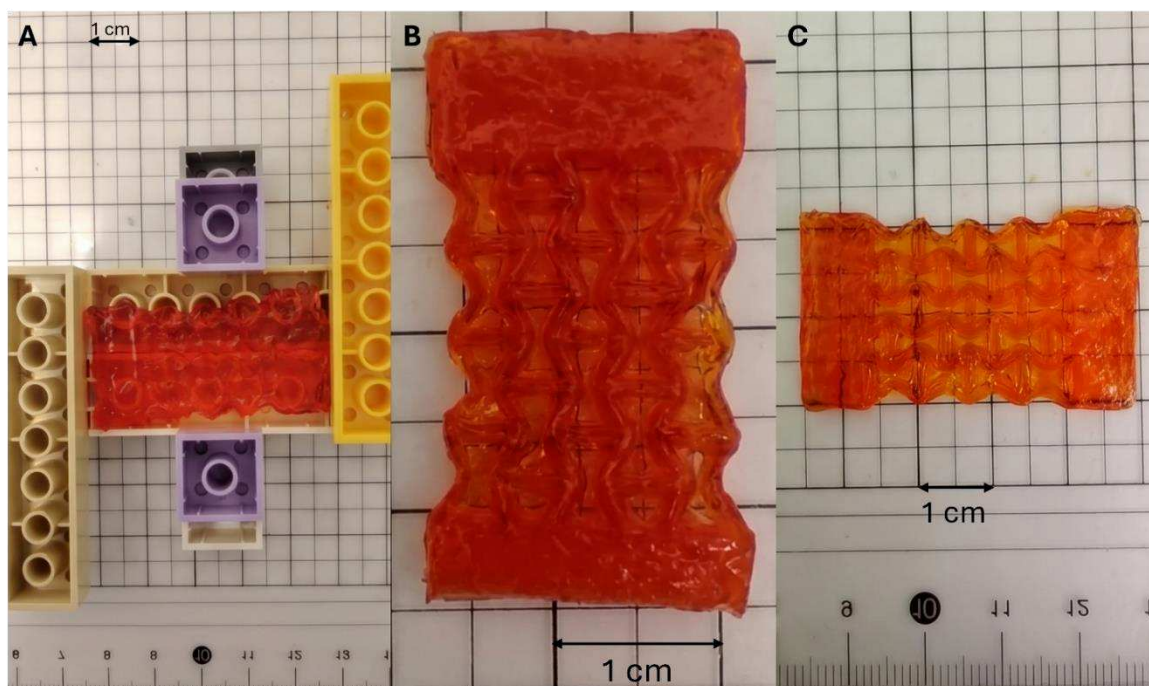


**Figura 5.38:** A) TMPTA4\_15E\_METRED pre-deformazione, B) TMPTA4\_15E\_METRED post-deformazione, C) TMPTA4\_15E\_METRED post recovery con luce visibile

Il ciclo termomeccanico si articola a partire dallo stadio iniziale permanente (Figura 5.39A). Durante la fase di programmazione termomeccanica, la metastruttura viene scaldata a 50 °C in bagno termico e compressa longitudinalmente. Questa compressione viene riflessa anche sull'asse trasversale grazie alla natura auxetica della struttura. Infine, tramite raffreddamento viene consolidata la deformazione temporanea compressa sul piano x-y.

Il ripristino geometrico è stato quindi attivato tramite l'irraggiamento con lampada visibile. Al termine del processo, la metastruttura auxetica di TMPTA4\_15E\_METRED completa con successo lo shape recovery fototermico, senza manifestare alcuna distorsione parassita o cricatura strutturale.

In conclusione, il percorso di caratterizzazione condotto in questo capitolo ha permesso di tracciare una correlazione tra la presenza dei photo-blockers azobenzeni e le performance macroscopiche dei manufatti solidi, dimostrando come la selezione mirata di additivi cromatici inerti (Metil Red) o chimicamente reattivi (Disperse Red 1 Metacrilato) consenta non solo di governare i parametri ottici e fluidodinamici intrinseci della fotopolimerizzazione DLP, permetta anche l'attivazione fototermica delle strutture a memoria di forma.



## 6 Conclusioni e Sviluppi Futuri

Il presente lavoro si è sviluppato a partire da precedenti lavori di letteratura, che avevano evidenziato la presenza di formulazioni utili in ambito THz, ma non processabili tramite 3D per via di una tendenza alla cristallizzazione. Queste resine erano formate per il 96% da ODMA e per il 4% da TMPTA. Sulla base di queste difficoltà, si è deciso di sfruttare la cristallinità presente per investigare la possibilità di produrre materiali shape memory, modificando opportunamente le formulazioni per renderli stampabili. Si è quindi dimostrato l'efficacia della manifattura additiva mediante Digital Light Processing (DLP) applicata allo sviluppo di polimeri a memoria di forma (SMPs) acrilici semicristallini, sbloccandone l'attivazione indiretta tramite funzionalizzazione con coloranti azobenzeni. Attraverso un percorso di caratterizzazione e ottimizzazione, è stata stabilita una correlazione causa-effetto rigorosa tra la formulazione chimica delle resine liquide, la cinetica di fotoreticolazione, l'architettura macromolecolare del polimero reticolato e le performance dei dispositivi finali.

Nella prima fase dello studio, la formulazione contenente il 15% in peso di esano (TMPTA4\_15E) è stata individuata come il sistema ottimale per il processo DLP. Infatti, l'introduzione del solvente in adeguate percentuali (pari ad almeno il 10%) permette di evitare la cristallizzazione fisica delle formulazioni a temperatura ambiente, inoltre l'esano non è risultato alterare in modo significativo la reattività dei sistemi studiati, anche le temperature di fusione delle catene alchiliche dell'ODMA (35°C e 37°C) rimangono pressoché le stesse in ogni sistema analizzato.

Nella seconda fase dell'attività sperimentale, l'integrazione di 0.1 phr di coloranti azoici (N,N-Dimetil-4,4'-Azodianilina, Rosso Metile e Rosso 1 Metacrilato Disperso) ha permesso di ottimizzare sia la stampabilità verticale sia l'attività fototermica. I coloranti introdotti agiscono come assorbitori competitivi alla lunghezza d'onda di 385 nm della stampante DLP, fungono da filtri ottici capaci di contrarre lo spessore critico di penetrazione della radiazione, riducendo i fenomeni di reticolazione parassita verticale (z-bleeding) e aiutando a riprodurre geometrie complesse, mantenendo al contempo tempi di gelificazione rapidi (compresi fra 50–70 secondi). Tuttavia, lo screening spettroscopico FTIR e i test di estrazione del Gel Content hanno mostrato differenti comportamenti:

- il colorante N,N-Dimetil-4,4'-Azodianilina (TMPTA4\_15E\_AZO) manifesta un effetto di radical scavenging e trasferimento di catena indotto dai gruppi amminici aromatici liberi; pur registrando un elevato grado di conversione, il network subisce una terminazione prematura che abbatta il contenuto di gel al minimo assoluto del 59%, il che si traduce nell'ottenimento di un solido instabile e appiccicoso;
- il Metil Red (TMPTA4\_15E\_METRED) si comporta come un additivo inerte; pur introducendo un filtro ottico protettivo, non interferisce con la propagazione radicalica, consolidando un rapporto unitario tra conversione e frazione insolubile (GC = 68%) che supporta un network compatto, denso e rigido;
- il Disperse Red 1 Metacrilato (TMPTA4\_15E\_DR1) agisce come un comonomero reattivo; partecipa direttamente alla copolimerizzazione radicalica tramite la sua funzionalità metacrilica, si inserisce lungo le catene principali della rete e origina un'architettura duttile ed elastica, capace di stirarsi in trazione monoassiale fino al 65% di allungamento.

Infine, i test di shape recovery attivati per via remota hanno validato sperimentalmente l'attivazione ottica indiretta del meccanismo di memoria di forma, supportata da un'eccellente fotostabilità chimica a lungo termine dei cromofori e dall'assenza di fenomeni di photobleaching. Sotto irraggiamento continuo con luce visibile, la transizione conformazionale trans-cis dei legami azoici raggiunge un equilibrio dinamico stabile identificabile come stato fotostazionario (PSS). La dissipazione termica generata dai coloranti innalza la temperatura dei campioni reticolati oltre la soglia di fusione dell'ODMA, permettendo il recupero di forma.

Coerentemente, le proprietà viscoelastiche emerse dalle analisi DMA e dall'esecuzione dei test di trazione, il sistema TMPTA4\_15E\_DR1 esibisce un ripristino totale sotto un flusso radiante di soli 30 mW/cm<sup>2</sup>. Al contrario, la rigidità e la densità di reticolazione dei campioni reticolati provenienti dalla formulazione di TMPTA4\_15E\_METRED ne inibiscono il movimento quando sottoposti a radiazione visibile di intensità così bassa a causa dell'insufficiente apporto termico globale. L'aumento di intensità della luce irraggiata ha permesso tuttavia di superare questo limite ingegneristico, inducendo il completo ripristino planare e la riapertura spaziale di geometrie auxetiche.

I risultati conseguiti in questo lavoro aprono prospettive interessanti dal punto di vista scientifico e applicativo nell'ambito dell'ingegneria dei materiali intelligenti e della tecnologia di stampa 4D. La capacità di modificare la rigidità del solido polimerizzato e di variare la risposta fototermica in base alla natura chimica del cromoforo (copolimerizzato o inerte) getta le basi per la progettazione di dispositivi stimuli-responsive di nuova generazione.

Per quanto riguarda l'applicazione THz, non investigata in questo lavoro, l'applicazione di questi materiali a strutture otticamente attive in questo range potrebbe portare alla fabbricazione di cristalli fotonici controllabili. Ovviamente, la stampabilità rimane tutt'ora un problema (per questa applicazione servono precisioni di stampa dell'ordine dei 200 µm), ma significherebbe un notevole passo in avanti nella fabbricazione di dispositivi intelligenti.

Un altro possibile filone di sviluppo futuro risiede nel campo della robotica morbida (soft robotics). Sfruttando la risposta differenziata emersa tra il sistema TMPTA4\_15E\_DR1 (altamente sensibile a basse intensità di luce) e la matrice rigida della formulazione di TMPTA4\_15E\_METRED (attivabile solo con densità di energia maggiori), è possibile ipotizzare la stampa DLP di robot soft multimateriale. La combinazione di questi due network all'interno di un unico corpo permetterebbe di programmare movimenti cooperativi complessi ed effetti a cascata sequenziali: un unico stimolo luminoso visibile diffuso potrebbe indurre prima la distensione o il piegamento dei segmenti in TMPTA4\_15E\_DR1 e, solo in un secondo momento o a seguito di una focalizzazione del fascio, azionare i blocchi rigidi in TMPTA4\_15E\_METRED, mimando le cinematiche biologiche muscolo-tendinee senza richiedere l'inserimento di cavi, batterie o circuiti elettronici integrati (Yujie Chen, 2020).

Sotto il profilo bioingegneristico, una transizione verso applicazioni nel campo dei dispositivi biomedici minimamente invasivi rappresenta un possibile scenario di impatto. La stabilità dello shape fixity a temperatura ambiente e la collocazione della switching temperature in un intervallo poco superiore alla temperatura corporea (35°C - 41°C) rendono i materiali sviluppati adatti per lo sviluppo di protesi intelligenti, come stent cardiovascolari o scaffold per l'ingegneria dei tessuti. Tali dispositivi potrebbero essere stampati in DLP in una configurazione piana o compressa ad alta risoluzione, inseriti in situ attraverso microcateteri e successivamente dispiegati a distanza in modo localizzato sfruttando fasci di luce visibile convogliati tramite fibre ottiche, evitando i rischi di danneggiamento tissutale associati ai riscaldamenti indotti da bagni caldi o sorgenti IR parassite (Hao Cao, 2025).

Infine, l'integrazione di questi network all'interno di metamateriali meccanici per l'assorbimento d'impatto costituisce una frontiera tecnologica in piena espansione. La geometria

auxetica ottimizzata con il sistema di TMPTA4\_15E\_METRED ha dimostrato una buona stabilità geometrica e un ottimo meccanismo di shape recovery indiretto. Sviluppi futuri potrebbero prevedere la progettazione di pannelli alveolari o strutture cellulari intelligenti per applicazioni aerospaziali o automobilistiche. Questi metamateriali potrebbero modificare autonomamente e reversibilmente il proprio coefficiente di Poisson (passando da configurazioni a comportamento auxetico positivo a strutture a comportamento convenzionale), alterando la rigidità meccanica dello scudo d'impatto in risposta a variazioni dell'irraggiamento solare o luminoso esterno, massimizzando la dissipazione dell'energia d'urto o deviando la propagazione delle onde acustiche ambientali (Bingxun Li, 2024).



## 7 Lista degli acronimi

La Tabella 7.1 mostra la lista degli acronimi utilizzati nel testo.

**Tabella 7.1** – Lista degli acronimi

| ACRONIMO | SIGNIFICATO                             |
|----------|-----------------------------------------|
| AM       | Additive Manufacturing                  |
| DMA      | Dynamic Mechanical Analysis             |
| DLP      | Digital Light Processing                |
| DSC      | Differential Scanning Calorimetry       |
| EBPVD    | Electron Beam Physical Vapor Deposition |
| FDM      | Fused Deposition Modelling              |
| IR       | Infrared                                |
| LASMP    | Light-activated Shape Memory Polymers   |
| MA       | Metamaterial Absorber                   |
| NP       | Nanoparticles                           |
| PC       | Photonic Crystals                       |
| RPC      | Reactive Photonic Crystals              |
| SLA      | Stereolithography                       |
| SLS      | Selective Laser Sintering               |
| SMA      | Shape Memory Alloys                     |
| SME      | Shape Memory Effect                     |
| SMM      | Shape Memory Materials                  |
| SMP      | Shape Memory Polymers                   |
| SMPC     | Shape Memory Polymer Composites         |
| SMPM     | Shape Memory Polymeric Materials        |
| SRM      | Stimuli-Responsive Materials            |
| UV       | Ultraviolet                             |
| UV-VIS   | UV-Visible                              |



## 8 Riferimenti bibliografici

- 3 SHAPE. (s.d.). *www.3shape.com*. Tratto il giorno Giugno 16, 2026 da <https://www.3shape.com/en/scanners/e-series>
- Abdelrahman K.A. Khalil, Y. H. (2025). Recent developments in stimuli-responsive polymer for emerging applications: A review. *Results in Engineering*, 25(103900).
- Ali Bagheri, J. J. (2019). Photopolymerization in 3D Printing. *Applied Polymer Materials*, 1, 593-611.
- Alicja Balcerak-Wozniak, M. D.-Z.-B. (2024). A Comprehensive Review of Stimuli-Responsive Smart Polymer Materials—Recent Advances and Future Perspectives. *Materials*, 17(4255).
- Allison K. O'Brien, C. N. (2006). Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules*, 39, 2501-2506.
- Almeria Natansohn, P. R. (2002). Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chemical Reviews*, 102(11).
- Alsha Subash, B. K. (2020). 4D printing of shape memory polymers. *European Polymer Journal*, 134.
- Andrzejewska, E. (2001). Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*, 26, 605-665.
- Arman Moini Jazani, G. Y. (2025). Unraveling the Roles of Amines in Atom Transfer Radical Polymerization in the Dark. *Journal of the American Chemical Society*, 147(15), 12562-12573.
- assets-global.website-files.com*. (2024). Tratto il giorno 06 03, 2026 da [https://assets-global.website-files.com/621e95f9ac30687a56e4297e/662fbc9ac7640ce970c9425b\\_V2\\_1714342365869\\_a4640d7a-0bdc-41c6-bf74-55393a3b14db\\_HIGH\\_RES.png](https://assets-global.website-files.com/621e95f9ac30687a56e4297e/662fbc9ac7640ce970c9425b_V2_1714342365869_a4640d7a-0bdc-41c6-bf74-55393a3b14db_HIGH_RES.png)
- Baban K. Suryatal, S. S. (2023). Process parameter's characterization and optimization of DLP-based stereolithography system. *Progress in Additive Manufacturing*, 8, 649-666.
- Beatrice Tosetto, L. P. (2026). Design of Polymeric 3D Printable Materials for THz Technology. *Applied Polymer Materials*.
- BenchChem Technical Support Team. (2026, Maggio). *pdf.benchchem.com*. Tratto il giorno Giugno 26, 2026 da [https://pdf.benchchem.com/107/Application\\_Notes\\_and\\_Protocols-Octadecyl\\_Methacrylate\\_in\\_High\\_Strength\\_Shape\\_Memory\\_Hydrogels.pdf](https://pdf.benchchem.com/107/Application_Notes_and_Protocols-Octadecyl_Methacrylate_in_High_Strength_Shape_Memory_Hydrogels.pdf)
- Bingxun Li, X. X. (2024). Compressive properties and energy absorption of 4D printed auxetic mechanical metamaterials. *Composite Structures*, 340(118135).
- C. Barrett, A. N. (1995). Cis-Trans Thermal Isomerization Rates of Bound and Doped Azobenzenes in a Series of Polymers. *Chemistry of Materials*, 7(5), 899-903.
- C. Esposito Corcione, A. G. (2004). Photopolymerization Kinetics of an Epoxy-based Resin for Stereolithography. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3484-3491.
- Eleanor L. Quirk, M. C. (2025, Giugno 20). *In situ Photo-rheology Monitors Viscoelastic Changes in Photo-responsive Polymer Networks*. Tratto il giorno Giugno 12, 2026 da <https://www.jove.com/t/68394/in-situ-photo-rheology-monitors-viscoelastic-changes-photo-responsive>
- Farhang Momeni, S. M. (2017). A review of 4D printing. *Materials and Design*, 122, 42-79.
- Fellipy S. Rocha, A. J. (2018). Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy - UV-VIS. *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, 96, 2512-2517.
- FLIR. (s.d.). *FLIR.com*. Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.flir.com/it-it/products/e6-pro/>
- Gaia Lugano. (2024). *www.biorender.com*. Tratto il giorno 06 04, 2026 da <https://www.biorender.com/template/schematic-of-digital-light-processing-dlp-3d-printing>
- Goretti Arias-Ferreiro, A. A.-P.-L.-E.-G.-J. (2021). Printability Study of a Conductive Polyaniline/Acrylic Formulation for 3D Printing. *Polymers*, 13(2068).
- Guanqing Sun, X. W. (2021). A comprehensive investigation of acrylates photopolymerization shrinkage stress from micro and macro perspectives by real time MIR-photo-rheology. *Progress in Organic Coatings*, 155(106229).
- Guofu Xu, K. N. (2022). Infinity additive manufacturing of continuous microstructured fiber links for THz communications. *Scientific Reports*, 12(4551).
- Hao Cao, X. G. (2025). 4D printing technique and applications of photocurable shape memory polymers. *Materials Today*, 49(114206).
- J. Klesa, V. P. (2009). Experimental Evaluation of the Rheological Properties of Veriflex Shape Memory Polymer.
- Jeongmin Jang, J. P. (2024). Terahertz spectral analysis: An in-depth exploration of spectroscopy approaches for ultrafast dynamics. *Current Applied Physics*, 11.
- Jianwen Liao, W. W. (2022). Interfacial Behavior of Giant Amphiphiles Composed of Azobenzene and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Langmuir*, 38, 1611-1620.

- Jingye Sun, F. H. (2020). Three-dimensional printing technologies for terahertz applications :A review. *International Journal of RF and Microwave Computer-aided Engineering*, 30.
- Jones, D. S. (1999). Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance. *International Journal of Pharmaceutics*, 179, 167-178.
- Jordan Edmund F. Jr., F. D. (1971). Side-chain crystallinity. I. Heats of fusion and melting transitions on selected homopolymers having long side chains. *Journal of Polymer Science*, 9, 1835-1851.
- Liang Fang, W. Y. (2023). Light and Shape-Memory Polymers: Characterization, Preparation, Stimulation, and Application. *Macromolecular Materials and Engineering*, 308(2300158).
- Lide Yang, J. L. (2021). A review of shape memory polymers based on intrinsic structures of their responsive switches. *RSC Advances*, 11.
- Maitri Libber, N. G. (2025). Exploring shape memory polymer activation via terahertz stimuli for next-generation soft robotics. *Materials Today Communications*, 49, 16.
- Marc Behl, A. L. (2007). Shape memory polymers. *Materials today*, 10(4).
- Marc Behl, K. K. (2013). Reversible Bidirectional Shape-Memory Polymers. *Advanced Materials*, 25, 4466-4469.
- Marek Pagac, J. H.-P. (2021). A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers*, 13(598).
- Margit Lang, S. H. (2022). A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization. *Polymers*, 14(2074).
- Marius Navickas, E. S.-T. (2025). Uncovering the photoexcited dynamics in bis(acyl)phosphine oxide photoinitiators. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 38.
- Mathew J. Haskew, J. G. (2020). A Mini-Review of Shape-Memory Polymer-Based Materials. *Johnson Matthey Technology Review*, 64(4), 425-442.
- Matteo Gastaldi, C. A.-M. (2023). 4D printing of light activated shape memory polymers with organic dyes. *Molecular Systems Design & Engineering*, 8(3), 323-329.
- Peter Uhd Jepsen, ., D. (2011). Terahertz spectroscopy and imaging– Modern techniques and applications. *LASER&PHOTONICS*, 5(1), 43.
- Qingbo Wang, O. B. (2021). Rheological and Printability Assessments on Biomaterial Inks of Nanocellulose/Photo-Crosslinkable Biopolymer in Light-Aided 3D Printing. *Frontiers in Chemical Engineering*, 3.
- Rajat Chaudhary, P. F. (2023). Additive manufacturing by digital light processing: a review. *Progress in Additive Manufacturing*, 8, 331-351.
- Rakesh Kumar, M. K. (2021). The role of additive manufacturing for biomedical applications: A critical review. *Journal of Manufacturing Processes*, 64, 828-850.
- Randy H. Ewoldt, M. T. (2014). Experimental challenges of shear rheology: how to avoid bad data. *Complex Fluids in Biological Systems*, 207-241.
- Rodrigues, R. (2025, Febbraio 07). *Rheology Basics and Testing Rheological Properties*. Tratto il giorno Giugno 10, 2026 da <https://repositorium.uminho.pt/server/api/core/bitstreams/435854de-8937-4391-a9a9-c96c1b0657de/content>
- Samuel Clark Ligon, R. L. (2017). Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Reviews*, 117, 10212-10290.
- Scherzer, T. (2002). Real-time FTIR-ATR spectroscopy of photopolymerization reactions. *Macromolecular Symposia*, 184(1), 79-98.
- Shengnan Li, Z. S. (2021). 3D printed cross-shaped terahertz metamaterials with single-band, multi-band and broadband absorption. *Optical Materials*, 122(111739).
- Shetty, P. (s.d.). *Calorimetria a scansione differenziale (DSC)*. Tratto il giorno Giugno 12, 2026 da [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Basics\\_of\\_Thermal\\_Analysis\\_\(Shetty\)/04%3A\\_Differential\\_Scanning\\_Calorimetry\\_\(DSC\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Basics_of_Thermal_Analysis_(Shetty)/04%3A_Differential_Scanning_Calorimetry_(DSC))
- Sigma Aldrich. (s.d.). [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com). Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/411442?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a>
- Sigma Aldrich. (s.d.). [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com). Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/246808?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a>
- Sigma Aldrich. (s.d.). [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com). Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/511447?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a>
- Sigma Aldrich. (s.d.). [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com). Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/substance/hexane8618110543?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a>

- Sigma Aldrich. (s.d.). [www.sigmaaldrich.com](https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/379298?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a). Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/379298?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a>
- Sigma Aldrich. (s.d.). [www.sigmaaldrich.com](https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/250198). Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/sial/250198>
- Sigma Aldrich. (s.d.). [www.sigmaaldrich.com](https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/570419?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a). Tratto il giorno Giugno 14, 2026 da <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/570419?msocid=38042be124b8619e3c243d792565604a>
- TA Instruments. (s.d.). [www.tainstruments.com.cn](https://www.tainstruments.com.cn/pdf/brochure/TA-Instruments-Discovery-DMA850-Brochure-EN.pdf). Tratto il giorno Giugno 16, 2026 da <https://www.tainstruments.com.cn/pdf/brochure/TA-Instruments-Discovery-DMA850-Brochure-EN.pdf>
- Tarek Dayyoub, A. V. (2022). Shape Memory Polymers as Smart Materials: A Review. *Polymers*, 14(3511).
- Thümler. (2011, Marzo 23). [www.manualzz.com](https://manualzz.com/doc/4162656/th%C3%BCmmler-z-3--z-5--z-10--z-20--z-50-tensile-tester-operati...?p=2). Tratto il giorno Giugno 20, 2026 da <https://manualzz.com/doc/4162656/th%C3%BCmmler-z-3--z-5--z-10--z-20--z-50-tensile-tester-operati...?p=2>
- Tosetto, B. (2021). Utilizzo di coloranti sensibili ad agenti nucleofili nello sviluppo di materiali stampabili 3D. Torino.
- Tosetto, B. (2025). Development of 3D Printed Metamaterials via Digital Light Processing technique for Tunable and Programmable interaction with Terahertz Radiation: A Pathway to 4D Printable Meta-Devices for THz Technologies.
- Tuan D. Ngo, A. K. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites*, 143, 172-196.
- Ukirade, N. A. (2025). A review on advancement of materials for terahertz applications. *Next Materials*, 6, 10.
- Xiaodong Chen, Z. H. (2023). Shape memory photonic materials: fabrication and emerging applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 37.
- Xiaozhou Xin, L. L. (2019). Mechanical Models, Structures, and Applications of Shape-Memory Polymers and Their Composites. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 32(5), 535-565.
- Xuelian Wu, W. M. (2013). Mechanisms of the Shape Memory Effect in Polymeric Materials. *Polymers*, 5, 1170-1200.
- Yayue Pan, Y. C. (s.d.). Fast Recoating Methods for the Projection-based Stereolithography Process in Micro- and Macro-Scales.
- Yujie Chen, C. C. (2020). Shape-Memory Polymeric Artificial Muscles: Mechanisms, Applications and Challenges. *Molecules*, 25(4246).
- Yusuf Yagci, S. J. (2010). Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 43, 6245-6260.
- Yvonne Spoerer, R. B. (2021). Pressure- and Temperature-Dependent Crystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene under Process Relevant Conditions. *Crystals*, 11(1138).