

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di laurea magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

SVILUPPO DI NUOVI MATERIALI POLIMERICI ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI PER STAMPANTI 3D STEREOLITOGRAFICHE



Relatore:
prof. Luciano Scaltrito

Candidato:
Stefano Romano

Marzo 2018

Sommario:

Il seguente lavoro tratta lo studio e la preparazione di una resina polimerica fotoreticolabile composita che possa essere in grado, una volta stampata attraverso tecnica stereolitografica, di condurre elettricamente. Lo studio si sviluppa dapprima sulla scelta della matrice più opportuna in cui verrà inglobato un determinato polimero conduttivo, per poi proseguire sull'ottimizzazione del processo di stampa.

Il polimero conduttivo scelto nel presente lavoro di tesi è il PEDOT ed è stato disperso nei rapporti 1:10, 1:5 e 1:1 all'interno della matrice più opportuna, il PEGDA, che è stata poi reticolata attraverso un fascio laser UV puntuale (lunghezza d'onda 405 nm, spot di 0.05 mm circa) con una potenza di 10 mW ed una velocità di scrittura di 2000 mm/s. Il PEGDA risulta essere fotoreticolabile grazie alla presenza del fotoiniziatore IRGACURE® 819, presente allo 1% wt. all'interno della matrice. In questo studio è stata monitorata sia la stabilità della resina composita, sia la viscosità, confrontando diversi surfattanti o tensioattivi, scegliendo infine il DMSO al 5% wt. rispetto al peso totale, così da garantire una stabilità di almeno 24 h. Inoltre, prove meccaniche di compressione sono state condotte per verificarne il modulo di Young, pari a circa 21 MPa. La conducibilità elettrica finale dei campioni stampati risulta essere di $0.05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ottenendo un incremento di conducibilità elettrica dalla sola matrice PEGDA di circa 6 ordini di grandezza.

Indice generale:

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1.....	11
1.1 Resine.....	11
1.2 Come funzionano i polimeri fotosensibili.....	13
1.2.1 Accenni alla cinetica di reazione della fotopolimerizzazione.....	16
1.3 Proprietà elettriche dei materiali.....	18
1.4 I polimeri dielettrici.....	20
1.5 I polimeri conduttivi.....	22
1.5.1 Polimeri estrinsecamente conduttivi.....	23
1.5.2 Polimeri intrinsecamente conduttivi.....	24
1.7 Stampanti 3D stereolitografiche.....	30
1.8 Effetto dello <i>shrinkage</i>	33
CAPITOLO 2.....	37
Materiali.....	37
2.1 FunToDo Standard Blend.....	38
2.2 PEGDA 525.....	39
2.3 IRGACURE® 819.....	42
2.4 CLEVIOS® pH 1000 e PEDOT.....	44
2.5 Surfattanti.....	48
2.5.1 DMSO.....	51
2.5.2 DMF.....	52
2.5.3 Tx.....	53
CAPITOLO 3.....	55
Metodi.....	55
3.1 Apparecchiature strumentali.....	55
3.2 Preparazione PEDOT dal CLEVIOS® pH 1000.....	56
3.3 Preparazione delle formulazioni.....	57
3.3.1 FunToDo Standard Blend e PEDOT.....	57
3.3.2 PEGDA PEDOT e DMSO.....	57
3.4 Studio dell'effetto dei surfattanti.....	59
3.3.1 Studio del surfattante DMSO.....	59
3.5 Stampa stereolitografica.....	60

3.5.1 Design of Experiment (DOE).....	61
3.5.2 Stampa dei provini.....	63
3.6 Prove di caratterizzazione	64
3.6.1 Prove di caratterizzazione elettrica.....	64
3.6.2 Prove di caratterizzazione meccanica	66
3.6.3 Prove di caratterizzazione morfologica.....	68
3.6.4 Prove di caratterizzazione superficiale	68
CAPITOLO 4.....	71
Discussione dei risultati.....	71
4.1 CLEVIOS pH 1000 vs PEDOT.....	71
4.2 FunToDo.....	75
4.3 PEGDA e IRGACURE® 819.....	75
4.4 PEGDA, PI e PEDOT	77
4.5 PEGDA, PI, PEDOT e Surfattante.....	81
4.6 Ottimizzazione dei parametri di stampa	87
4.7 Prove meccaniche.....	90
4.7.1 Analisi dei dati	92
4.7.2 Calcolo del modulo di Young teorico	94
4.7.3 Scelta del modello	98
4.8 Composizione finale	99
4.9 Confronto con formulazione per stampa 3D contenente MWCNTs	101
4.10 FESEM e EDX	103
4.11 Angolo di contatto	106
CAPITOLO 5.....	111
Conclusioni.....	111
Futuri sviluppi.....	113
Circuito Elettrico	114
BIBLIOGRAFIA	119

INTRODUZIONE

Quando si parla di un materiale polimerico si è subito portati a pensare ad un materiale atto a isolare elettricamente e termicamente. L'idea che un polimero o una plastica possa condurre elettricamente potrebbe essere vista come una assurdit , in quanto i polimeri sono generalmente usati come materiali isolanti.

In molti casi, potrebbe essere interessante ottenere materiali con un certo livello di conducibilit  elettrica, ma che allo stesso tempo posseggano le pi  comuni propriet  dei polimeri, come la bassa densit , il basso costo, la facilit  di formatura, la possibilit  di ottenere elastomeri, ecc.

Il seguente lavoro di tesi ha come obiettivo la trattazione dello studio di resine polimeriche fotoreticolabili utilizzate come matrici al fine di ottenere un oggetto in grado di condurre elettricamente. La realizzazione dell'oggetto   conseguita attraverso la stampa 3D stereolitografica, nella quale, con l'utilizzo di una sorgente laser puntuale, si riproduce su di un film sottile di resina polimerica il disegno dell'oggetto che si intende realizzare.

La stereolitografia   una tecnica di prototipazione rapida di *additive manufacturing*, nella quale la polimerizzazione del polimero avviene attraverso un processo di fotopolimerizzazione *layer-by-layer* della resina fotosensibile utilizzando una luce ultravioletta (UV). La radiazione UV, sotto forma di raggio puntuale, viene focalizzata sulla superficie della soluzione polimerica, contenente il fotoiniziatore, i monomeri e gli eventuali additivi, portandola alla sua polimerizzazione. Lo spessore minimo raggiungibile del *layer*   in funzione sia delle propriet  della resina, come la sua viscosit  e la tensione

superficiale, sia delle caratteristiche del laser. Inoltre, parametri come il flusso irradiante, il tempo e la velocità di irradiazione devono essere ottimizzati per ottenere il giusto spessore ^[1] e le migliori proprietà meccaniche. ^[2]

Per l'ottenimento di un oggetto polimerico attraverso la tecnica stereolitografica, è necessario l'utilizzo di una adeguata resina che sia in grado di reticolare quando irradiata da una opportuna lunghezza d'onda. Queste resine, denominate resine fotoreticolabili, sono resine contenenti un fotoiniziatore che è in grado di reagire con la luce ultravioletta producendo radicali. I radicali sono delle specie chimiche molto reattive aventi un elettrone disponibile, portando ad una elevata instabilità della specie molecolare che tenderà a legarsi con altri radicali o a sottrarre un elettrone ad altre molecole vicine, formando così nuovi radicali, ottenendo alla fine del processo la reticolazione del materiale.

Le resine fotoreticolabili sono caratterizzate da una elevata resistività, portando alla formazione di oggetti polimerici isolanti. Al fine di ottenere un incremento della conducibilità elettrica nelle resine vengono dispersi uno o più materiali in grado di permettere il passaggio di elettroni. Gli elementi che solitamente vengono impiegati a tal scopo possono essere caratterizzati da grandezze sia micro che nanometriche, come ad esempio: particelle metalliche ^[3, 4, 5, 6, 7], nanotubi di carbonio ^[8, 9, 10], grafene ^[11, 12, 13] o altri polimeri elettricamente conduttivi ^[14, 15] (Tabella 1).

Esistono due categorie di polimeri elettricamente conduttivi: i primi sono materiali compositi nei quali si ha una matrice polimerica nella quale viene disperso un materiale conduttivo (denominati polimeri estrinsecamente conduttivi, ECP); i secondi sono polimeri che presentano sulla catena principale una struttura coniugata, data dall'alternanza di legami singoli e legami doppi, che viene opportunamente dopata per poter permettere la conducibilità elettrica (denominati polimeri intrinsecamente conduttivi, ICP).

Il polimero ICP utilizzato in questo studio è il poli(3,4-etilenediossiofene) (PEDOT), derivante dalla lavorazione del CLEVIOS[®] PH 1000 della Heraeus. La scelta del PEDOT è conseguente dalle analisi di differenti casi studio nel quale viene ad essere utilizzato come materiale conduttivo stampabile attraverso stampanti inkjet.

Sempre più spesso negli ultimi anni questo polimero è stato preso in considerazione nell'utilizzo di sensori e come elettrodo, sia nel campo elettronico sia nel campo bioelettronico, dovuto al fatto che risulta essere facilmente processabile, consente la

conducibilità elettrica e ionica ed è biocompatibile. ^[16,17] Dai risultati di questi studi si evince come sia possibile utilizzare il PEDOT in molteplici applicazioni, ad esempio come elettrodo per la creazione di elettrocardiografi ^[18], come anodo all'interno di celle solari organiche ^[19], come transistor ^[20] o come elettrodo all'interno di OLED di ultima generazione ^[21].

La deposizione del PEDOT in questi e altri casi analizzati avviene principalmente in due modi: attraverso una deposizione tramite stampante inkjet o attraverso una deposizione tramite polimerizzazione in fase vapore. Solamente un unico caso è stato trovato in letteratura di utilizzo del PEDOT con tecniche stereolitografiche per lo stampaggio 3D, nel quale avviene una diretta sinterizzazione del monomero formatore EDOT all'interno della matrice PEGDA tramite tecnica stereolitografica a due fotoni. ^[22]

Si è quindi deciso di studiare e ottimizzare la creazione di un materiale polimerico composito, creabile tramite tecniche stereolitografiche 3D, che contenga l'innovativo polimero elettricamente conduttibile PEDOT, all'interno di una matrice opportuna.

Differenti matrici sono state testate, partendo dall'utilizzo di una resina commerciale, la resina FunToDo Standard Blend[®] prodotta dalla FunToDo, con la quale si sono ottenuti discreti risultati, sino all'utilizzo di una resina creata in laboratorio, con base di polietilenglicole-diacrilato (PEGDA) prodotta da Sigma Aldrich, permettendo un miglior controllo dei possibili parametri di stabilizzazione e stampabilità.

Dopo aver studiato ed ottenuto la migliore composizione per la formulazione da stampare e studiato i migliori parametri di stampa, differenti caratterizzazioni meccaniche e morfologiche sono state effettuate sui componenti ottenuti, quali prove meccaniche di compressione, caratterizzazioni al FESEM e prove di bagnabilità superficiale.

Il risultato ottenuto prevede la creazione di un materiale polimerico composito stampato con tecnica stereolitografica 3D a base PEGDA con presenza di una seconda fase di PEDOT, il quale presenta una conducibilità elettrica di $0.05 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Il materiale creato ha dimostrato una buona resistenza alla compressione rispetto ad altri polimeri composti stampati stereolitograficamente, sviluppando un modulo elastico di 21 MPa.

Tabella 1 – Elenco dell’attuale stato dell’arte sulla creazione di polimeri compositi conduttivi tramite tecniche di additive manufacturing. La ricerca è stata condotta a partire dall’anno 2000 sino all’anno 2017.

Tecnica	Carica	S/cm	Matrice	Applicazione	Anno	DOI
Ink-Jet	PEDOT:PSS	1	Soluzione acquosa	Thin-film transistors (TFT)	2000	10.1126/science.290.5499.2123
Ink-Jet	PEDOT:PSS	0,6	Soluzione acquosa	Organic field-effect transistors (FET)	2004	10.1038/nmat1073
Ink-Jet	PANI	0,0004	Soluzione acquosa	Percorso conduttivo	2007	10.1021/la700540g
SLS	Carbon Black	0,0001	Nylon-12	Percorso conduttivo	2009	10.1016/j.msea.2009.12.028
Ink-Jet	CNF	0,1	Resina epossidica	Oggetto conduttivo	2009	10.1016/j.jmatprotec.2009.03.015
Ink-Jet	PEDOT:PSS	13,88	Soluzione acquosa	Percorso conduttivo	2009	10.1109/ECTICON.2009.5137049
Ink-Jet	PEDOT:PSS	10	Soluzione acquosa	Thin-film	2010	10.1155/2011/606714
SLS	Carbon black	0,0001	Nylon 12	Oggetto conduttivo	2010	10.1016/j.msea.2009.12.028
UV-assisted Direct-Write	SWCNT	$1 \cdot 10^{-6}$	Poliuretano	Oggetto conduttivo	2010	10.1002/adma.200902192
SLS	Carbon Black	0,0001	Nylon 12	Oggetto conduttivo	2011	10.1002/pen.22037
Solvent Cast 3D print	MWCNT	0,23	PLA	Sensore di flusso	2012	10.1039/C5NR00278H
FDM	Carbon Black	0,12	PLA	Oggetto conduttivo	2012	10.1371/journal.pone.0049365
Two-Photon	PEDOT	0,04	PEGDA	Oggetto conduttivo	2013	10.1364/OE.21.031029
LDM	MWCNT	1	PLA	Oggetto conduttivo	2015	10.1016/j.compositesa.2015.05.014

Tecnica	Carica	S/cm	Matrice	Applicazione	Anno	DOI
Ink-Jet	Graphene	0,4	PMA-PEG-EGDMA	Percorso conduttivo	2015	10.1002/adma.201405046
Polyjet	CNS	0,0003	Resina epossidica	Oggetto conduttivo	2015	10.1016/j.compscitech.2015.08.021
FDM	Grafene	$105 \cdot 10^{-7}$	ABS	Oggetto conduttivo	2015	10.1038/srep11181
Polyjet	Grafene	23	PEI	Percorso conduttivo	2015	10.1016/j.carbon.2015.12.103
Polyjet	Grafene	8	PLG	Device medico/dentistico	2015	10.1021/acsnano.5b01179
Ink-Jet	MWCNT	$5 \cdot 10^{-5}$	Soluzione acquosa	Sensore	2015	10.1149/2.0121510jss
DLP	AgNP	2	Emulsione olio in acqua	Oggetto conduttivo	2015	10.1039/c4tc02215g
Ink-Jet	MWCNT	24	GelMA/DNA	Oggetto conduttivo	2016	10.1002/adma.201506420
FDM	Grafene	0,067	PLA	Oggetto conduttivo	2016	10.1080/10601325.2017.1250311
Ink-Jet	MWCNT	25,4	PVP	Sensore	2016	10.1021/acsnano.6b04771
DLP	Ag NPs	$6 \cdot 10^{-6}$	PEGDA	Oggetto conduttivo	2016	10.1002/adma.201505109
FDM	rGO	4,76	PLA	Oggetto conduttivo	2016	10.1016/j.synthmet.2016.03.014
FDM	MWCNT	20	PBT	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.apmt.2017.04.003
FDM	Grafene	3	PBT	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.apmt.2017.04.003
FDM	Carbon black	1,5	PP	Sensore	2017	10.1016/j.apmt.2017.07.001
DLP	MWCNT	$27 \cdot 10^{-5}$	Resina acrilica	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.addma.2017.08.011
DLP	MWCNT	0,0004	PEGDA-PEGMEMA	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.polymer.2016.12.051

Tecnica	Carica	S/cm	Matrice	Applicazione	Anno	DOI
Ink-Jet	rGO	1	Geopolimero	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.carbon.2017.02.102
SLA	AgNP	$8 \cdot 10^{-11}$	Monomero acrilato	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.coco.2017.07.006
FDM	CNT	7	Poliuretano	Sensore per la misura di forze	2017	10.1016/j.sna.2017.07.020
FFF	Cu	71,4	PLA	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.addma.2017.10.002
FFF	Grafene	1,3	PLA	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.addma.2017.10.002
FFF	Carbon black	0,08	PLA	Oggetto conduttivo	2017	10.1016/j.addma.2017.10.002

CAPITOLO 1

1.1 Resine

Nell'ambito della stereolitografia 3D, le resine rappresentano i materiali di partenza necessari per la realizzazione di oggetti solidi. Infatti, esse sono soluzioni non ancora polimerizzate, composte da un insieme di monomeri ed oligomeri che devono essere polimerizzati per la creazione della struttura polimerica finale.

Nella stereolitografia, i principali monomeri utilizzati sono gli acidi metacrilati, i polioli, gli epossidi e i diisocianati. Le principali famiglie di oligomeri utilizzati nella stereolitografia sono invece quelle dei poliesteri acrilati, degli epossidi-acrilati, degli uretani acrilati, degli ammino acrilati e dei cicloalifatici epossidici. Inoltre, molti di questi oligomeri risultano essere multifunzionali, in grado di generare una struttura finale ramificata e o reticolata del polimero. ^[23]

All'interno di questo lavoro, sono state utilizzate come matrici nella stampa 3D del polimero conduttivo due differenti tipologie di resine: inizialmente, la formulazione monomerica utilizzata è stata una resina commerciale, chiamata Standard Blend e prodotta dall'azienda FunToDo, per poi successivamente proseguire il lavoro con una resina formulata *Ad Hoc* a base di polietilenglicole diacrilato (PEGDA), comprata da Sigma Aldrich.

Inizialmente, si è reso necessario l'impiego di una resina commerciale poiché la sua composizione è più facilmente lavorabile, dato che le formulazioni prodotte sono già pronte all'uso. Nelle resine commerciali vi è una opportuna miscela di oligomeri e monomeri con uno o più fotoiniziatori, insieme ad altri materiali usati per stabilizzare la resina, migliorarne le velocità di reazione e ottimizzarne altre proprietà (stabilità nel tempo, colore della resina iniziale e finale, viscosità, ecc.).

L'utilizzo di additivi permette di ottenere la massima stabilità e stampabilità delle resine, permettendo di utilizzare laser a lunghezze d'onda maggiori rispetto alle lunghezze d'onda di assorbimento dei componenti, per facilitare la processabilità della resina durante la stampa stereolitografica. In conclusione, questi sistemi sono miscele altamente elaborate con differenti tipi di componenti capaci di poter offrire migliori performance per una o più specifiche applicazioni. ^[24]

Proprio per questo motivo, non vi è la possibilità di apportare modifiche alla composizione della resina, senza rovinarne la stabilità. Oltretutto, ogni venditore fornisce poche indicazioni sulla esatta composizione della formulazione, dando solamente informazioni sul tipo di monomeri e fotoiniziatori utilizzati, senza indicarne le quantità.

A seguito di queste limitazioni il presente lavoro di tesi è stato centrato successivamente sull'utilizzo di una resina non commerciale. La scelta del PEGDA, rispetto ad altre resine acrilate, è dovuta al fatto che risulta essere un ottimo materiale per l'utilizzo nel settore biomedico, data l'elevata biocompatibilità e la bassa citotossicità, permettendo la creazione di sensori adatti nell'utilizzo medico. ^[25] Inoltre, essendo una resina acrilata, è facilmente stampabile tramite stereolitografia 3D con l'utilizzo di opportuni fotoiniziatori. ^[26]

Oltretutto, differenti lavori sono già stati svolti nel tentativo di creare un polimero conduttivo stampato stereolitograficamente, caricato con nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT). ^[27, 9] La creazione di oggetti derivanti dalla formulazione di matrice PEGDA con aggiunta di cariche di MWCNT insieme ad altri componenti, come il fotoiniziatore o il polietilenglicole metile eter metacrilato (usato per diminuire la viscosità e aumentare la stabilità), ha portato ad un polimero composito conduttivo, ma dalle scarse proprietà meccaniche.

Altri additivi che possono essere aggiunti per facilitare il processo di stampa ed ottenere prodotti con migliori proprietà possono essere, ad esempio, dei diluenti reattivi, che

vengono aggiunti per aggiustare le viscosità della miscela ad un livello accettabile per l'applicazione, o degli stabilizzanti come tensioattivi, per migliorare la stabilità ed evitare la precipitazione delle cariche messe all'interno della matrice.

1.2 Come funzionano i polimeri fotosensibili

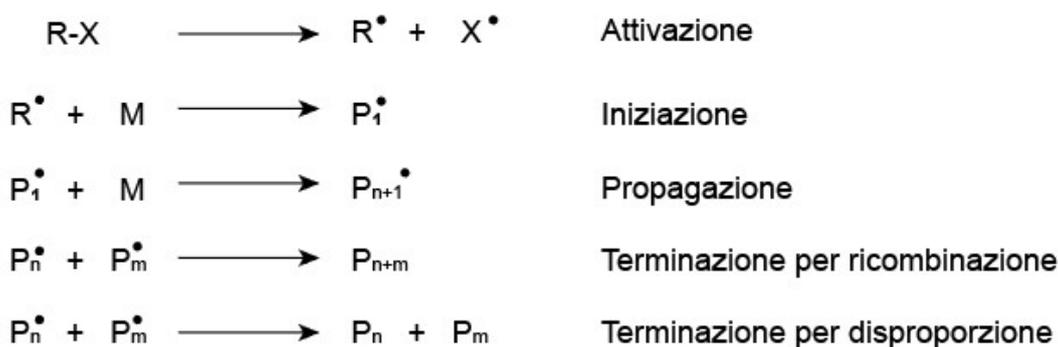
Differenti tipi di polimeri possono essere sinterizzati con l'uso di una precisa radiazione luminosa, la quale produce un processo chimico che porta alla polimerizzazione delle catene. Questa tecnica viene denominata fotopolimerizzazione. Comunemente, con il termine polimerizzazione ci si riferisce a tutte quelle reazioni fra i monomeri che portano alla formazione di una o più catene polimeriche e, conseguentemente, con il termine fotopolimerizzazione ci si riferisce alla sintesi dei polimeri attraverso la reazione fra le catene che viene iniziata dall'assorbimento di una radiazione luminosa dal sistema polimerizzante. La radiazione che viene utilizzata fornisce unicamente l'energetica iniziale per l'avvio della reazione e non interferisce con gli stadi di propagazione e di terminazione del processo.

Sia le polimerizzazioni radicaliche che ioniche possono essere fotoiniziate grazie all'utilizzo di appropriati iniziatori. I fotoiniziatori sono composti organici o inorganici che risultano termicamente stabili e sono capaci di assorbire in gran quantità la luce con una lunghezza d'onda relativa all'UV e o al visibile. Il ruolo del fotoiniziatore è di convertire l'energia della luce incidente in energia chimica nella forma dei reagenti intermediari (radicale o stato eccitato).^[24] Il fotoiniziatore deve esibire una elevata assorbanza della lunghezza d'onda della radiazione che lo colpisce, per poter subire una rapida fotolisi e conseguentemente generare la specie iniziante, in modo tale da avere una elevata efficienza quantica (misura della efficienza di conversione o utilizzazione della luce od altra energia).^[28]

Nel settore industriale, i fotoiniziatori tipicamente utilizzati sono attivati da una radiazione UV con lunghezza d'onda risiedente nell'intervallo fra i 300 e i 400 nm. Il controllo dei reagenti sensibili agli UV è facile e non richiede speciali precauzioni se non quella di essere immagazzinati in luoghi protetti da fonti luminose e lontano da fonti di calore. La fotopolimerizzazione può essere effettuata sia a temperatura ambiente sia a temperature minori. Inoltre, le formulazioni possono essere usate anche prive di solventi.

L'iniziazione del processo (la fotoiniziazione) è l'unico processo che necessita della radiazione UV per potersi sviluppare; processi come la propagazione, il trasferimento di catena o la terminazione sono invece reazioni termiche, che non sono affette dalla radiazione. Il sistema di polimerizzazione della macromolecola è descritto nel seguente schema (Figura 1):

Reazioni radicaliche



Reazioni radicaliche secondarie

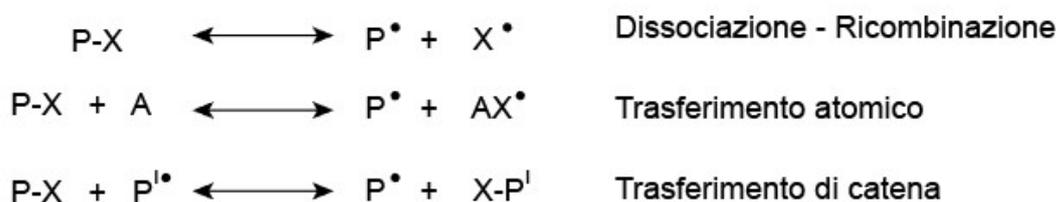


Figura 1 - Schema della reazione del fotoiniziatore a seguito di un assorbimento di radiazione UV sul fotoiniziatore R-X. La formazione di specie reattive quali i radicali R^\bullet e X^\bullet possono indurre nuove reazioni sui monomeri M, provocando la polimerizzazione e la reticolazione polimerica tramite la propagazione e il trasferimento di catena fra le catene polimeriche P. Infine, l'incontro di due catene radicaliche P^\bullet può portare alla terminazione della reazione. Sussistono inoltre reazioni radicaliche secondarie.

La fotopolimerizzazione viene applicata in differenti processi di polimerizzazione, quale quella radicalica, quella cationica e anionica, quella tramite sol-gel e quella per policondensazione controllata.

Viene preso in analisi la sintesi delle macromolecole attraverso il processo radicalico, in quanto tipico dei polimeri acrilati. Il processo radicalico ^[29] avviene in seguito alla nascita

di un radicale libero che è in grado di interagire con i monomeri o con le catene già formate presenti nella formulazione, andando a legarsi allo stesso monomero (o catena) formando un macroradicalo, che a sua volta, procederà a legarsi con un altro monomero (o catena), provocando l'aumento del peso molecolare della macromolecola.

La reazione di propagazione è innescata dall'interazione dell'iniziatore con la radiazione luminosa, il quale reagirà trasformandosi in un radicale.

Alla creazione dei primi radicali segue lo stadio di propagazione, nel quale si ha l'allungamento lineare delle catene polimeriche tramite addizione radicalica dei monomeri. Tale fase prosegue sino a quando non si avranno catene sufficientemente lunghe da instaurare delle ramificazioni dovute all'interazione fra le differenti catene o dei trasferimenti di catena (le catene polimeriche macroradicaliche reagiscono con un secondo monomero, dove il monomero RH donerà un proprio idrogeno alla catena trasformandosi in un radicale R- e la catena polimerica terminerà la sua propagazione).

La polimerizzazione può terminare per tre differenti cause: ricombinazione, disproporzione e occlusione delle catene. La ricombinazione avviene quando due catene polimeriche radicaliche si congiungono per formare una singola macrocatena polimerica, aumentandone peso molecolare. La disproporzione avviene quando le due catene radicaliche non si congiungono ma reagiscono, attraverso un trasferimento di idrogeno da una catena alla seconda, formando così due catene polimeriche distinte. L'occlusione avviene quando un radicale libero viene utilizzato come terminatore della catena, andando a estinguere la propagazione radicalica.

Due tipi di composti sono utilizzati come fotoiniziatori per la polimerizzazione, differendo nel loro modo di azione nel generare i radicali liberi reattivi.

Gli iniziatori del tipo I subiscono una scissione del legame in modo molto rapido dopo l'assorbimento di un fotone dalla radiazione incidente. Gli iniziatori del tipo II, formano degli stati eccitati (stati di tripletto) che sono capaci di resistere per un certo periodo di tempo, in modo tale da poter generare una seconda reazione, come per esempio il trasferimento di idrogeno, che porta alla creazione di un radicale. ^[30]

Tipicamente i fotoiniziatori del I tipo contengono gruppi carbonili aromatici, che funzionano da cromofori. La formazione di radicali avviene a causa dall'assorbimento della radiazione luminosa da parte dei cromofori, che dona sufficiente energia per la rottura del legame C-C adiacente al gruppo aromatico. La scissione del legame risulta

essere maggiormente favorita rispetto allo stato di eccitazione di singoletto o tripletto, favorendo quindi la formazione di una coppia di radicali piuttosto di uno stato eccitato della molecola.

Gli iniziatori del tipo II contengono, similmente agli iniziatori del tipo I, dei gruppi cromofori carbonili aromatici, con la necessità di co-iniziatori per portarsi allo stato eccitato radicalico. Dopo aver assorbito un fotone, lo stato di eccitazione a tripletto è favorito rispetto alla scissione del legame C-C, dovuto al fatto che l'energia di tripletto risulta essere minore rispetto all'energia necessaria per la rottura del legame. La specie di tripletto può tuttavia reagire con un adeguato co-iniziatore (tipicamente un alcool o una ammina), andando ad estrarre un idrogeno per portarsi ad uno stato a minore energia, generando così un radicale sul co-iniziatore.

Entrambi gli iniziatori del tipo I e II possono essere facilmente incorporati all'interno delle soluzioni polimeriche attraverso una adeguata miscelazione.

1.2.1 Accenni alla cinetica di reazione della fotopolimerizzazione

La modellazione del processo di fotopolimerizzazione di una resina SL acrilica è piuttosto complessa, data la presenza di innumerevoli fattori chimici e fisici che risultano essere fondamentali in questo tipo di processo. In letteratura vengono descritti alcuni modelli^[30] con cui è possibile valutare alcuni parametri come la velocità di reazione della fotopolimerizzazione che è funzione dalla concentrazione di fotoiniziatori [I] e di monomeri [M].

La velocità di polimerizzazione di una catena polimerica generica è controllata dalla velocità con la quale i monomeri vengono ad essere consumati, ed è descritta dalla Equazione 1:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{0,5}} [M] \left(\frac{R_i}{2}\right)^{0,5} \quad \text{Equazione 1}$$

Dove R_i è la velocità con la quale reagiscono gli iniziatori, k_p e k_t sono, rispettivamente, i coefficienti delle velocità degli stadi di propagazione e terminazione. Nel caso la reazione

sia una fotopolimerizzazione, la velocità del processo di fotopolimerizzazione risulta essere dalla Equazione 2:

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{0,5}} [M] (\phi I_0 (1 - e^{\epsilon[I]b}))^{0,5} \quad \text{Equazione 2}$$

Dove ϕ è il rendimento quantico dello stadio di inizio, I_0 è l'intensità della luce incidente, ϵ è il coefficiente di estinzione e b è lo spessore dello strato di resina che si vuole polimerizzare. Queste equazioni sono valide nel caso semplificato di uno stato stazionario.

Dallo studio emerge che la velocità di polimerizzazione non è solamente proporzionale alla concentrazione di monomeri, ma anche alla radice quadrata della concentrazione di iniziatori (Equazione 3).

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \propto [M](k[I])^{0,5} \quad \text{Equazione 3}$$

È possibile dimostrare che il peso molecolare medio del polimero è il rapporto fra la velocità di propagazione e la velocità di iniziazione. Il peso medio del polimero da una indicazione della cinetica media di formazione della lunghezza delle catene, v_0 , secondo l'Equazione 4:

$$v_0 = \frac{R_p}{R_i} \propto \frac{[M]}{[I]^{0,5}} \quad \text{Equazione 4}$$

Le equazioni 3 e 4 hanno importanti conseguenze sul processo stereolitografico. Più alta è la velocità di polimerizzazione R_p , più velocemente i componenti saranno costruiti. Siccome le resine SL sono composte da monomeri o oligomeri, si presuppone come parametro costante la loro concentrazione. Si evince quindi che l'unico metodo per controllare sia la velocità di polimerizzazione sia la cinetica di formazione delle catene è attraverso la concentrazione di fotoiniziatori. ^[31]

1.3 Proprietà elettriche dei materiali

Le proprietà elettriche di un materiale, in generale, sono caratterizzate dalla risposta dovuta all'applicazione di un campo elettrico. Ci sono differenze significative tra la risposta di un polimero e quella di un metallo, dove, nel secondo caso, il campo elettrico causa un trasporto di corrente elettrica associato al movimento libero degli elettroni, mentre, nei polimeri, si può avere una risposta in funzione della struttura chimica del polimero stesso.

Per le proprietà di conducibilità elettrica, i materiali vengono classificati in tre categorie: i materiali isolanti, i materiali semi-conduttivi e i materiali conduttivi. Questa classificazione deriva dalla struttura a bande che il materiale possiede.^[32] La struttura a bande della materia è descritta dalla fisica dello stato solido e rappresenta la forma di energie che ad un elettrone di un certo materiale è "consentito" o "proibito" possedere.

La struttura a bande di un solido (Figura 2) è conseguenza diretta del teorema di Bloch: i livelli energetici in cui si possono trovare gli elettroni in un solido sono caratterizzati da due numeri quantici principali (numeri che permettono di quantificare le proprietà di una particella e di descrivere la struttura elettronica di un atomo) n e k . Il valore intero e discreto di n è funzione della sola distanza fra l'elettrone ed il nucleo dell'atomo a cui appartiene l'elettrone. Il parametro k invece può assumere un qualsiasi valore all'interno della prima zona di Brillouin (cella primitiva che gode di tutte le proprietà di simmetria della struttura cristallina del reticolo reciproco) in funzione della struttura cristallina del solido in considerazione. Nella prima zona di Brillouin, fissato n , gli elettroni possono trovarsi in un continuo di energie consentite, ma limitati in un intervallo definito dal valore di k . Questo intervallo di valori di energie consentite determina una banda di energia. Andando a variare n , si varia l'intervallo di energie consentite passando ad una banda differente. Due bande consecutive possono essere di carattere degenerare quando sono completamente sovrapposte l'una con l'altra (per esempio, nel caso dei sistemi metallici) o possono essere non degeneri quando gli intervalli energetici sono separati o con alcuni intervalli parzialmente sovrapposti (esempio di materiali isolanti, come per esempio polimeri dielettrici). L'intervallo energetico presente fra due bande non degenerare completamente separate è detto "intervallo proibito", caratterizzando la banda proibita.

[33, 34]

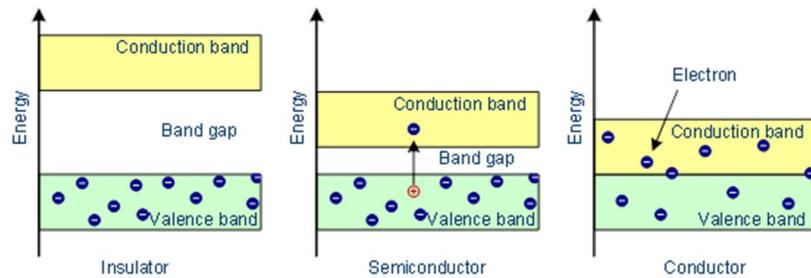


Figura 2 – Livelli energetici di un isolante, di un semiconduttore e di un conduttore. La banda proibita (*band gap*) rappresenta l'energia necessaria per far sì che sia permessa la conduzione elettrica

Alla temperatura di 0 K, la materia si trova al minimo stato energetico possibile e, all'aumentare della temperatura, è possibile notare il movimento di alcuni elettroni eccitati tra le bande energetiche. Se il numero di elettroni è tale da riuscire ad andare a riempire parzialmente la banda di conduzione, la conduzione elettrica del solido diviene possibile. Per poter passare da una banda ad uno stato energetico minore ad una banda ad uno stato energetico superiore, un elettrone deve avere immagazzinato una certa quantità di energia che gli permetta di superare il salto energetico fra le due bande. Quando il salto energetico risulta essere maggiore di qualche elettron volt (2.8 eV), il materiale, anche all'aumentare della temperatura, rimane isolante.

Nel caso in cui in un solido le bande di conduzione e di valenza sono compenetranti l'una con l'altra, ovvero la banda proibita non è presente, gli elettroni liberi hanno la possibilità di spostarsi da un livello energetico ad energia minore ad uno ad energia infinitesimamente più alto. Questa caratteristica offre una mobilità elevata degli elettroni che rendono il sistema ad essere considerato come un buon conduttore elettrico. Un solido avente queste caratteristiche è un solido che mostra dunque un comportamento metallico. ^[35]

La conducibilità elettrica è una grandezza fisica che si indica con il simbolo σ ($S \cdot m^{-1}$), e rappresenta l'inverso della resistività ρ , espresso nel SI con il simbolo (Ω^{-1}) o è anche conosciuta come Siemens (S), sull'unità di lunghezza in metri (m). Questo parametro indica quindi l'abilità dei materiali di essere attraversati dalla corrente elettrica. Per convenzione, la conducibilità elettrica viene espressa in $S \cdot cm^{-1}$

I materiali che mostrano valori inferiori allo $10^{-8} S \cdot m^{-1}$ sono considerati isolanti, materiali con conducibilità compresa tra $10^{-8} S \cdot m^{-1}$ e $10^3 S \cdot m^{-1}$ sono semiconduttori e quelli con conducibilità superiore a $10^3 S \cdot m^{-1}$ sono conduttori. Le misure della resistenza (R)

vengono spesso effettuate sul campione con una prova a due o a quattro punti. Con questa tecnica si applica una corrente costante a due elettrodi sulla superficie del materiale e se ne misura la variazione di tensione.

La risposta di un qualsiasi materiale ad una differenza di potenziale può essere separata in due parti: la risposta dielettrica e la risposta conduttiva.

Le proprietà dielettriche sono caratterizzate dalla permittività, grandezza fisica che descrive il comportamento di un materiale dielettrico in presenza di un campo elettrico, quantificando la tendenza del materiale a contrastare l'intensità del campo elettrico presente al suo interno, in funzione della frequenza del campo elettrico applicato. Il valore della permittività può essere espresso come un numero complesso, che permette di descrivere la proporzionalità e lo sfasamento fra la polarizzazione nel dielettrico e il campo esterno forzante. La parte reale della costante dielettrica, che tende a contrastare l'intensità del campo elettrico presente all'interno del materiale, rappresenta l'effetto di polarizzazione. La parte immaginaria rappresenta invece le perdite dielettriche relazionate ai fenomeni di rilassamento.

La risposta conduttiva rappresenta la capacità del materiale di permettere la conduzione elettrica, ovvero alla capacità del materiale di produrre un eccitamento degli elettroni ed un loro flusso al passaggio del campo elettrico.

Nel caso dei dielettrici inorganici, la parte conduttiva può essere omessa, in quanto molto piccola. Nel caso dei polimeri conduttivi, invece, si ha la simultanea presenza di entrambe le risposte, dovuto alla presenza di cariche portatrici libere e alla presenza di dipoli polarizzati, ed è necessario quindi considerare entrambe le componenti nell'analisi della conducibilità elettrica.^[36]

1.4 I polimeri dielettrici

Tradizionalmente, i materiali dielettrici sono materiali inorganici, come, ad esempio, i ceramici (allumina, silice, etc.) ma vengono ad essere utilizzati anche materiali organici come, ad esempio, i polimeri.

Il motivo dell'utilizzo dei polimeri come dielettrici è dovuto, oltre alla bassa costante dielettrica, alla facile formatura e realizzazione, alla elevata flessibilità di utilizzo e alla migliore resistenza chimica rispetto ai materiali inorganici. Tuttavia, i polimeri non

resistono alle elevate temperature come i componenti ceramici e possono andare incontro a degradazione.

Quantitativamente, la costante dielettrica di un materiale polimerico, quando attraversato da un campo elettrico, può essere definita attraverso l'equazione di Clausius-Mossotti (Equazione 5):

$$P = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_a \alpha}{3\epsilon_0} \quad \text{Equazione 5}$$

dove P è la polarizzabilità molare, ϵ_r è la permittività relativa (o costante dielettrica relativa), ϵ_0 è la permittività nel vuoto (o costante dielettrica nel vuoto), M è il peso molecolare di una unità ripetitiva, ρ è la densità, α è la polarizzabilità, N_a è il numero di Avogadro. L'equazione mostra che la costante dielettrica è dipendente sia dalla polarizzabilità, ovvero la formazione di dipoli elettrici, costituiti dalla carica elettrica posseduta dagli atomi e dalle molecole di cui esso è composto, per effetto dell'applicazione di un campo elettrico ^[37], sia dal volume libero del polimero.

Il volume libero, ossia il volume che non è occupato dalle catene polimeriche, è un fattore determinante per definire la costante dielettrica: maggiore è il volume libero presente, minore sarà la costante dielettrica e più isolerà il materiale. Per aumentare il volume libero del polimero, vengono aggiunti gruppi pendenti ed ingombranti in quanto portano ad avere un maggiore ingombro sterico lungo le catene che ne impedisce l'impaccamento in strutture più ordinate, compatte e dense. ^[38]

La permittività relativa ϵ_r può essere espressa nella sua forma complessa (Equazione 6):

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad \text{Equazione 6}$$

La parte reale, ϵ' , rappresenta la componente in fase, come energia immagazzinata nel mezzo che viene dispersa, mentre la parte immaginaria $j\epsilon''$ rappresenta la componente fuori fase come assorbimento di energia del mezzo nel visibile, nell'infrarosso e nelle microonde. Il rapporto fra la componente fuori fase e quella in fase (Equazione 7) rappresenta la perdita dielettrica, ed è quantificata come $\tan \delta$, dove δ rappresenta lo sfasamento fra le due componenti.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Equazione 7}$$

Le perdite dielettriche sono dovute all'incapacità del processo di polarizzazione in una molecola di seguire la velocità di variazione dell'oscillazione del campo elettrico applicato. Questo è dovuto al tempo di rilassamento τ del polimero, ovvero il tempo necessario a due dipoli di tornare alla loro orientazione iniziale, che non risulta essere immediato. Se il tempo di rilassamento è minore della frequenza del campo elettrico, non si avranno perdite dielettriche mentre, se il campo elettrico oscilla ad una frequenza minore del tempo di rilassamento, la polarizzazione non riesce a seguire l'oscillazione, portando ad un assorbimento di energia e una sua successiva dissipazione come calore.

Il tempo di rilassamento è in funzione del grado di reticolazione del polimero. Durante il processo di reticolazione, le catene diventano legate le une con le altre attraverso dei legami covalenti, aumentando la rigidità totale del polimero. L'aumento di rigidità porta ad un aumento del tempo necessario ai dipoli per tornare alla loro posizione iniziale, aumentando così il tempo di rilassamento.

1.5 I polimeri conduttivi

I polimeri conduttivi, come suggerisce il nome, sono una classe di materiali di natura plastica in grado di condurre elettricamente. La caratteristica che rende questi materiali così innovativi e funzionali è la capacità unica di combinare le proprietà più apprezzate delle plastiche con quelle dei conduttori: offrono versatilità chimica, buona processabilità, flessibilità, basso costo di produzione, unite a proprietà elettriche e ottiche tipiche dei semiconduttori. Per questo motivo trovano applicazioni tecnologiche e innovative in svariati campi: dall'elettronica (diodi, supercapacitori, elettrodi, batterie, LED organici, celle solari, display elettrocromici etc.) ad applicazioni biomediche (biosensori, drug deliver, ingegneria tissutale, bioattuatori etc.).^[39]

La produzione industriale e l'effettivo utilizzo di questi materiali non sono stati immediati a causa di alcune carenze e limitazioni che i polimeri conduttivi portano intrinsecamente con loro, quale la precaria stabilità termica e ambientale in quanto l'acqua e l'umidità dell'aria limitano le caratteristiche fisiche ed elettrochimiche dei dispositivi. Inoltre, il processo di sintetizzazione per molti polimeri risulta essere particolarmente complesso e critico e di conseguenza non è facile ottenere le proprietà elettriche e fisiche desiderate.

Parlando di polimeri conduttori si può erroneamente intendere che si tratti di materiali compositi di matrice plastica (isolante) caricata, anche notevolmente, di polveri di

elementi o composti inorganici conduttori quali rame, argento, nerofumo, nanotubi di carbonio etc. Questa classe di polimeri è detta ECP (Polimeri Estrinsecamente Conduttori). Parallelamente esiste un'altra categoria detta ICP (Polimeri Intrinsecamente Conduttori), di “recente” scoperta e in continuo studio. Alcuni esempi di ICP sono il poliacetilene, la polianilina, polipirrolo, politiofene e tutti i loro derivati.

1.5.1 Polimeri estrinsecamente conduttivi

Al fine di ottenere proprietà elettriche in un polimero dielettrico, possono essere disperse all'interno della matrice polimerica particelle conduttive (dette cariche o filler). Questi materiali compositi consistono in una matrice polimerica isolante e una carica conduttrice e presentano, in funzione della percentuale di carica contenuta ed al livello di dispersione della carica stessa, un andamento sigmoidale rispetto alla conducibilità elettrica, come mostrato in Figura 3.

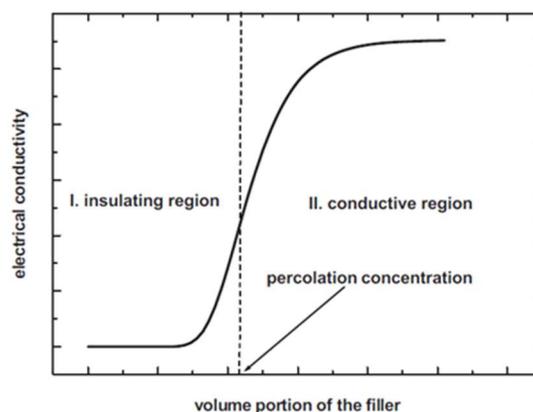


Figura 3 – Conducibilità elettrica di un composito in funzione della quantità in volume di filler inserito nella matrice. Il raggiungimento della concentrazione di percolazione permette la conducibilità elettrica del composito.

L'effetto della percolazione si osserva in funzione della conducibilità e della percentuale di carica contenuta e si manifesta con un aumento di diversi ordini di grandezza in un intervallo di concentrazione limitato, detto limite di percolazione. In generale, l'effetto della percolazione è spiegato come la formazione di un percorso conduttivo continuo

formato dalle cariche all'interno della matrice, che vengono ad essere a stretto contatto l'una con l'altra. Oltre all'aumento della conducibilità elettrica, si ha un forte incremento anche di altre proprietà, come la conducibilità termica, la viscoelasticità e alcune proprietà meccaniche. ^[40, 41, 42]

Differenti possono essere le cariche utilizzate all'interno della matrice polimerica, le quali possono essere particelle metalliche, come, ad esempio, particelle di ferro, rame, alluminio, nichel, argento, oro o palladio, in forma sferica o di fibrille. Possono essere utilizzate anche fibre o particelle inorganiche, se opportunamente trattate superficialmente con rivestimenti metallici. Altre possibilità sono date dal carbonio, in forma di nero fumo, grafite, grafene o nanotubi di carbonio opportunamente funzionalizzati. ^[43]

In tutti i casi elencati precedentemente, il composito finale polimero-carica porta alla formazione di un materiale con proprietà meccaniche e strutturali ben differenti da quelle iniziali del materiale polimerico. L'incremento delle proprietà elettriche di un ECP può essere ottenuto anche attraverso l'utilizzo di un ICP come carica conduttiva. Il composito derivante risulta così essere costituito da due fasi polimeriche, le quali non variano sensibilmente il comportamento meccanico tipico dei materiali polimerici.

Ovviamente, in tutti i casi, la dispersione e la distribuzione della carica all'interno della matrice deve essere la più omogenea possibile, in modo da garantire il raggiungimento della percolazione del materiale. Nel caso dell'utilizzo degli ICP all'interno della matrice, il parametro di solubilità risulta essere il fattore controllante per la buona riuscita della dispersione del polimero conduttivo all'interno del polimero dielettrico, caratterizzando altamente le proprietà finali del composito. Ovviamente, la conducibilità finale dipenderà non solo dalle caratteristiche di dispersione e distribuzione del *filler*, ma anche dalla sua morfologia e dal tipo di polimero utilizzato (che ne influenzano le proprietà meccaniche, ottiche, termiche, ecologiche, barriera, ecc.).

1.5.2 Polimeri intrinsecamente conduttivi

Nel caso dei polimeri intrinsecamente conduttivi, per ottenere la proprietà di conducibilità elettrica, la struttura del polimero deve essere costituita da molecole con legami coniugati. La coniugazione dei legami rappresenta l'alternanza di legami singoli e doppi fra gli atomi

di carbonio lungo la catena polimerica, la quale rappresenta il fattore fondamentale per la conduzione elettrica del polimero.

L'atomo di carbonio ha quattro orbitali di valenza e può presentare differenti ibridizzazioni; nel caso in cui sia presente un legame coniugato, il carbonio è ibridizzato nella forma sp^2 . In questa forma, tre dei quattro orbitali sono disposti in un piano, formando un angolo di 120° creando forti legami di tipo σ , mentre il quarto orbitale p forma con gli altri atomi di carbonio un secondo tipo di legame, più debole, di tipo π , perpendicolare al piano (Figura 4). Siccome gli orbitali π di tutti gli atomi adiacenti si sovrappongono, ne risulta un orbitale esteso a tutta la catena, facendo sì che gli elettroni risultino delocalizzati su tutta la macromolecola. Questa proprietà è essenziale per la conducibilità elettrica.

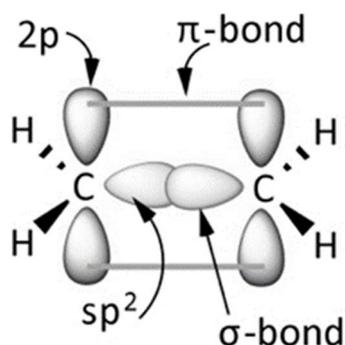


Figura 4 – Configurazione elettronica di un doppio legame. Il legame semplice σ è planare fra i due atomi di C, mentre il legame doppio π risulta essere perpendicolare al piano degli atomi di C.

L'alternanza di legami singoli e doppi (Figura 5) diminuisce efficientemente la banda proibita presente fra la banda di valenza e quella di conduzione, sino ad un livello di circa 1,5 eV, facendo sì che i polimeri coniugati possano essere comparati ai semiconduttori. Benché la conducibilità elettrica sia più alta rispetto ai polimeri saturi, risulta più bassa di alcuni ordini di grandezza rispetto a quella dei semiconduttori. Difatti, preso per esempio la più semplice struttura polimerica intrinsecamente conduttiva, rappresentata dal poliacetilene, i valori di conducibilità riscontrati sono dell'ordine di $10^{-5} - 10^{-4}$ S/cm. ^[44] Risulta essere quindi necessario l'uso del drogaggio, metodo efficace per permettere ai polimeri della classe ICP di ottenere caratteristiche di conducibilità elettrica simili a quelle dei semiconduttori.

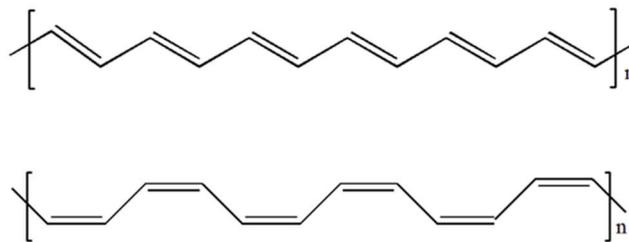


Figura 5 -Struttura del poliacetilene nella forma cis e trans. La struttura a legame alternati permette la conducibilità elettrica del polimero.

Nei materiali polimerici, la carica elettrica viene immagazzinata lungo la catena polimerica attraverso due differenti metodi: si può utilizzare un processo ossidativo, che permette di ossidare la catena polimerica, mentre si ha la riduzione dell'agente drogante, in modo tale da diminuire il numero di elettroni presenti sulla catena, oppure si può utilizzare un processo riduttivo, con riduzione della catena, nella quale si ha un aumento della carica negativa. La carica viene così ad essere delocalizzata sulla catena principale, creando una distorsione locale, la quale costa dell'energia, diminuendo l'energia di ionizzazione ed aumentando l'affinità elettronica, in modo tale che sia possibile la creazione di nuove cariche. Il criterio principale è quello di poter ossidare o ridurre il polimero senza diminuirne la sua stabilità chimica, in modo tale che, quando sottoposto ad una differenza di potenziale, preferisca la conduzione ad un qualche tipo di reazione secondaria sulla catena.

Il metodo del dopaggio è utilizzato per incrementare la conducibilità elettrica del polimero, in quanto i soli polimeri coniugati non presentano elevate caratteristiche conduttive, come i semiconduttori o i metalli ad esempio, dovuto alla presenza del legame covalente con un gap energetico fra le bande di valenza elevato. Tale metodo permette agli elettroni di fluire lungo le catene grazie alla formazione di bande intermedie fra quelle di conduzione e di valenza. Gli elettroni vengono infatti debolmente legati ai loro atomi, e sono in grado di saltare da una catena polimerica ad all'altra, generando una corrente elettrica quando sottoposti ad una differenza di potenziale.

Durante il processo di dopaggio, un polimero organico, che come isolante o semiconduttore ha una conducibilità elettrica tipica nel range di 10^{-10} - 10^{-5} S·cm⁻¹, viene convertito in un polimero con caratteristiche conduttive con range di conducibilità di 1 - 10^4 S·cm⁻¹.

Il processo di addizione del materiale drogante, in genere sotto il 10% in volume, avviene in modo non stechiometrico, in rapporto fra polimero e dopante fra i 5:1 e i 15:1. Questo

comporta un significativo cambiamento delle proprietà elettroniche, elettriche, magnetiche, ottiche e strutturali. Il drogaggio è in genere un processo reversibile, ed è possibile riprodurre lo stesso polimero di partenza, con piccole variazioni senza degradazione della catena polimerica. Il processo di doping è effettuato tramite via chimica o tramite via elettrochimica.^[45] Per stabilizzare la carica sulla catena, durante il processo, si utilizza un contro ione.

Tutti i polimeri conduttivi (e gran parte dei loro derivati) sono drogati attraverso una reazione di ossidoriduzione attraverso un drogaggio di tipo p o n. Esistono anche altri metodi di drogaggio, al di fuori di quello chimico od elettrochimico su base red-ox, quali il processo del *photo-doping* e del *charge-injection doping*.

Durante la reazione red-ox di una catena polimerica, nel caso in cui un elettrone venga rimosso dal sistema attraverso l'inserimento di un agente dopante ossidante, come, per esempio, Br_2 , I_2 , AsF_5 , H_2SO_4 , roduce un radicale libero con una carica positiva (radical catione).^[46]

Così facendo, viene a generarsi una distorsione spaziale nell'intorno dell'area dove avviene la reazione, dovuta alla maggiore quantità di energia che rimane sulla porzione della catena. La distorsione del reticolo cristallino circonda e localizza la carica elettrica e, insieme alla combinazione del radical catione generatosi, viene a formarsi una struttura denominata polarone (ione radicale associato ad una distorsione reticolare, Figura 6).

La presenza di un polarone permette la conducibilità elettrica, in quanto crea un nuovo stato elettronico localizzato nella banda proibita, con un'energia minore rispetto a quella di conduzione, ma maggiore di quella di valenza.

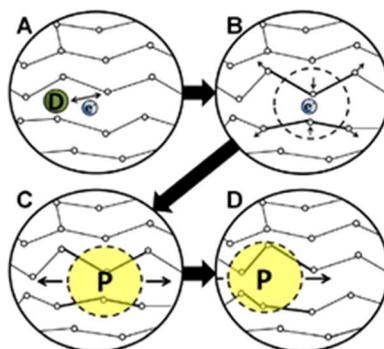


Figura 6 – Schematizzazione del processo di dopaggio all'interno di un polimero. D rappresenta il donatore, che cede un elettrone alle catene polimeriche, permettendo la creazione di un polarone. Il polarone, sottoposto a differenza di potenziale, si muove lungo le catene, permettendo la conduzione elettrica.

Con successive ossidazioni, il radical catione del polarone viene ad essere rimosso, creando un nuovo difetto energetico, detto bipolarone. Con questo meccanismo è possibile creare un doppio polarone che costa meno energia che la creazione di due polaroni differenti. Ad alte concentrazioni di drogaggio, è possibile che i polaroni siano rimpiazzati da soli bipolaroni. Una seconda entità è il solitone, il quale rappresenta un tipo di stato fondamentale originato dall'ossidazione o dalla riduzione, dove gli elettroni corrispondenti sono mediamente liberi di muoversi lungo la catena polimerica. Nella struttura a bande il solitone si manifesta con la comparsa di livelli energetici localizzati nella banda proibita, favorendo la conduzione elettrica.

In Figura 7 è schematicamente spiegato il fenomeno. Applicando una tensione ai capi del polimero si permette lo spostamento di carica. ^[47]

Nel caso di elevati drogaggi, è possibile creare una banda continua interposta fra quella di valenza e quella di conduzione creata dall'unione delle energie dei polaroni, bipolaroni, tripolaroni, ecc. con caratteristiche simile a quelle che si trovano nelle sovrapposizioni delle bande di energia dei metalli.

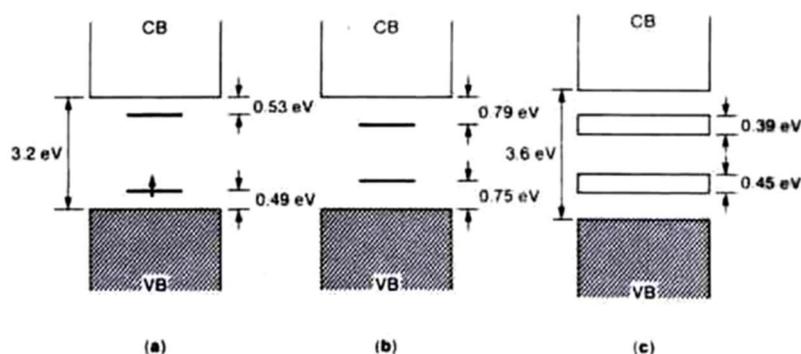


Figura 7 – Drogaggio di un materiale con la creazione di livelli intermedi alla banda di valenza e di conduzione, permettendo la conducibilità elettrica per materiali non conduttivi.

Solitoni e bipolaroni sono conosciuti come i principali meccanismi con cui la carica è trasportata all'interno del polimero, ma il meccanismo preciso non è perfettamente conosciuto. Il problema risiede nel tentativo di tracciare il percorso dei portatori di carica attraverso il polimero, in quanto le catene polimeriche sono costituite da un alto disordine molecolare in regioni amorfe, intervallate da regioni cristalline. È necessario valutare il trasporto lungo e attraverso le catene polimeriche e anche dei complessi legami stabiliti

fra le varie fasi presenti. Differenti test a differenti parametri, quali effetto dei dopanti, temperatura, frequenza della corrente, sono stati effettuati, per dimostrare i differenti meccanismi in cui si sviluppa la conducibilità. Il meccanismo principale è quello dove i trasportatori di carica si muovono attraverso siti localizzati o verso gli stati energetici dei polaroni, bipolaroni e solitoni. Alternativamente, è possibile che la carica si sposti attraverso effetto tunnel dove possibile. ^[48]

Purtroppo, esistono differenti problematiche relative all'uso dei polimeri intrinsecamente conduttivi. I polimeri conduttivi sono spesso insolubili ed infusibili, dovuto all'elevata rigidità della catena principale che presenta la coniugazione dei legami semplici e doppi. Attraverso la funzionalizzazione con appropriati sostituenti lungo la catena, è possibile aumentare la solubilità di alcuni di questi polimeri in solventi organici. Attualmente, per i polimeri dopati, la sostituzione con catene abbastanza flessibili lungo la catena principale non è uno dei migliori meccanismi per aumentarne la solubilità, in quanto risulta in un decremento delle proprietà elettriche guadagnate attraverso il processo del doping.

La principale spiegazione per questo fenomeno è dovuta al fatto che introducendo dei sostituenti sulla catena, la distorsione risultante dal dopaggio, per la formazione dei polaroni, bipolaroni, ecc., diminuisce di intensità, portando dunque ad una minore intensità dell'azione dopante, diminuendo di conseguenza la conducibilità elettrica. ^[49]

Un'alternativa è stata proposta nello studio Cao Y et al. ^[50], nel quale il polimero conduttivo diviene solubile grazie all'utilizzo di contro anioni in corrispondenza delle catene sostituite attraverso l'uso di un protone acido e di un acido.

Un altro problema per i polimeri conduttivi è la loro relativa instabilità sotto condizioni atmosferiche normali, implicando un bisogno di un miglior rivestimento o di una ricerca migliore al fine di trovare nuovi polimeri maggiormente stabili. Le proprietà elettrochimiche, meccaniche e ottiche possono essere gestite controllando la taglia e la mobilità del contro ione del dopante. Inoltre, le prestazioni del polimero coniugato sono altamente influenzate dalla natura del dopante e dal suo livello di distribuzione nel polimero.

Infine, una grande problematica è dovuta alla perdita del grado di conducibilità dei polimeri nel tempo. Dopo un certo periodo di tempo nel quali i polimeri conduttivi vengono esposti all'aria, la conducibilità raggiunge un massimo di intensità, per poi diminuire. Questo decrescimento di conducibilità è accompagnato ad un aumento della presenza di ossigeno lungo la catena polimerica. La maggiore presenza di ossigeno e la perdita di conducibilità sono irreversibili, come è stato dimostrato portando i polimeri, dopo essere stati esposti all'aria, in un trattamento in vuoto.

La modifica della distribuzione energetica lungo gli atomi di carbonio della catena dopo un certo periodo di tempo può essere spiegata attraverso la formazione di legami covalenti tra l'ossigeno e gli atomi di carbonio. La formazione del legame covalente diminuisce la lunghezza della sequenza di alternazioni fra legame semplice e legame doppio della coniugazione tipica dei polimeri intrinsecamente conduttivi, interrompendo il percorso per il trasporto delle cariche elettriche.

La perdita di conducibilità è strettamente legata alla temperatura di utilizzo. Maggiore è la temperatura, minore sarà il tempo per il processo di ossidazione. ^[51]

1.7 Stampanti 3D stereolitografiche

La tecnica stereolitografica è una tecnica di *additive manufacturing*, la quale rappresenta quello che viene definito come “prototipazione rapida” ed è raffigurato comunemente attraverso lo stampaggio 3D. Attraverso la stereolitografia è possibile ottenere, rispetto ad altre tecnologie di *additive manufacturing*, elevate accuratezze dei componenti ed un elevato grado di finezza superficiale, con migliori proprietà meccaniche. ^[52]

Esistono differenti tipologie di macchine stereolitografiche (SLA), che possono essere raggruppate secondo il metodo di funzionamento. La macchina utilizzata in questo caso è una *vector scan*, nella quale un laser puntuale fotopolimerizza uno strato di resina posto su un supporto, con crescita del solido sulla parte superiore del supporto. Differenti tipi di radiazioni possono essere utilizzate per la fotopolimerizzazione dei polimeri, come ad esempio i raggi X, un fascio di elettroni, radiazione UV e in alcuni casi anche la radiazione visibile. ^[53] Nei sistemi maggiormente utilizzati, comunque, viene utilizzata la radiazione UV.

In Figura 8 la schematizzazione della macchina SLA usata per fotopolimerizzazione delle resine utilizzate.

La stereolitografia crea componenti solidi attraverso la solidificazione selettiva di una resina liquida fotoreticolabile attraverso l'uso di un laser. Come in molti processi di *additive manufacturing*, il componente finale è creato attraverso la realizzazione di sottili “fette” (*layer* o *slice*) poste l'una sull'altra, sino al compimento della forma finale.

La creazione di un singolo *layer* avviene attraverso la polimerizzazione da parte del laser della resina fotoreticolabile presente all'interno del contenitore, che viene portata sopra ad una piattaforma forata (per evitare di avere una eccessiva quantità di resina residua).

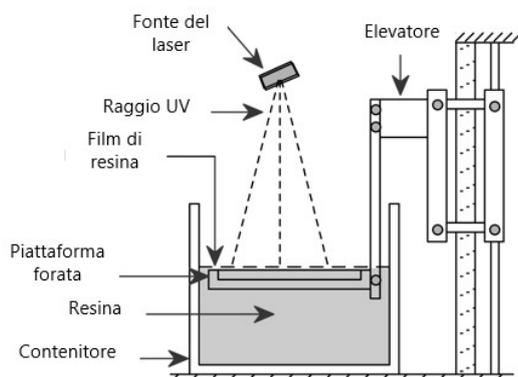


Figura 8 – Schematizzazione degli elementi di una stampante stereolitografica 3D.

Attraverso degli appositi programmi, è possibile definire il percorso del laser, la sua potenza e la sua velocità. In questo modo, utilizzando disegni CAD, è possibile riprodurre sulla resina il disegno necessario. Ogni volta che un *layer* viene creato, la piattaforma verrà ricoperta nuovamente di resina, in modo tale che si formi uno spessore di liquido tale da permettere sia di ricoprire il *layer* precedentemente creato, sia di poter essere reticolato per la realizzazione di un nuovo strato sopra il precedente. Attraverso l'uso di un setto mobile (racla), è possibile livellare la quantità di liquido, in modo tale da non avere eccessi di resina.

La creazione di un singolo oggetto richiede un elevato numero di parametri e differenti passaggi (Figura 9), quali la preparazione adeguata del CAD nel formato STL compatibile per le macchine SL, la suddivisione in layer del CAD, la creazione dei supporti necessari per far sì che la struttura non ceda durante il processo, le impostazioni del laser, il metodo di scrittura del laser, ecc. Dopo la creazione dell'oggetto, questo dovrà essere staccato delicatamente dal supporto, pulito dall'eccesso di resina e subire successivamente una post reticolazione in un fornetto UV apposito.

I componenti di una macchina SL possono essere suddivisi in cinque blocchi principali: la piattaforma di costruzione dell'oggetto, il contenitore nel quale è presente la resina, il sistema per la ricopertura della piattaforma, il sistema ottico e laser e il sistema di controllo. Tipicamente, le procedure per ricoprire di resina la piattaforma e i *layer* creati sono gestite da un carrello elevatore (gestito da una vite senza fine), che si immerge all'interno della vaschetta, e dalla racla. Il passaggio della racla è critico, in quanto una errata configurazione porta allo scontro fra la paletta e la struttura polimerizzata, causando sia rotture o forme non desiderate e sia la rimozione dei layer appena formati, che non sono ancora perfettamente adesi ai *layer* sottostanti. Proprio per questo, la velocità del

movimento della racla e la sua altezza sono un parametro fondamentale per la buona riuscita della stampa di un'oggetto.

La piattaforma di costruzione dell'oggetto consiste in un piano perfettamente livellato che viene utilizzata come supporto per la creazione dei *layer*. La piattaforma è direttamente collegata al carrello elevatore ed è tipicamente forata per prevenire un accumulo eccessivo di resina.

Il contenitore nel quale viene inserita la resina è semplicemente un recipiente contenente la resina da fotopolimerizzare dalle dimensioni adeguate alla discesa della piattaforma. Il sistema ottico prevede una serie di lenti per poter concentrare adeguatamente il laser nella posizione desiderata, in modo puntuale. Il disegno del *layer* sarà gestito dal movimento del sistema ottico, e non dal movimento della piattaforma.

Il laser utilizzato è un laser avente una lunghezza d'onda di 405 nm, appartenente all'intervallo UV. La potenza del laser può variare, da 10 mW sino ad una potenza massima di 140 mW (da $200 \text{ mW}\cdot\text{mm}^{-1}$ sino a $2800 \text{ mW}\cdot\text{mm}^{-1}$)

Il sistema di controllo è suddiviso in due categorie. La prima, un sistema di controllo che segue la sequenza delle operazioni della macchina, in modo tale che i comandi necessari ai vari sistemi appartenente alla macchina SLA siano inviati correttamente (velocità e altezza racla, riposizionamento piattaforma, accensione e spegnimento laser, ecc.). La seconda è il controllo del raggio laser, come la grandezza dello spot sulla resina, la distanza focale, la velocità di scansione, ecc.

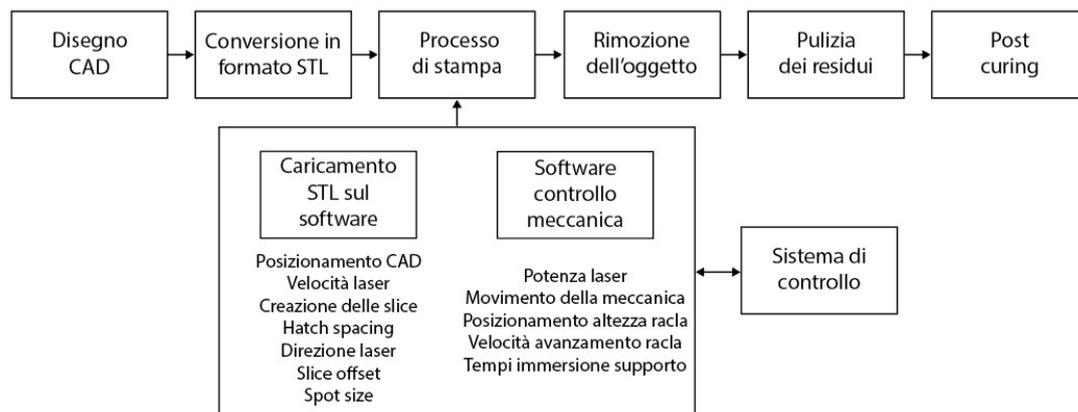


Figura 9 - Schema di processo per la realizzazione di un campione tramite stampa stereolitografica 3D

I vantaggi e gli svantaggi nell'utilizzo di questa tecnica per la realizzazione di componenti polimerici sono largamente dipendenti dal tipo di prodotto che si vuole realizzare in funzione del materiale usato. La tecnica stereolitografica 3D tramite radiazione UV è tutt'oggi largamente studiata, al fine di ottenere migliori risultati sia per quanto riguarda la risoluzione raggiungibile in funzione dei tempi di stampa, sia sulla scelta del materiale.

I principali vantaggi sono:

- La reticolazione può avvenire a temperatura ambiente
- I componenti necessari per la produzione della stampante stereolitografica sono facilmente ottenibili
- I solventi organici che sono utilizzati non risultano tossici e non dannosi per l'ambiente
- Il consumo di energia è minore rispetto ad altre tecniche

Mentre alcuni svantaggi sono:

- La fotopolimerizzazione non è possibile per tutti i fotopolimeri
- L'utilizzo di pigmenti coloranti può variare l'efficienza del processo

1.8 Effetto dello *shrinkage*

Problematica comune nella realizzazione di oggetti tramite la fotopolimerizzazione UV è l'effetto dovuto allo *shrinkage*, ovvero al restringimento del componente. Il restringimento è dovuto al fatto che parte del volume libero fra le catene polimeriche prima della reticolazione risulta diminuito una volta che il polimero è reticolato; infatti, prima della reticolazione, le catene sono caratterizzate da una distanza dettata dalle forze di Van der Waals mentre, dopo l'avvenuta reticolazione, nella quale si ha la creazione dei legami covalenti, le distanze risultano più corte rispetto alle precedenti. In questo modo, si ottiene un restringimento che può arrivare sino al 10% del volume libero totale.^[54]

L'effetto dello *shrinkage* produce una tensione residua all'interno del componente, la quale si può sviluppare in una deformazione (ad esempio torsione o flessione) o in rottura (creazione di piani di sfaldamento o cricche). La rilevanza dell'effetto dipende dalla composizione chimica, dalle caratteristiche di polimerizzazione e reticolazione della formulazione (tempo di esposizione al laser, velocità di polimerizzazione, ecc.) e dal processo di post-polimerizzazione (*post-curing*).^[55]

Per quanto riguarda la composizione chimica, i differenti gruppi funzionali presenti alle terminazioni delle catene per far avvenire la reticolazione, o i differenti monomeri formatori, possono produrre differenti tipi di polimerizzazione (addizione a stadi, addizione radicali, condensazione, ecc.). In base alla tipologia, si avrà un effetto di *shrinkage* più o meno marcato. Per esempio, durante la reticolazione delle catene acrilate e metacrilate si verifica un elevato restringimento, dovuto al meccanismo di crescita a catena, la quale causa la formazione di un elevato peso molecolare all'inizio del processo.^[56]

Rispetto alle caratteristiche di polimerizzazione e reticolazione, esistono differenti metodi per limitare lo *shrinkage*, basati principalmente sui tempi e sulle velocità di polimerizzazione, in modo tale da consentire il rilassamento del reticolo durante la sua formazione in funzione delle caratteristiche della potenza e della velocità del laser, della profondità di polimerizzazione e dell'*hatch spacing*.^[57, 58]

La potenza del laser risulta proporzionale al grado di polimerizzazione del componente: all'aumentare della potenza del laser, il grado di polimerizzazione aumenta. Ciò è dovuto al fatto che, utilizzando un laser ad alta potenza, la resina è esposta a radiazione UV a maggiori intensità, comportando una maggiore reticolazione. Infatti, l'aumento dell'intensità della radiazione favorisce l'incremento della velocità di iniziazione, ampliando la reticolazione iniziale. Bisogna inoltre considerare che il laser non è perfettamente stabile, ma subisce lievi fluttuazioni della potenza, determinando differenti esposizioni sulla resina liquida, influenzando il grado di polimerizzazione del componente.

La profondità di polimerizzazione risulta invece essere inversa rispetto al grado di polimerizzazione. Ciò è dovuto al fatto che l'uso di una bassa profondità comporta una diminuzione delle sovrapposizioni tra strati adiacenti e determina quindi una diminuzione della quantità di resina polimerizzata, diminuendo lo *shrinkage*. Similmente, l'*hatch spacing* determina le stesse caratteristiche. Ad elevati *hatch spacing*, si ha una maggiore quantità di resina non indurita dovuto alla minore interazione fra le parti già polimerizzate, diminuendo il grado di polimerizzazione.

La velocità di scansione influisce sul grado di polimerizzazione nel processo di fotopolimerizzazione. Quando si ha una maggiore velocità di scansione, l'energia di esposizione in un'area unitaria risulta inferiore, diminuendo di conseguenza il grado di polimerizzazione.

Infine, durante il processo di post-curing si viene a creare il maggiore stato di formazione di tensioni interne dovuto allo shrinkage. Lo scopo dei processi di post-curing è di polimerizzare completamente la resina non completamente reticolata trattenuta all'interno della struttura e di migliorarne significativamente le sue proprietà meccaniche. Tuttavia, in questo processo, la presenza dello shrinkage determina una elevata distorsione all'interno del componente, che in alcuni casi può condurre a rottura o formazione di cricche interne.

Il processo di post-curing viene effettuato irradiando l'intero componente da una fonte di radiazione UV all'interno di una apposita camera. In questo processo, a causa della elevata polimerizzazione che può avvenire all'interno dell'oggetto stampato, associato anche agli effetti di riscaldamento causati dall'esposizione UV, l'effetto dello shrinkage risulta inevitabile.

Per ottenere una minore influenza del restringimento a causa del post-curing, è possibile ottimizzare il processo adottando adeguate accortezze; soprattutto nei primi stadi iniziali del post-curing, è necessario intervallare l'esposizione UV all'assenza di radiazione, in modo tale da permettere il rilassamento graduale delle tensioni interne generate. È inoltre opportuno permettere un adeguato scambio termico della camera, per evitare sovrariscaldamenti del componente, evitando successivi stati tensionati dovuti a raffreddamenti non controllati.

In questo modo, è possibile evitare la creazione di cricche interne, che porterebbero alla diminuzione delle proprietà meccaniche del componente.

CAPITOLO 2

Materiali

La lista dei materiali utilizzati in questo lavoro è presente in Tabella 2.

Tabella 2 - elenco dei materiali utilizzati nel lavoro di tesi.

Nome	Abbreviazione	Formula Chimica	Produttore
2-Propanolo	-	C_3H_8O	Carlo Erba
Acetone	-	C_3H_6O	Sigma-Aldrich
Acido Solforico 96%	H_2SO_4	H_2SO_4	Carlo Erba
Acqua deionizzata	dH ₂ O	H_2O	-
Bi(2,4,6-trimetilbezoile)-fenilfosfine ossido	Irgacure® 819	-	BASF

Poli(3,4-etilendiossiofene)-polistirene solfonato	CLEVIOS® pH 1000	-	Heraeus
Dimetilformammide	DMF	C ₃ H ₇ NO	Sigma-Aldrich
Dimetilsolfossido	DMSO	(CH ₃) ₂ SO	Technic
Etanolo	-	C ₂ H ₆ O	Carlo Erba
FunToDo Standard Blend	-	-	FunToDo
Poli(etilene glicole) diacrilato	PEGDA 575	-	Sigma-Aldrich
Vernice acrilica a base Argento	-	-	RS
TritonX	Tx	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) ₁₀	Sigma-Aldrich

2.1 FunToDo Standard Blend

La resina FunToDo Standard Blend è una resina commerciale prodotta dall'azienda FunToDo. È una formulazione pensata appositamente per la stampa stereolitografica 3D, pronta all'uso.

La composizione specifica non è nota, ma dai datasheet si evince che è composta da monomeri acrilati e diacrilati e da un fotoiniziatore appartenente alla classe dei fosfati. Grazie alla presenza dei gruppi acrilati e al fotoiniziatore, è possibile giungere a reticolazione della resina se esposta a radiazione UV.

La radiazione assorbita dalla resina ricade nell'intervallo fra i 225 nm e i 415 nm di lunghezza d'onda, con una velocità di reticolazione di 0.5 s per una profondità di 0.02 mm, ideale per la stampante SLA utilizzata in questo lavoro.

Risulta avere una colorazione marrone, con poca trasparenza, la quale non permette la netta distinzione della dispersione del PEDOT al suo interno.

2.2 PEGDA 525

Il poli(etilene-glicole)-diacrilato (PEGDA) è un idrogel ampiamente utilizzato soprattutto nel settore biomedico. È formato da una catena polimerica (Figura 10) di poli(etilene-glicole) (PEG) con lunghezza variabile e con terminazione di gruppi acrilati da entrambi i lati, i quali permettono la reticolazione durante la stampa 3D.

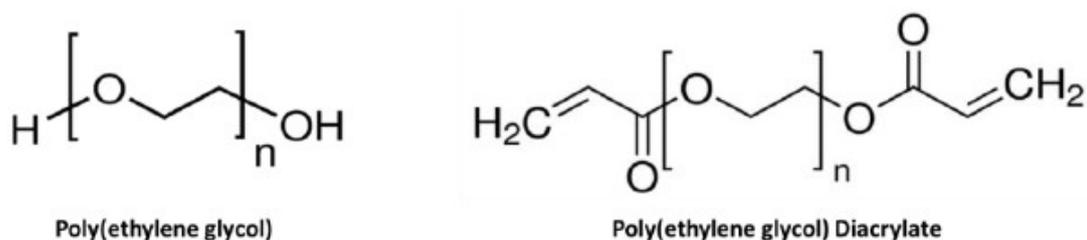


Figura 10 – A sinistra, struttura chimica del poli(etilene-glicole) (PEG); a destra, struttura chimica del PEGDA. La n è un numero intero la quale indica il numero di ripetizione dell'unità monomerica del polimero.

Questo polimero ha riscosso successo negli ultimi anni per la creazione di matrici e di *scaffold*, grazie alle sue caratteristiche peculiari: il PEGDA è infatti biocompatibile e presenta bassa citotossicità senza generazione di una risposta immune.^{[59][60]}

Inoltre, è trasparente al visibile, caratteristica interessante in questo caso poiché permette una facile distinzione della dispersione del PEDOT all'interno della matrice con microscopia ottica.^[61]

Le proprietà chimiche e strutturali possono essere facilmente modificabili, come anche le proprietà meccaniche, le quali dipendono dal rigonfiamento dovuto allo *swelling*^[62], dalle quantità di fotoiniziatore utilizzato e dal peso molecolare. Il peso molecolare (M_n) delle catene può variare da un M_n di 250 sino ad oltre M_n di 100000^[63]: maggiori pesi molecolari implicano maggiori viscosità, dovute alla maggiore lunghezza delle catene, ma anche ad una minore reticolazione, in quanto, a parità di peso, si hanno minori gruppi terminali acrilati rispetto al PEGDA a minor peso molecolare. Inoltre, con maggiori pesi

molecolari, aumentano le caratteristiche elastiche del polimero, in quanto si hanno catene più lunghe che resistono maggiormente allo sforzo applicato rispetto a catene più corte, le quali, essendo maggiormente reticolate e con una minore lunghezza, sono caratterizzate da una deformazione elastica minore. ^[62]

Attraverso la modifica di questi parametri è possibile ottenere una resina che possa avere differenti proprietà di resistenza alla trazione, di stabilità nel tempo o di solubilità con il PEDOT.

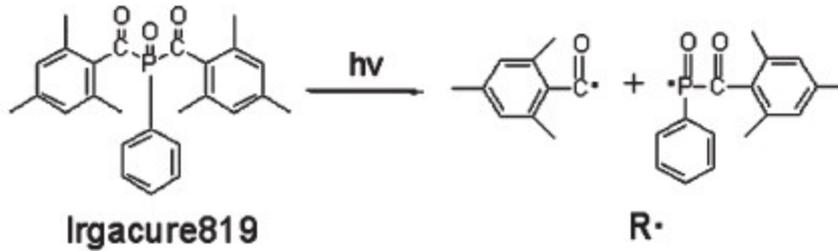
Il PEGDA, beneficiando delle proprietà di bassa citotossicità e della possibilità di ottenere idrogel a differenti contenuti di acqua, è largamente utilizzato nel campo biomedico come matrice per la realizzazione di differenti componenti. Ad esempio, Yinghong Xiao et al. ^[64] hanno realizzato un composito a base PEGDA in grado di essere conduttivo grazie all'inserimento del polipirrolo e dei nanotubi di carbonio (SWCNT) per l'applicazione in dispositivi impiantabili. Ling-Yi Ke et al. ^[65] hanno creato una architettura capillare composta da solo idrogel di PEGDA reticolato tramite UV per la cattura di determinate cellule, in modo tale da studiarne la risposta immune, applicandola all'interno dei tessuti ingegnerizzati.

Come accennato precedentemente, le catene di PEGDA sono costituite da gruppi terminali acrilati, che permettono la creazione dei ponti reticolari fra gli oligomeri durante la reticolazione. La reticolazione può avvenire nel metodo tradizionale attraverso la gellificazione o attraverso l'attivazione UV di un fotoiniziatore. In questo lavoro viene considerato il secondo metodo, attraverso l'uso del fotoiniziatore bi(2,4,6-trimetilbenzoinil)fosfine ossido (Irgacure® 819).

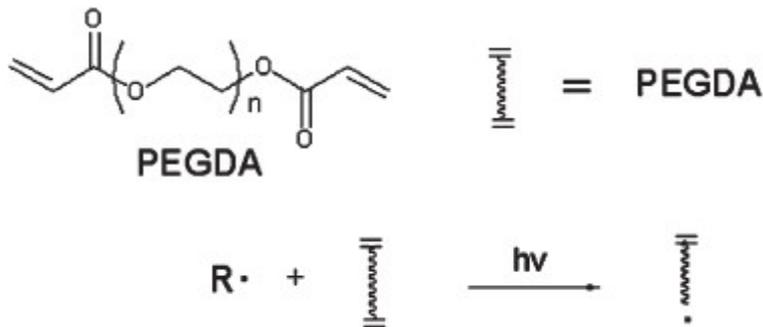
L'Irgacure® 819 è in grado di generare specie radicaliche (Figura 11) dopo aver assorbito radiazione UV, ed è utilizzato soprattutto per la preparazione di formulazioni polimeriche nelle quali i monomeri contengono gruppi acrilati, come ad esempio il poli(metil metacrilato) (PMMA), la poliacrilammide (PA) o, come in questo caso, il PEGDA.

Questi radicali verranno trasferiti sui monomeri, rompendo il doppio legame presente nel gruppo vinilico della terminazione acrilata e permettendo la formazione dei legami fra i differenti monomeri del PEGDA. I monomeri e i radicali rimanenti dalla reazione possono essere rimossi dopo la reticolazione. Una volta terminato il processo di fotopolimerizzazione, il PEGDA diviene un polimero termo-indurente, il quale, al riscaldamento, non può più essere modificato plasticamente. ^[66]

Step 1: attivazione del fotoiniziatore tramite radiazione UV



Step 2: iniziazione del processo di reticolazione



Step 3: propagazione e terminazione, formazione del reticolo polimerico

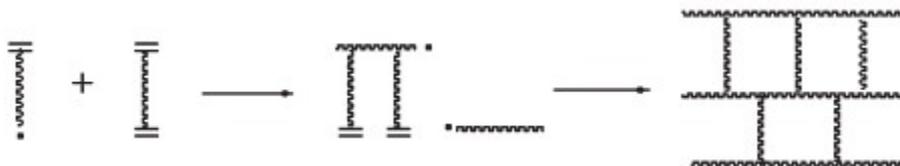


Figura 11 - Processo di polimerizzazione radicalica del PEGDA tramite il fotoiniziatore IRGACURE® 819 a seguito dell'assorbimento di radiazione UV. ^[61]

In questo lavoro, la matrice di PEGDA è stata testata con differenti percentuali di fotoiniziatore Irgacure® 819 al fine di trovare le migliori caratteristiche di conducibilità e di proprietà meccaniche.

2.3 IRGACURE® 819

La selezione del corretto fotoiniziatore (o combinazioni di fotoiniziatori) è critica al fine di ottenere la velocità desiderata di polimerizzazione e un indurimento bilanciato del polimero. Numerosi sono i fotoiniziatori disponibili per la fotopolimerizzazione, i quali variano di specie e funzionalità. Negli ultimi anni, soprattutto per i processi stereolitografici, sono stati spesso utilizzati i fotoiniziatori derivanti dalla famiglia degli Irgacure®, prodotti da Ciba Specialty Chemicals. ^[67, 68]

I fotoiniziatori Irgacure® appartengono alla classe dei polimeri bi(acile)fosfatossido (*bis(acyl)phosphanoxides* - BAPO) ed utilizzati per una larga scala di polimerizzazioni, rivestimenti e processi di indurimento tramite radiazione UV. ^[69, 70]

La classe dei BAPO è sintetizzata da un fosforo di idrogeno primario e due equivalenti cloruri acilici in presenza di una base che porta alla formazione del primo stadio del bi(acile)fosfano (BAP) e, con successiva ossidazione con perossido di idrogeno, si arriva alla forma finale del BAPO.

È stata proposta una seconda sintesi per la formazione della classe dei BAPO, partendo dalla reazione di un anione fosforo legato a due atomi metallici (M_2PR) e un acile clorite.

In particolare, il fotoiniziatore più utilizzato a livello commerciale, il bi(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfanossido, IRGACURE® 819 (Figura 12) viene preparato da fenil fosforo acido dicloruro ($PhPCl_2$), litio (o sodio per una minore ecotossicità) e 2,4,6-trimetilbenzoicloruro ($MesCOCl$). ^[71]

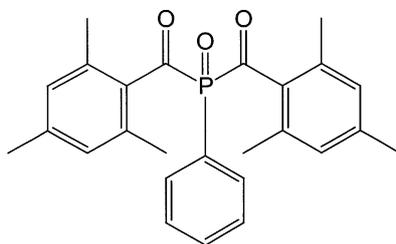


Figura 12 – Struttura chimica del fotoiniziatore bi(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfanossido (Irgacure® 819) utilizzato nel lavoro di tesi svolto.

La scelta di un fotoiniziatore appartenente alla classe dei composti BAPO risiede nel fatto che, come si evince dagli studi di T. Sumiyoshi et al. [72] e di Kajiwara et al. [73], l'utilizzo di una molecola centrata nel fosforo e non nel carbonio porta ad una maggiore velocità di formazione dei radicali fosforici, garantendo una maggiore reattività con i monomeri della resina acrilata.

I fotoiniziatori appartenenti alla classe BAPO sono studiati per essere attivati ad una lunghezza d'onda dell'UV nel vicino invisibile, intorno ai 430 nm (Figura 13). Radiazioni con questa lunghezza possono penetrare maggiormente, sino ai livelli più bassi dell'oggetto che si sta formando, garantendo una corretta polimerizzazione all'interno del pezzo. Lunghezze d'onda minori, per esempio, attorno ai 230 nm, hanno una energia maggiore, ma un minor potere penetrante, utilizzabile nel caso di indurimento della sola superficie. [74, 75]

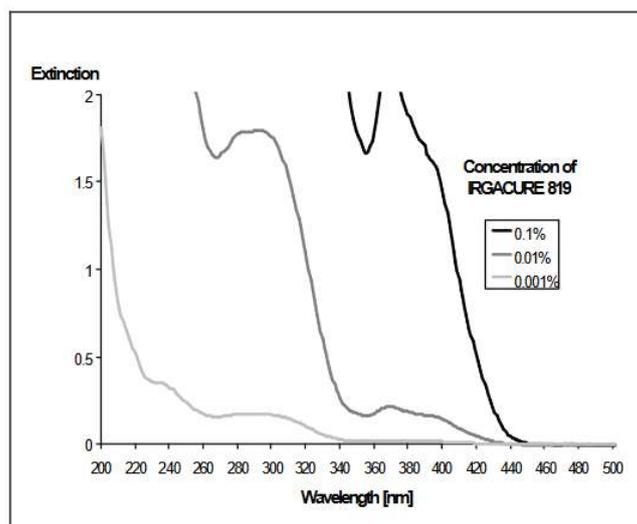


Figura 13 – Spettro di assorbimento del fotoiniziatore Irgacure® 819

L'Irgacure® 819 è un fotoiniziatore versatile, per polimerizzazioni radicaliche del tipo I [76] innescate da radiazione UV (Figura 14). È specialmente utilizzato per formulazioni con colorazioni bianche o trasparenti con la possibilità di poter polimerizzare anche spessori molto elevati. La lunghezza d'onda di assorbimento massimo ricade nell'intorno dei 400 nm (per concentrazione in peso di 0.1% rispetto alla matrice). Inoltre, la presenza dei due gruppi 2,4,6-trimetil-benzoilici sul fosforo P determina la bifunzionalità del fotoiniziatore, ovvero, presa una singola molecola di fotoiniziatore, si è in grado di generare due radicali differenti.

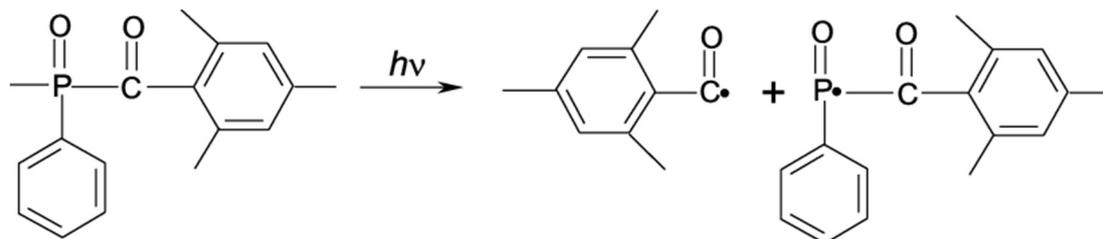


Figura 14 – Rappresentazione schematica della formazione dei radicali a seguito dell'assorbimento di radiazione UV di energia $h\nu$ da parte del fotoiniziatore Irgacure® 819. Inoltre, un terzo radicale è formabile sul CO rimanente.

2.4 CLEVIOS® pH 1000 e PEDOT

I polimeri conduttivi mostrano delle proprietà meccaniche, come ad esempio flessione e trazione, superiori rispetto a nanomateriali carboniosi (grafite, grafene, nanotubi ecc.). Uno dei polimeri conduttivi più studiati negli ultimi anni risulta essere il poli(3,4-etilendioossitiofene), abbreviato come PEDOT, in quanto utilizzato per una larga scala di applicazioni, come in optoelettronica ^[77], nei transistor ^[78], negli elettrodi ^[79], nei super capacitori ^[80], nei tessuti bio ingegneristici ^[81], come finestre smart ^[82] e nelle celle solari ^[83], grazie alla sua elevata conducibilità elettrica, trasparenza ottica, proprietà meccaniche di flessibilità e torsione, biocompatibilità e un basso costo di produzione.

Le caratteristiche fisiche del PEDOT dipendono dalla morfologia, dalla cristallinità e dal peso molecolare che il polimero ottiene durante la polimerizzazione. Inoltre, le proprietà finali dipenderanno anche dal livello di drogaggio e dalla conducibilità raggiunta. In generale, più il polimero risulta essere cristallino ed uniforme, tanto più risulta essere conduttivo.

Il PEDOT è prodotto attraverso un processo chimico o elettrochimico dalla polimerizzazione dell'EDOT, il monomero formatore. Una tipica reazione per la formazione del PEDOT conduttivo è quella dell'EDOT con il Fe(III) toluene solfonato, come schematizzato in Figura 15. ^[48]

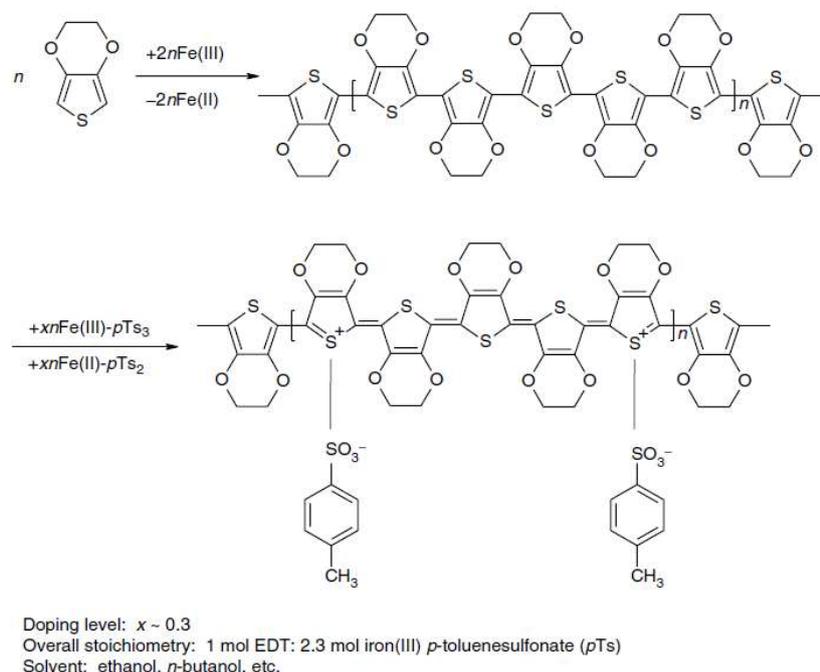


Figura 15 – Schematizzazione della polimerizzazione del monomero EDOT per la creazione del polimero PEDOT con Fe(III) per l'ottenimento delle caratteristiche di conducibilità elettrica.

La polimerizzazione può essere riassunta in due principali passaggi:

- polimerizzazione ossidativa del monomero per l'ottenimento del politiofene (neutro);
- drogaggio ossidativo del politiofene neutro per ottenere un policatione conduttivo.

La velocità della reazione è determinata dal processo più lento, che in questo caso risulta essere in competizione fra l'ossidazione dell'EDOT in un policatione (k_1) con successiva formazione di dimeri dai radicali liberi formatasi (k_2), la creazione di un dimero (k_3) e la sua successiva ossidazione (k_4). Una volta formatosi un numero elevato di dimeri, la reazione continua con la propagazione della catena. I gruppi terminali di EDOT di ogni catena vengono ossidati (k_5) e successivamente reagiscono fra di loro per creare le catene di PEDOT finali (k_2). Al termine della reazione di polimerizzazione, gli oligomeri sono dopati ulteriormente attraverso successive ossidazioni (Figura 16).

Attraverso la figura è possibile vedere gli stati di esistenza dei polaroni e dei bipolaroni, dovuti al drogaggio. Lo stato di esistenza dei bipolaroni è stabilizzato attraverso il bilanciamento di carica del controione toluene solfonato.

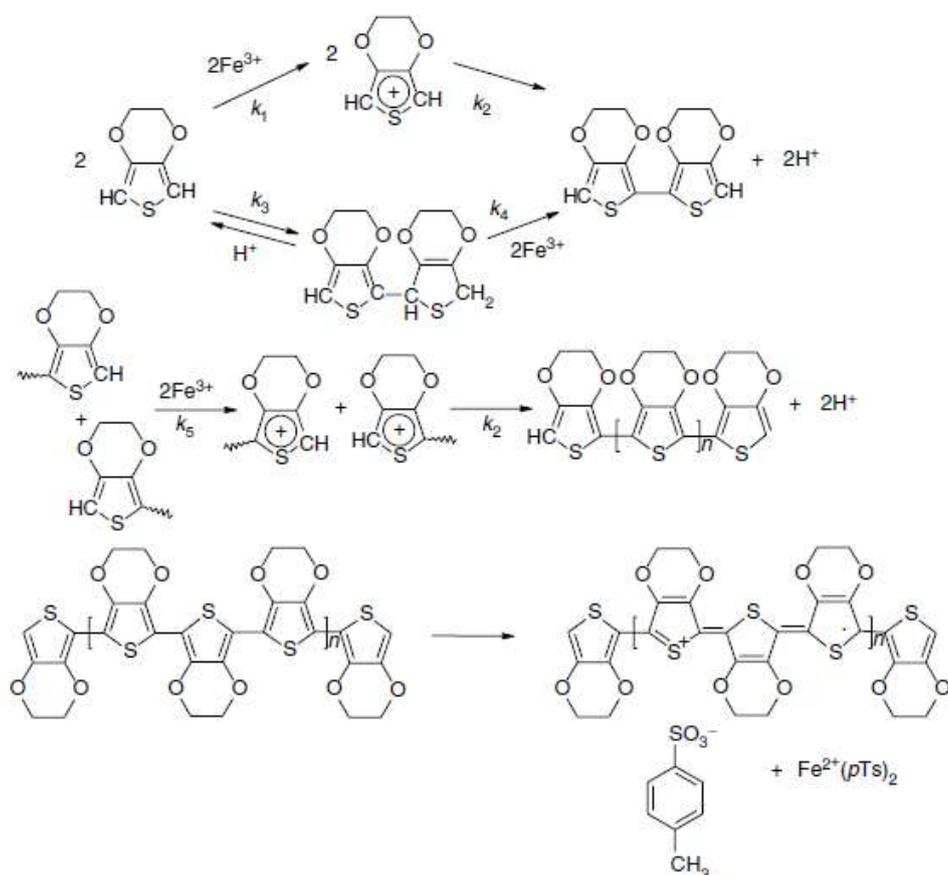


Figura 16 – Schematizzazione delle reazioni di drogaggio del PEDOT. In alto, ossidazione durante la polimerizzazione da parte del Fe(III); i termini k indicano le velocità di reazione. In basso, successive ossidazioni sulla catena polimerica creata.

Siccome il PEDOT è insolubile in tutti i più comuni solventi utilizzati, il trattamento e la creazione del polimero attraverso l'utilizzo di soluzioni risulta complesso. Per risolvere tale problema durante la polimerizzazione ossidativa dell'EDOT è aggiunto del polistirene solfonato (PSS) (Figura 17). Il PSS è un polimero solubile in acqua, commercialmente disponibile, in grado di favorire la dispersione in soluzioni acquose del PEDOT, attraverso la formazione di un complesso PEDOT:PSS.

Questo complesso ha due principali funzioni. La prima è quella di bilanciare la carica del controione del PEDOT.^[84] La seconda funzione del PSS è quella di disperdere le catene polimeriche del PEDOT in acqua, anche se non risulta completamente solubile, in quanto si viene a formare una microdispersione di particelle di PEDOT circondate da pendenti di PSS, di colore blu scuro.

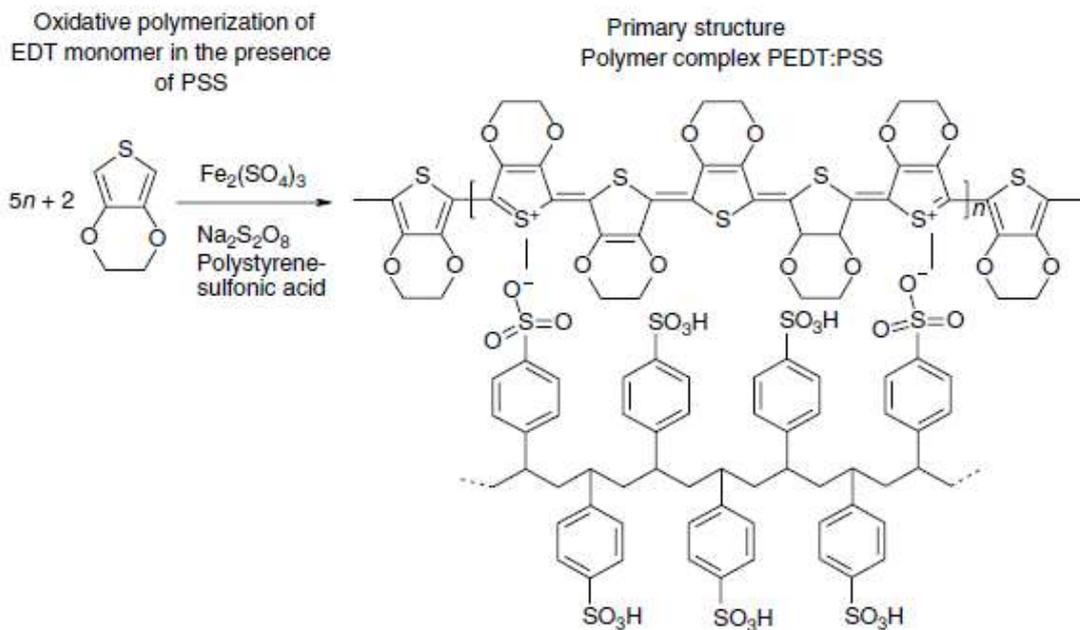


Figura 17 – Schematizzazione della creazione del complesso PEDOT:PSS durante la polimerizzazione dell'EDOT per aumentare le proprietà idrofiliche del polimero.

Il PEDOT allo stato neutro presenta un energy gap di 1.6 – 1.7 eV. Il band gap può essere controllato utilizzando differenti agenti ossidativi, generando una differente colorazione del polimero. ^[85]

Allo stato dopato e conduttivo (ovvero ossidato), il PEDOT:PSS è caratterizzato da una conducibilità tra 1 e 10 S/cm, con elevata stabilità e trasparenza nella regione del visibile. ^[86]

La riduzione allo stato neutro risulta in una diminuzione del numero di portatori di carica nel PEDOT, diminuendo la conducibilità e portando il PEDOT ad assorbire dal vicino infrarosso alla regione del visibile. ^[87]

Per poter migliorare la conducibilità elettrica del PEDOT, è possibile modificare la morfologia del polimero. Per esempio, la conducibilità del PEDOT:PSS può essere incrementata di tre ordini di grandezza con l'inserimento di un secondo dopante, il dietilene glicole (DEG). ^[88]

Grazie all'elevata stabilità e conducibilità, alla facile processabilità e alle proprietà elettrocromiche, il PEDOT:PSS è uno dei più promettenti candidati per lo sviluppo nell'area dei sistemi elettronici economici e flessibili.

In conclusione, sebbene la presenza di PSS legato al PEDOT migliori la processabilità e la stabilità del PEDOT stesso, maggiore è la presenza di PSS, peggiore sarà la conducibilità (Tabella 3).

Tabella 3 – Conducibilità elettrica del PEDOT:PSS a differenti percentuali di PSS. A maggiori percentuali di PSS, la conducibilità elettrica diminuisce fortemente.

Rapporto PEDOT:PSS	Conducibilità (S·cm ⁻¹)
1:2.5	10
1:2.5	1
1:6	10 ⁻³
1:20	10 ⁻⁵

2.5 Surfattanti

Quando due polimeri vengono miscelati, le interazioni che si formano fra loro fan sì che, nel caso in cui ci sia affinità, si formi una miscela omogenea a livello molecolare a singola fase, o, nel caso contrario, si generi un sistema eterogeneo composto da due fasi separate immiscibili fra loro.^[89]

In generale, la compatibilità fra due fasi polimeriche influisce sulle proprietà finali della miscela polimerica. L'interazione fra le interfacce delle fasi è caratterizzata dalle differenti tensioni superficiali: quando la tensione delle due fasi tende a zero, si ottiene la completa miscibilità. Questo avviene solamente se ci sono delle elevate interazioni fra le differenti fasi; infatti, maggiori sono le tensioni superficiali, maggiori saranno le separazioni di fase, con possibile coalescenza e precipitazione di una delle due. Le tensioni interfacciali possono essere ridotte con l'utilizzo di appositi agenti quali tensioattivi o stabilizzanti. Queste sostanze sono genericamente molecole caratterizzate da regioni idrofobiche e idrofiliche in grado di coordinarsi tramite legami secondari ai polimeri, o molecole aventi una buona affinità polare in grado di interagire con i gruppi funzionali presenti lungo le catene.

Nella dispersione PEGDA – PEDOT, non è stato possibile osservare nessun tipo di miscibilità, probabilmente causato dalle differenti proprietà che i singoli polimeri hanno:

il PEGDA, sotto forma di liquido, risulta facilmente disperdibile in acqua mentre, al contrario, il PEDOT precipitato, sotto forma di liquido molto viscoso, risulta immiscibile in acqua.

Come accade per le resine contenenti una dispersione di nanoparticelle^[90, 91] o di polveri ceramiche^[92, 93], per aumentare la dispersione, la stabilità e il ritardo nella precipitazione, possono essere utilizzati surfattanti aprotici dipolari.

Inoltre, è stato scoperto che la conducibilità della soluzione acquosa della formulazione PEDOT:PSS può essere significativamente aumentata attraverso l'aggiunta di composti organici come solventi organici polari ad alto punto di ebollizione, liquidi ionici e surfattanti. Differenti ricerche in letteratura sono state rivenute, per il miglioramento delle proprietà elettriche rispetto al polimero PEDOT:PSS.

Kim et al.^[94] riportano nel loro studio la possibilità di aumentare la conducibilità del PEDOT:PSS attraverso l'aggiunta di DMSO, DMF o tetraidrofurano (THF). Con l'aggiunta del DMSO, la conducibilità aumenta di circa due ordini di grandezza mentre, con l'aggiunta di DMF e THF, l'incremento di conducibilità risulta meno rilevante. Dallo studio è stato evidenziato inoltre che il meccanismo di conduzione non varia a seguito del trattamento, il quale è caratterizzato dal trasporto di carica tramite *hopping* lungo le catene polimeriche.

Successivamente allo studio di Kim et al., sono stati riportati differenti metodi per l'aumento di conducibilità elettrica del PEDOT:PSS. Oltre all'utilizzo del DMSO, DMF e THF, differenti tipi di solventi organici o solidi organici sono stati utilizzati, come per esempio l'etilen glicole^[95], il sorbitolo^[96], il glicerolo^[99] e altri solventi organici con differenti gruppi idrossilici.

Per migliorarne le capacità conduttive sono stati utilizzati allo stesso scopo anche diversi tipi di surfattanti: Ouyang et al. utilizzano un surfattante non ionico^[97], il quale può aumentare la conducibilità di un fattore 20^[98]. Sono stati sperimentati anche surfattanti anionici, i quali hanno aumentato la conducibilità sino a due ordini di grandezza della soluzione PEDOT:PSS, e surfattanti cationici, i quali però difficilmente hanno aumentato la conducibilità.^[99, 79, 100]

Il meccanismo per il quale si ottiene un aumento della conducibilità elettrica è tuttora oggetto di studio, tuttavia si suppone che nel processo di rimozione di PSS dal PEDOT porti quest'ultimo ad una nuova conformazione strutturale delle catene che, da una struttura a spirale, si altera ad una lineare o a spirale estesa. Questo è stato dimostrato da Crispin et al. e da altri differenti gruppi di ricerca^[101, 102, 103], attraverso l'utilizzo di spettroscopie XPS o spettroscopie UV su film di PEDOT:PSS provenienti da soluzioni acquose contenenti i differenti surfattanti elencati precedentemente.

La variazione morfologica della conformazione delle catene polimeriche del PEDOT è stata studiata attraverso spettroscopie Raman da Ouyang et al.^[94], i quali concludono sostenendo che la variazione conformazionale implichi un cambiamento nella struttura di risonanza elettronica della catena di PEDOT, passando da una struttura benzoidale ad una quinoidale (Figura 18). La conformazione a spirale risulta infatti essere più favorita per una struttura benzoidale, mentre la struttura quinoidale favorisce più una conformazione lineare o a spirale estesa.^[83]

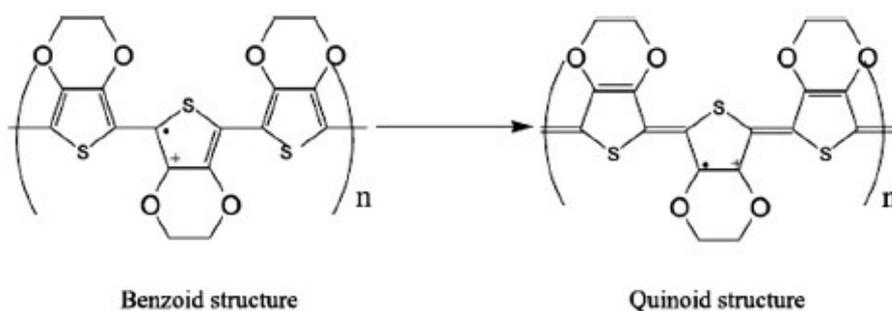


Figura 18 - Trasformazione della catena polimerica del PEDOT dalla struttura benzoidale alla struttura quinoidale. Il “punto” e il “più” rappresentano rispettivamente l’elettrone spaiato e la carica positiva presente lungo la catena polimerica.

Un’altra possibile verifica del cambiamento morfologico può essere effettuata attraverso lo studio della risonanza dello spin elettronico (ESR): dato che un polarone ha uno spin di $\frac{1}{2}$ mentre un bipolarone è privo di spin^[104], è facilmente verificabile la presenza di una maggiore intensità di bipolaroni presenti nel PEDOT a seguito del trattamento. La transizione da polaroni a bipolaroni è dovuta al cambiamento conformazionale della struttura da spirale a lineare, la quale porta ad una maggiore delocalizzazione delle cariche delle catene del PEDOT.

Si evince dunque come l’utilizzo di differenti surfattanti possa migliorare le proprietà di conducibilità elettrica della resina. Nello specifico, risulta che il DMSO conduca ad un netto miglioramento delle caratteristiche di conducibilità elettrica del polimero.

In particolare, per stabilizzare il PEDOT:PSS vengono utilizzati principalmente tre differenti tipi di tensioattivi, riportati in letteratura, e testati nel seguente lavoro: Tx^{[90][105]}, DMF^{[106][107]} e DMSO^{[108][109]}.

2.5.1 DMSO

Il DMSO puro (Figura 19) è un liquido incolore e limpido, che congela a 18.5°C. È un solvente polare, aprotico, con caratteristiche di elevata igroscopicità. Il carattere polare e nucleofilo della molecola è derivante dalla disponibilità del doppietto elettronico presente fra l'ossigeno e il solfuro della struttura chimica. ^{[110][111][112]}

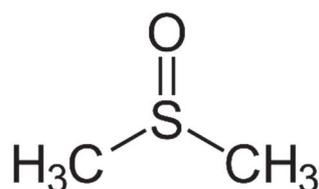


Figura 19 – Struttura chimica del dimetilsolfossido (DMSO), utilizzato come surfattante all'interno della formulazione

Il DMSO è considerato aprotico in quanto non può essere un donatore del legame idrogeno durante le interazioni con altre molecole, ma solamente un accettore; per questo, il DMSO può agire da base di Lewis. ^{[112][113][114]}

Il DMSO, rispetto all'acqua, risulta spesso essere un solvente migliore per molte sostanze e molecole, di natura polare e non, senza cambiare la loro struttura o formula chimica durante l'interazione. ^[115]

Risulta inoltre essere un composto a bassa tossicità, ^[116] il quale può essere assorbito dalla pelle senza provocare irritazioni, ^[117] può essere utilizzato in membrane microbiche, cellulari e in mucose come sostitutive dell'acqua, senza danneggiarle. ^{[118][111]}

Date le sue proprietà caratteristiche, il DMSO è stato introdotto nella formulazione PEGDA-PEDOT oggetto dello studio. Infatti, esso è in grado di migliorare la dispersione del PEDOT all'interno della matrice e di incrementare la conducibilità elettrica del composito. ^[119]

L'effettivo metodo con il quale il DMSO agisce per diminuire la resistività o le possibili interazioni con il PEDOT sono in fase di studio. ^{[77][120][101][88]} Differenti teorie sono state proposte: Huang et al. ^[121] hanno ipotizzato che l'aumento della conducibilità sia attribuita ai cambiamenti morfologici che causano un allargamento dei domini granulari del PEDOT, diminuendo così il trasferimento elettronico fra un dominio e l'altro. Kim et al. ^[94] propongono uno studio nel quale la conducibilità è aumentata in quanto il tensioattivo è in grado di andare a neutralizzare l'effetto schermante del rimanente PSS. Pettersson et al. ^[96] presentano uno studio su come il DMSO possa indurre un ri-

orientamento delle catene polimeriche del PEDOT:PSS, permettendo una migliore conduzione fra le catene stesse del PEDOT.

2.5.2 DMF

Il DMF (Figura 20) è un ottimo solvente per composti organici, incolore, trasparente e igroscopico, di natura aprotica e con una bassa volatilità. Date le proprietà isolanti, con una elevata costante dielettrica, risulta essere un solvente che presenta dissociazione limitata per gli elettroliti. Il DMF può reagire con differenti acidi, grazie alla presenza del doppietto elettronico dovuto all'ossigeno.^[122]

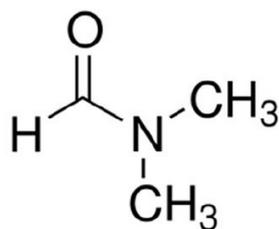


Figura 20 – Struttura chimica del dimetilformamide (DMF), utilizzato come surfattante all'interno della formulazione

Il DMF risulta essere un solvente pericoloso dal punto di vista della citotossicità. È classificato dalla *International Agency for Research on Cancer (IARC)* come un possibile cancerogeno, e sono stati riportati differenti malattie al fegato associate all'esposizione del DMF. Inoltre, si sospetta che il DMF produca tossine che possano danneggiare i feti in via di sviluppo.^[123]

Oltre ad agire come surfattante nella formulazione PEGDA-PEDOT, il DMF aumenta la conducibilità elettrica del PEDOT. Come riportato da Cheng Gong et al.^[107], un trattamento in DMF di un *thin-film* di PEDOT:PSS può aumentare la conducibilità rispetto al valore riportato previo trattamento. L'aumento di conducibilità è dovuto alla maggiore segregazione del PSSH dalle catene polimeriche del PEDOT, come ipotizzato anche per il trattamento in DMSO.^[124]

2.5.3 Tx

Il Tx (Figura 21) è un tensioattivo di natura non ionica, con una coda idrofilica di polietilen-ossido e una testa idrofobica formata da un anello aromatico idrocarburico. Data la natura chimica, il Tx è in grado di generare legami idrogeno con altre molecole.

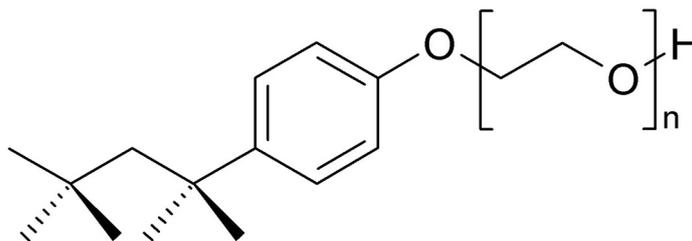


Figura 21 - Struttura chimica del Triton X-100 (Tx), utilizzato come surfattante all'interno della formulazione

Risulta essere un tensioattivo con bassa biocompatibilità, producendo citotossicità da basse concentrazioni.^[125] Come dimostrato nello studio di Dayeh et al., il Tx ha ridotto la vitalità cellulare nei pesci (branchie e fegato), nei ratti (nell'epatoma del fegato) e negli umani (nel carcinoma del fegato nelle linee di cellule tumorali del colon).

Il Tx è in grado di aumentare la conducibilità elettrica del PEDOT:PSS, di stabilizzare le particelle e di aumentarne la stabilità diminuendone la tensione superficiale. L'interazione fra il Tx e il PEDOT:PSS fa sì che il legame ionico fra il PEDOT e il PSS venga indebolito, incrementando la separazione di fase fra i due componenti. Questo permette un aumento della cristallizzazione del PEDOT, con conseguente incremento della conducibilità elettrica.^[126] Il decremento della tensione superficiale delle particelle di PEDOT è ottenuta grazie alla struttura molecolare del Tx, il quale ha proprietà anfifiliche.^[127]

CAPITOLO 3

Metodi

3.1 Apparecchiature strumentali

- Keithley 6430 - Misuratore di resistenza
- Physica MCR-301, Anton Paar GmbH - Reometro rotazionale
- Kern 572 - Bilancia elettronica
- Thermo Biofuge Primo R - Centrifuga
- AREC.X - Agitatore magnetico con piastra riscaldante
- Branson 250 - Sonicatore
- Microla Optoelectronics s.r.l. - Stampante stereolitografica personalizzata (SLA)

- MTS QTesttm / 10 - Macchina per prove di trazione e compressione
- OCAH 200 - Strumentazione per l'analisi dell'angolo di contatto
- ZEISS SUPRATM 40 - Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)
- ZEISS SUPRATM 40 - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
- Leica DVM 2500 - Microscopio ottico

3.2 Preparazione PEDOT dal CLEVIOS® pH 1000

Come riportato precedentemente nel capitolo 2.4 CLEVIOS® pH 1000 e PEDOT, l'azione del PSS sul PEDOT induce una diminuzione della conducibilità elettrica del polimero. Come riportato in letteratura ^[128], un metodo per migliorare le proprietà elettriche del CLEVIOS® pH 1000 consiste nella rimozione parziale del PSS. È stato dunque stilato un procedimento per l'ottenimento per la purificazione del CLEVIOS® pH 1000 dal PSS. La rimozione del PSS dal PEDOT può essere effettuata tramite una reazione in soluzione di acido solforico 0.5M.

- Preparare una soluzione di 500 mL a 0.5M H₂SO₄ in dH₂O. In una soluzione da 500 mL sono necessari 13,95 mL di H₂SO₄ e 486,05 mL di dH₂O.
- Aggiungere 50 mL di CLEVIOS® pH 1000 alla soluzione e agitare con agitazione magnetica per 3 minuti a 800 rpm a temperatura ambiente.
- Fare riposare la soluzione per 24 ore, per favorire maggiormente l'attacco dell'acido al polimero.
- Separare le differenti fasi tramite centrifugazione (10 minuti, 3900 rpm, temperatura ambiente).
- Rimuovere il supernatante composto da H₂SO₄ e dH₂O.

- Raccogliere il PEDOT e conservarlo alla temperatura di 4°C per evitare degradazioni.

3.3 Preparazione delle formulazioni

3.3.1 FunToDo Standard Blend e PEDOT

La resina FunToDo Standard Blend, essendo commerciale, risulta poco ottimizzabile. È quindi utilizzata con la sola miscelazione del PEDOT al suo interno, nel rapporto 1:1 fra i due polimeri. In questo modo è possibile ottenere un primo confronto con la resina composita a base PEGDA 575.

- Inserire in un becher una quantità minima di 30 g (necessari per un ciclo di stampa di un campione di dimensioni 1.0 mm x 0.5 mm x 0.5 mm)
- Aggiungere il PEDOT in rapporto 1:1 rispetto al peso della resina FunToDo Standard Blend
- Agitare con agitazione magnetica per 5 minuti a velocità di 600 rpm seguiti da altri 5 minuti a 1000 rpm.

3.3.2 PEGDA PEDOT e DMSO

Per la creazione della soluzione, sono state sperimentate differenti concentrazioni di fotoiniziatore, polimero conduttivo e surfattante. Inizialmente, è necessario determinare quale sia la giusta concentrazione di fotoiniziatore da utilizzare, per ottenere la migliore reticolazione del PEGDA durante il processo di stampa.

Successivamente, con differenti quantità di PEDOT, è stato studiato la percentuale migliore di polimero conduttivo per ottenere la più alta conducibilità, in funzione anche delle proprietà meccaniche. Infine, per ottimizzare al meglio la resina, onde evitare separazione di fase fra PEGDA e PEDOT durante il processo di stampa e garantire una miscelazione fra i due, sono stati testati differenti surfattanti e tensioattivi.

Per rendere la resina PEGDA fotoreticolabile, il fotoiniziatore (PI) è disciolto direttamente nella matrice attraverso un processo di sonicazione. Il PEDOT viene aggiunto alla resina PEGDA (contente PI) e miscelato con agitazione magnetica per poter ottenere la migliore dispersione all'interno della matrice.

Successivamente alle prime sperimentazioni, le quali prevedevano l'utilizzo della resina composita PEGDA (PI) + PEDOT senza l'utilizzo del surfattante, viene aggiunto alla soluzione da stampare il surfattante DMSO, per poter diminuire la viscosità della soluzione e garantirne una maggiore stabilità nel tempo.

- Inserire in un becher una quantità minima di 30 g (necessari per il ciclo di stampa di un campione di dimensioni 1.0 mm x 0.5 mm x 0.5 mm) di PEGDA 575.
- Inserire il fotoiniziatore Irgacure® 819 nella quantità necessaria (6%, 1%, 0.5% wt.) rispetto al peso del PEGDA 575.
- Sonicare per 10 minuti la soluzione (ciclo di sonicazione: 10 s ON, 5 s OFF, al 30% della potenza massima). La Falcon o il becher in cui viene sonicata la soluzione deve essere inserita in un bagno di ghiaccio, per evitare il riscaldamento della soluzione.
- Aggiungere il PEDOT nella proporzione necessaria (1:1, 1:5, 1:10) rispetto al peso del PEGDA 575.
- Aggiungere il 10% wt. di DMSO rispetto al peso totale della formulazione creata e agitare con magnete per 5 minuti a velocità di 600 rpm seguiti da altri 5 minuti a 1000 rpm.

3.4 Studio dell'effetto dei surfattanti

Notando che l'utilizzo di un surfattante ha notevolmente migliorato la stampabilità della resina composita, aumentato la stabilità nel tempo e migliorato la dispersione del PEDOT nella matrice, differenti surfattanti sono stati studiati in modo da determinarne il migliore. Lo studio si è basato dapprima sulla ricerca del migliore surfattante per la diminuzione della viscosità e, successivamente, sullo studio della stabilità della dispersione del PEDOT nel tempo. Inoltre, è stato studiato come il surfattante scelto possa variare la conducibilità elettrica della resina composita in funzione della percentuale in peso utilizzata.

Per ogni composto, le percentuali in peso utilizzate variano secondo il tipo di surfattante, scelte in base alla letteratura presente per ognuno di essi ^[90, 129, 107, 119, 108].

- Tx al 5% wt.
- DMF al 5% wt.
- DMSO al 10% wt.

Per la determinazione del surfattante più adeguato, è effettuata una prova di stabilità e viscosità con reometro rotazionale piatto-piatto (Physica MCR-301, Anton Paar GmbH) di una soluzione di matrice PEGDA 575 al 6% wt. di Irgacure® 819, con aggiunta di PEDOT in proporzioni 1:1, alla quale è aggiunto in seguito il surfattante. Le soluzioni sono preparate con 24 h di anticipo rispetto alla prova, per verificarne l'effettiva stabilità nel tempo. La prova è effettuata a temperatura ambiente, con un aumento della frequenza da 0.1 a 100 s⁻¹ in step con intervalli di 6 s e distanza fra i due piatti di 1 mm.

Per la tecnologia di stampa considerata nel presente lavoro, è necessario che la resina abbia una viscosità tale da garantire una copertura adeguata della piattaforma quando questa viene immersa nella resina ed inoltre deve poter ottimizzare l'adesione fra i vari strati dell'oggetto stampato.

3.3.1 Studio del surfattante DMSO

Il DMSO è testato a differenti percentuali peso, per determinare la migliore quantità in modo tale da ottimizzare la stampa del polimero. Sono effettuate prove di conducibilità

elettrica su provini stampati e di stabilità nel tempo sino a 24 ore sulle soluzioni, per determinare la soluzione che ritarda maggiormente la separazione del PEDOT dalla matrice, oltre ad un ritardo nella polimerizzazione.

Differenti campioni di matrice PEGDA 575 al 1% wt. di Irgacure® 819, con aggiunta di PEDOT in proporzioni 5:1 sono testati con differenti percentuali peso:

- Matrice + PEDOT (5:1) + DMSO al 0% wt.
- Matrice + PEDOT (5:1) + DMSO al 1% wt.
- Matrice + PEDOT (5:1) + DMSO al 5% wt.
- Matrice + PEDOT (5:1) + DMSO al 10% wt.
- Matrice + PEDOT (5:1) + DMSO al 15% wt.

Ogni campione è preparato secondo i metodi indicati nel paragrafo 3.3.2 PEGDA PEDOT e DMSO, variando solamente la percentuale del surfattante.

Ogni soluzione è analizzata dopo essere stata utilizzata per la stampa di tre campioni di dimensioni 10 mm x 5 mm x 5 mm l'uno all'interno della stampante stereolitografica. Dopodiché, le formulazioni vengono inserite all'interno di differenti Eppendorf e lasciate a riposo per 24 ore. È stata effettuata un'analisi visiva a tempo 0, dopo i primi 30 minuti e dopo i primi 90 minuti. Infine, le soluzioni sono state lasciate a riposo per 24 ore per osservare la stabilità a tempi maggiori.

3.5 Stampa stereolitografica

La stampante utilizzata è una stampante stereolitografica che permette di poter effettuare differenti cambiamenti nei parametri di stampa, grazie alla customizzazione dei vari settaggi. La stampante in questione è una stampante stereolitografica personalizzata (prodotta da Microla Optoelectronics s.r.l., Figura 22), equipaggiata con un laser con lunghezza d'onda di 405 nm, montato su uno scanner in grado di scrivere su una superficie massima di 170 mm x 200 mm. Due differenti schede elettroniche controllano i movimenti della stampante SLA: la prima è dedicata al motore, la seconda è dedicata alla sorgente laser. Attraverso l'utilizzo del software BeamConstruct (HA Laser System) è possibile generare ogni livello dell'oggetto 3D da stampare, cambiare i parametri di stampa e generare il codice G-Code necessario per l'esecuzione del processo di stampa.



Figura 22 - Stampante stereolitografica UV personalizzata prodotta da Microla Optoelectronics s.r.l.

3.5.1 Design of Experiment (DOE)

I principali parametri che sono considerati per la stampa sono: velocità di scrittura (v), potenza del laser (P) e spaziatura fra due passaggi di laser consecutivi (*hatch spacing* o HS). Questi parametri, se correttamente impostati, determinano la corretta fotopolimerizzazione della resina; impostando la corretta velocità del laser, si definisce il tempo di assorbimento della radiazione UV della resina, necessario ad innescare il processo di polimerizzazione. È necessario inoltre che il fascio laser abbia una potenza efficace: una potenza troppo bassa non porterebbe alla polimerizzazione della resina, mentre una potenza troppo elevata comporterebbe sovra-polimerizzazione con successive creazioni di tensioni interne al componente.

È importante determinare anche la corretta spaziatura tra due passaggi di laser consecutivi, per far sì che ci sia aderenza adeguata ad assicurare buona stabilità meccanica già al completamento del processo di stampa. Tipicamente, in questo tipo di stampante, *l'hatch spacing* è mantenuto a 0.05 mm.

La geometria testata è uno strato di resina di 3 mm x 3 mm avente una altezza di 100 μm . I parametri testati di velocità variano fra i 500 e i 2000 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ mentre la potenza del laser è variata fra i 10 a e i 100 mW, come mostrato in Figura 23.

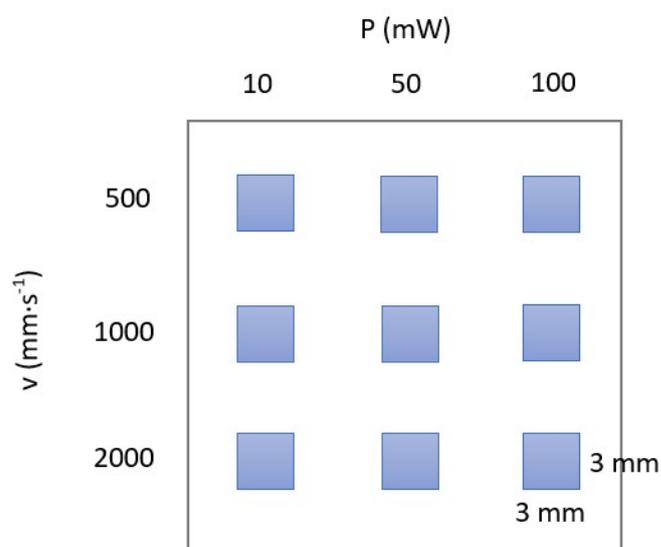


Figura 23 – Parametri di DOE. La matrice è stata costruita ponendo in verticale le differenti velocità, e in orizzontale le differenti potenze.

L'altezza di 100 μm è equivalente all'altezza di un singolo strato di resina che si forma durante la stampa di un oggetto. Lo studio DOE sul singolo strato permette la determinazione della qualità di polimerizzazione della geometria richiesta, andando a valutare il valore dell'area polimerizzata rispetto all'area nominale imposta. Attraverso il microscopio ottico è possibile definire di quanto l'oggetto stampato si avvicini alle misure dell'oggetto disegnato attraverso CAD permettendo così di valutare quanto le dimensioni reali si avvicinino a quelle nominali.

I campioni sono quindi polimerizzati non sulla piastra forata, ma su di un vetrino porta oggetti, in modo tale che siano facilmente visibili al microscopio ottico. Il vetrino è stato posto al di sopra della piastra; per valutare correttamente la polimerizzazione, è stato

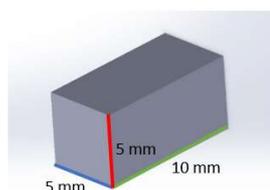
necessario quindi modificare la posizione della piastra affinché il laser non venisse più focalizzato sulla stessa (come capita abitualmente) ma sulla superficie del vetrino. È inoltre importante cambiare l'altezza della racla, in modo tale che al suo passaggio si ottenga lo spessore desiderato di resina di 100 μm ; per determinare questa distanza tra vetrino e racla è stato utilizzato uno spessore calibrato per garantire maggiore precisione.

Effettuata la stampa, i provini sono delicatamente lavati con 2-propanolo per eliminare l'eccesso di resina non fotopolimerizzata sul vetrino porta oggetti. Per proteggere i campioni, un ulteriore vetrino è stato posto al di sopra di essi, per evitarne la deformazione causata da tensioni residue del processo di stampa.

3.5.2 Stampa dei provini

I provini sono dapprima disegnati tramite software CAD, e poi successivamente importati in un apposito software (BeamConstruct) il quale è in grado di suddividere la geometria in “*slice*”, ovvero in più “fette” che identificano ogni singolo *layer* o strato che verrà polimerizzato durante la stampa stereolitografica. Con i parametri solitamente usati per resine commerciali ($P = 10 \text{ mW}$, $v = 1000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $HS = 0.05 \text{ mm}$) vengono infine stampati i provini necessari per le misure di conducibilità elettrica. I parametri possono essere inseriti tramite il software 3D Printing (Microla Optoelectronics). Rimangono invece invariati gli spessori di ogni strato (100 μm), l'altezza della piastra forata (la quale, durante la scansione laser, si trova nel punto di fuoco del laser) e il movimento della racla (la quale distribuisce con una singola corsa la resina sulla piastra e poi attende l'arretramento della piastra per poter tornare nella posizione iniziale).

- Il provino è disegnato attraverso il software CAD SolidWorks con le seguenti misure (Figura 24):



Lunghezza: 10 mm
Larghezza: 5 mm
Altezza: 5 mm

Figura 24 – Geometria di stampa per un provino per la prova di conducibilità elettrica

- Con l'utilizzo del software BeamConstruct viene generata la suddivisione nei differenti strati del provino
- La stampa del provino avviene dal basso verso l'alto, lungo la direzione z come indicato in Figura 24.
- A seguito della stampa 3D, il campione viene lavato con un primo lavaggio in etanolo e un secondo lavaggio 2-propanolo, per rimuovere al meglio la resina rimanente sulle superfici esposte.
- Un processo di post-fotoreticolazione è effettuato in un forno ad UV, con lunghezza d'onda 370-410 nm, per reticolare la resina non polimerizzata all'interno del campione. Il processo ha una durata di 10 minuti per le dimensioni considerate.

3.6 Prove di caratterizzazione

3.6.1 Prove di caratterizzazione elettrica

La caratterizzazione elettrica è eseguita utilizzando il misuratore di resistenza Keithley 6430 (Cleveland, OH). Per l'ottenimento del valore di conducibilità elettrica, ogni provino viene testato con una prova elettrica a due punti. Siccome i campioni sono ottenuti tramite stereolitografia, è necessaria una metallizzazione preventiva delle facce su cui viene effettuata la misura elettrica. Questo procedimento è necessario in quanto i campioni sono creati attraverso un processo additivo, il quale genera un singolo strato per volta. È possibile quindi che, a meno della metallizzazione, la conducibilità elettrica avvenga in modo preferenziale solamente su degli strati singoli, determinando quindi una conducibilità elettrica planare, invece di una conducibilità elettrica volumica.

- Le superfici minori del parallelepipedo sono metallizzate tramite una vernice acrilica contenente argento per poter mettere in contatto tutti i differenti piani creati durante la fotopolimerizzazione.

- Una differenza di potenziale che varia da -1 V a +1 V (*compliance* 0.100 A, *delay* 10 ms, 11 differenti punti di potenziale sono applicati) viene applicata al provino, attraverso due elettrodi d'oro appoggiati sulle superfici metallizzate (Figura 25).
- Attraverso i dati ottenuti, è possibile determinare la resistenza del provino utilizzando la prima legge di Ohm (potenziale V (V), resistenza R (Ω), corrente I (A)):

$$V = R \cdot I \quad \text{Equazione 8}$$

- La conducibilità è ottenuta tramite l'inverso della resistività, calcolata con la seconda legge di Ohm (resistività ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$), superficie metallizzata A (cm^2), lunghezza provino l (cm)):

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad \text{Equazione 9}$$

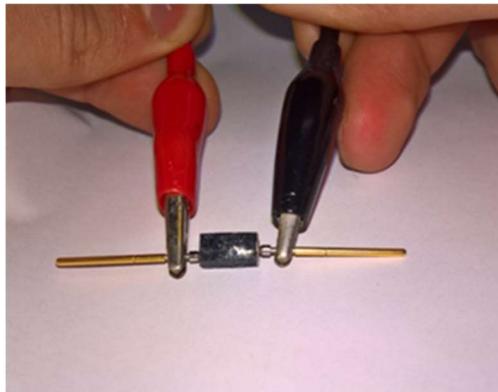


Figura 25 – Test a due punti di un provino di PEGDA (1% PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5%). Le superfici su cui viene eseguito il test sono precedentemente metallizzate tramite vernice a base Ag, per garantire la corretta misurazione della conducibilità elettrica del campione.

3.6.2 Prove di caratterizzazione meccanica

Per valutare il comportamento meccanico dei componenti stampati, con particolare attenzione all'ottenimento del modulo elastico di Young, si è utilizzato il test a compressione.

Il test è stato condotto seguendo la normativa ASTM D695-96, relativa a test di compressione per plastiche rigide. Non è pervenuta nessuna normativa per la caratterizzazione meccanica di compositi plastici creati attraverso stereolitografia 3D.

I provini testati sono di forma cilindrica, con un diametro di 1.20 cm ed una altezza di 1.40 cm e, come richiesto dalla ASTM, risultano essere proporzionali alle geometrie definite della normativa (Figura 26).

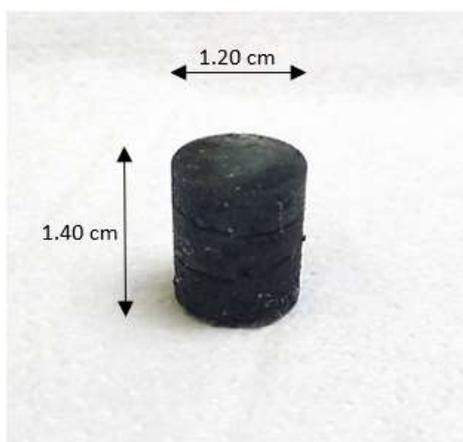


Figura 26 - Provino di PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5% wt.) per il test a compressione. È possibile notare facilmente delle cricche che percorrono il campione, dovuto all'effetto dello shrinkage che prevale soprattutto su campioni che richiedono un maggior tempo per la stampa 3D.

Le prove sono condotte con la macchina per prove di trazione e compressione MTS QTesttm/10 applicando una deformazione costante nel tempo pari a $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. La forza necessaria alla deformazione è applicata da una cella di carico da 500 N per i provini di composito PEGDA/PEDOT mentre è stata utilizzata una cella di carico da 10 kN per i provini di sola matrice PEGDA.

La deformazione è misurata attraverso lo spostamento della traversa, e non attraverso un estensimetro, in quanto i provini risultano di dimensioni geometriche troppo limitate per l'applicazione dell'estensimetro sulla superficie.

Una prima prova viene condotta su di un provino cilindrico di PEGDA (1% wt. PI) + DMSO (5% wt.). La prova consiste nel portare a rottura il componente, per ottenere l'intervallo deformazione-tensione in cui il materiale si comporta in modo elastico. Dopodiché, è possibile fare test ciclici su altri provini cilindrici, rimanendo nell'intervallo di linearità elastica, per verificare il comportamento del materiale a fatica. Le stesse prove vengono effettuate su provini cilindrici di PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5% wt.) (Figura 27).

I provini utilizzati devono avere facce perfettamente piane e parallele, per minimizzare gli effetti di bordo dovuti ad una non corretta applicazione del carico di compressione. Inoltre, i provini devono essere tutti geometricamente identici, per poter confrontare al meglio i valori ottenuti.



Figura 27- Prova a compressione del campione PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5% wt.). La prova viene effettuata con una velocità di $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, con un carico applicato da una cella da 500 N. È importante che le facce del provino siano parallele fra di loro, per permettere che la forza trasmessa sia correttamente distribuita in tutto il campione.

3.6.3 Prove di caratterizzazione morfologica

Attraverso l'analisi FESEM è possibile ottenere informazioni riguardanti la morfologia dei campioni, mentre con l'utilizzo della micro-analisi EDS è possibile ottenere informazioni riguardanti la composizione chimica. I campioni sono stati tagliati per l'analisi interna del materiale. Non è stato necessario utilizzare la metallizzazione della superficie in quanto i materiali testati presentano conducibilità elettrica.

Le specifiche utilizzate per il FESEM sono le seguenti:

- Corrente del fascio elettronico: 5 kV
- Ingrandimenti usati: da 500X a 4000X
- Aperture size: 30 μm
- No tilting

L'analisi EDS è condotta a seguito dell'analisi FESEM, analizzando differenti punti nel bulk del materiale dei campioni.

3.6.4 Prove di caratterizzazione superficiale

La caratterizzazione superficiale utilizzata è quella della prova di bagnabilità delle superfici dei campioni. La prova è condotta al fine di verificare la bagnabilità dei campioni stampati rispetto all'acqua.

- Ogni campione è stato pretrattato in un bagno di etanolo per 20 minuti, per eliminare impurezze superficiali.
- Successivamente i campioni sono asciugati tramite evaporazione dell'etanolo.
- Ogni campione è collocato sul supporto di fronte alla telecamera e attraverso il movimento di viti micrometriche è posizionato al di sotto della siringa contenente il liquido da depositare

- Con la siringa sono depositati 20 μL di dH_2O sotto forma di una goccia sulla superficie del campione
- La prova condotta è di tipo statico, e si è acquisito una singola immagine della goccia appena depositata
- Attraverso il software dedicato, l'immagine è elaborata per l'ottenimento della misura dell'angolo di contatto

CAPITOLO 4

Discussione dei risultati

4.1 CLEVIOS pH 1000 vs PEDOT

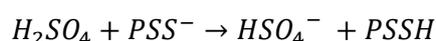
La prima analisi effettuata è volta alla verifica sperimentale dell'aumento di conducibilità elettrica del polimero CLEVIOS pH 1000 a seguito della rimozione del gruppo solfonato del PSS presente lungo le catene polimeriche del PEDOT. Come rilevato dalla letteratura, l'uso di una soluzione acida solforica è in grado di garantire la quasi completa rimozione del gruppo solfonato. La soluzione è stata trattata come riportato all'interno della pubblicazione di Teen-Hang Meen et al.,^[128] utilizzando la soluzione acquosa allo 0.5 M di acido solforico per la reazione del CLEVIOS pH 1000. È stato riscontrato che l'utilizzo di 50 g di CLEVIOS pH 1000 all'interno di 500 mL della soluzione acida creata permettono una potenziale sostituzione dei gruppi legati al polimero, mentre, quantità maggiori di polimero nella stessa soluzione, portano ad una minore efficacia della reazione da parte dell'acido, andando incontro ad una saturazione del potere ossidante.

Le proprietà elettriche del PEDOT:PSS sono fortemente dipendenti dalla struttura chimica e fisica delle catene. La struttura chimica del PEDOT e del PSS è stata precedentemente descritta (Capitolo 2.4 CLEVIOS® pH 1000 e PEDOT). Il PSS⁻ sussiste come contro

ione del PEDOT, nel quale le catene risultano positivamente cariche a causa del dopaggio. Con l'aggiunta del H_2SO_4 , l'acido reagisce con il PSS, favorendo una reazione di sostituzione. Gli ioni H^+ derivanti dal H_2SO_4 sono associati allo ione PSS^- secondo la reazione:



La reazione totale può essere descritta come:



Conseguentemente a questo processo, il contro ione PSS^- è sostituito con il nuovo anione HSO_4^- , il quale si lega ionicamente con le catene del PEDOT. La presenza del PSSH non genera nessuna interazione coulombiana, essendo neutralmente carico, e favorisce così la separazione di fase fra la parte idrofilica del PSSH e quella idrofobica delle catene del PEDOT.

Attraverso una centrifugazione (2900 rpm, 10 minuti, temperatura ambiente) è possibile separare gran parte delle molecole di PSSH dal PEDOT. Il PSSH che durante la centrifugazione non è rimosso può essere eliminato tramite un ulteriore lavaggio in etanolo e successiva centrifugazione. Questo avviene in quanto, dal punto di vista della polarità, l'etanolo predilige la solvatazione del PEDOT rispetto al PSSH, risultando in una separazione più marcata fra i due componenti.

Il PEDOT, legato con il PSS, presenta una conformazione a spirale dovuto alle interazioni coulombiane fra il PSS^- e le catene positivamente cariche. La sostituzione con lo ione HSO_4^- porta alla perdita di questa conformazione, modificando la disposizione delle catene da spirale a lineare, delocalizzando maggiormente le cariche positive già presenti del PEDOT, e conseguentemente aumentando la conducibilità elettrica. Un secondo fattore influente sull'aumento della conducibilità è la diminuzione della barriera energetica per il trasporto di carica lungo la catena dovuto all'allontanamento del PSSH, il quale agisce da schermante attraverso interazioni di tipo coulombiano.

Dai valori ottenuti, è verificata la diminuzione della resistività del polimero. Come mostrato nel grafico V-I (Figura 28), la pendenza della retta del PEDOT trattato risulta essere minore rispetto a quella del CLEVIOS pH 1000. Siccome l'andamento della retta è descritto dalla prima legge di Ohm, la pendenza determina il valore di resistenza della

misura. I valori ottenuti sono valori di natura puntuale, in quanto l'esperimento è stato condotto al solo fine dimostrativo di quanto riportato dalla letteratura.

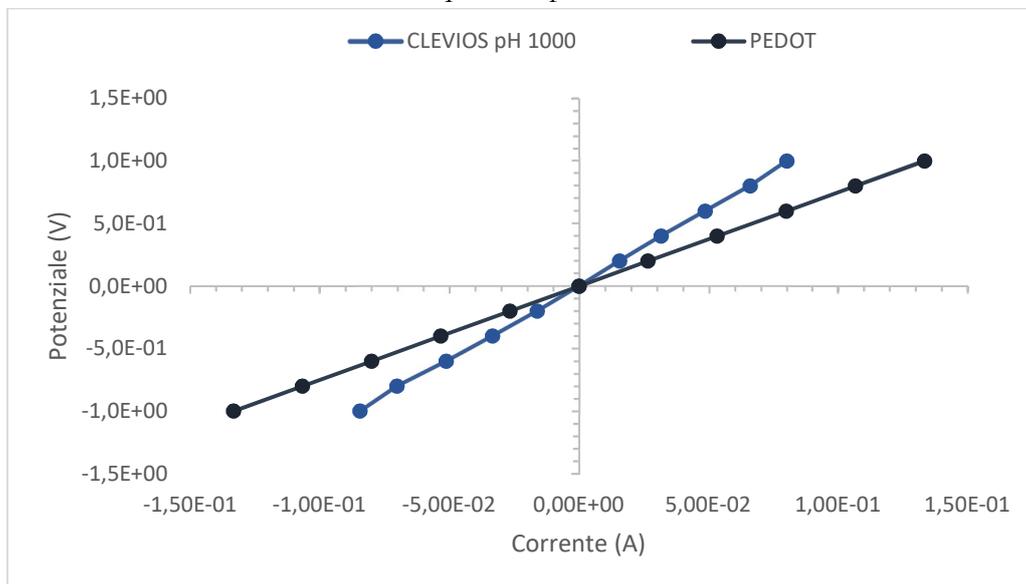


Figura 28 – Grafico VI corrente I vs potenziale V applicato al campione di CLEVIOS e di PEDOT. Entrambi i composti sono stati essiccati in forno a 120°C per 36 ore. I valori ottenuti sono di carattere puntuale al solo fine di verificare la correttezza di quanto riportato in letteratura.

Conseguentemente al risultato ottenuto, ogni successivo esperimento è stato effettuato con l'utilizzo del CLEVIOS pH 1000 trattato con soluzione acida precedentemente descritta.

Ponendo una goccia su di un vetrino da microscopio, e osservando al microscopio ottico la reazione del CLEVIOS pH 1000 con l'acido solforico (Ponendo una goccia su di un vetrino da microscopio, e osservando al microscopio ottico la reazione del CLEVIOS pH 1000 con l'acido solforico (Figura 29), è possibile notare la separazione della fase del PSSH dal PEDOT. Messo a confronto con il CLEVIOS pH 1000 (1), l'aggiunta della soluzione acida permette di intravedere la formazione di un sottile film lucido che contorna la fase liquida del PEDOT (3). Con l'avanzamento nel tempo di reazione, l'azione ossidativa dell'acido solforico determina un maggiore distacco del PSSH dalle catene del polimero, con conseguente inspessimento del film (3, 4, 5). Solamente attraverso un processo di centrifugazione e successivo lavaggio in etanolo è possibile rimuovere lo strato di PSSH, permettendo l'ottenimento di un agglomerato polimerico di PEDOT (5).

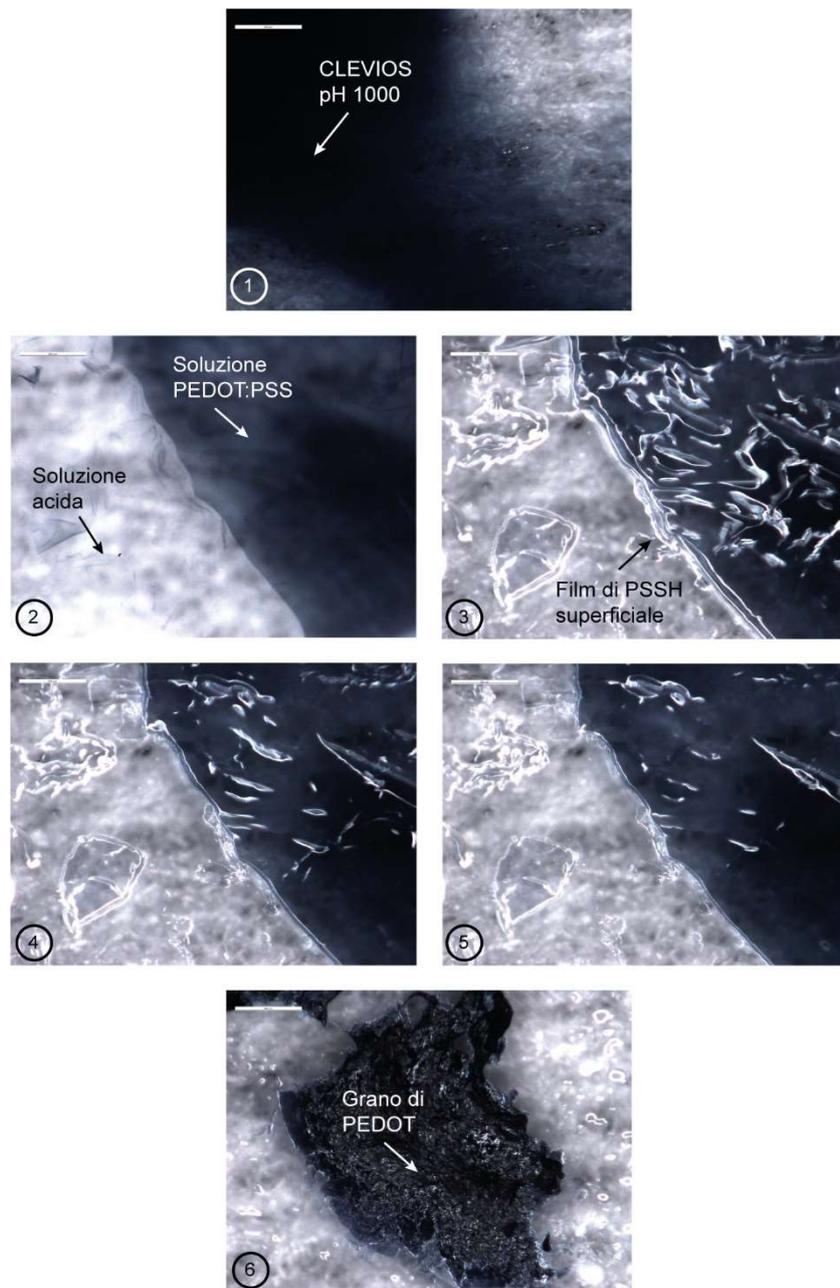


Figura 29 - Sequenza di immagini ottenute al microscopio ottico ad ingrandimento 100x. (1) Clevios pH 1000: si nota la elevata solubilità del PEDOT:PSS nell'acqua. Non vi sono domini di PEDOT distinguibili a tale ingrandimento. (2-3-4-5) Grano di PEDOT:PSS in soluzione acida H_2SO_4 0.5M per la separazione della fase PSS dal PEDOT. Si nota come il PEDOT:PSS non sia più in soluzione, ma sia ben distinto in un grosso grano. (2) Grano di PEDOT:PSS inserito nella soluzione acida al tempo 0. (3) PEDOT:PSS dopo 20 minuti

di trattamento in soluzione acida. Si distingue nettamente la separazione di fase del PSSH dal PEDOT, con zone maggiormente concentrate distribuite sulla superficie del PEDOT. (4-5) Omogeneizzazione dello strato di PSSH sulla superficie del grano di PEDOT. (6) Porzione di PEDOT dopo il trattamento in soluzione acida e centrifugazione. Il PEDOT risulta essere un agglomerato polimerico facilmente deformabile in fase solida.

4.2 FunToDo

Il primo approccio utilizzato per la creazione di un composito a matrice fotopolimerica contenente il polimero conduttivo PEDOT è una formulazione di carattere commerciale, la FunToDo Standard Blend. Questa resina risulta facilmente integrabile all'interno del processo di stampa stereolitografica e permette la facile realizzazione di componenti.

Dai risultati dalle prove elettriche, si è ottenuto un incremento della conducibilità di 5 ordini di grandezza. Il valore della sola resina risulta essere di $1.33 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, mentre per il composito realizzato risulta essere di $0.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Risulta però di poco interesse continuare lo studio su questo tipo di resina, in quanto la formulazione chimica non è conosciuta e di conseguenza risulta più complesso ottimizzarne l'integrazione con un filler conduttivo.

4.3 PEGDA e IRGACURE® 819

L'effetto della concentrazione di PI sulla resistività della resina prodotta è riportato in Figura 30. È possibile notare come all'aumentare della concentrazione, la conducibilità segua un andamento decrescente:

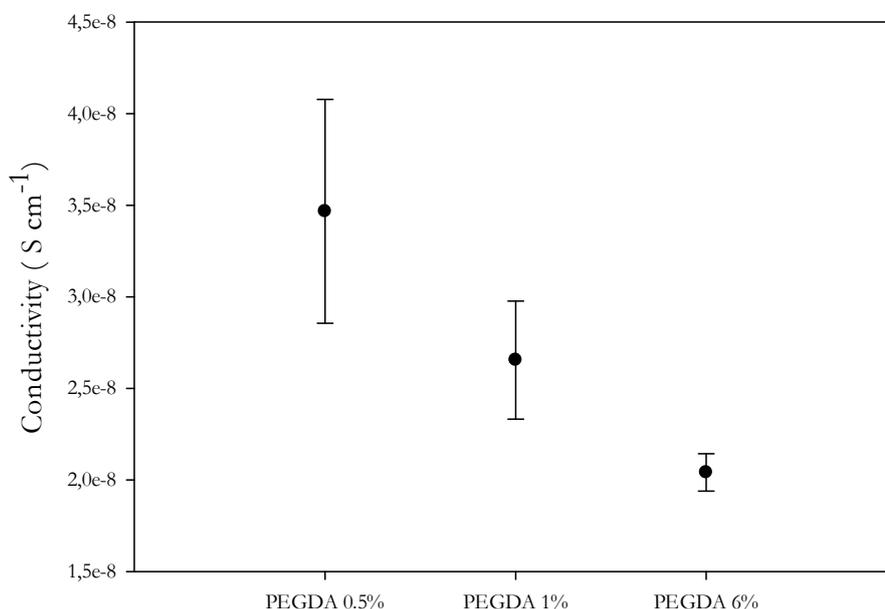


Figura 30 - Conducibilità elettrica del PEGDA 575 in funzione di diverse concentrazioni in peso di fotoiniziatore Irgacure® 819. Ogni misura è stata testata in triplicato. I provini utilizzati sono stati creati tramite stampa stereolitografica 3D, utilizzando una potenza laser di 10 mW, un hatch distance di 0.05 mm e una velocità di scansione di 2000 mm·s⁻¹. Prima del test, ogni provino è stato pulito in 2-propanolo, seguito da una ulteriore reticolazione in forno UV per 10 minuti. Le facce delle basi minori del provino parallelepipedo (1 x 0.5 x 0.5 mm³) sono state metallizzate con una vernice acrilata a base di argento. Il test elettrico è stato effettuato con una prova a due punti utilizzando due elettrodi d'oro (applicazione di 11 differenti punti di potenziale da -1 a +1 V, delay 100 ms e compliance 0.1 A).

- A basse concentrazioni di PI (0.5% wt.), la matrice polimerica può risultare non completamente reticolata, diminuendo la possibilità di ottenere una medesima misura elettrica (ripetibilità della misura).
- A maggiori concentrazioni (6% wt.) la conducibilità diminuisce, dato da un eccesso del PI, il quale risulta meno conduttivo rispetto al PEGDA.
- La resina PEGDA reticolata con l'1% wt. di fotoiniziatore Irgacure® 819 mostra le caratteristiche migliori combinando conducibilità e ripetibilità dei risultati.

L'ottimizzazione della quantità di fotoiniziatore è molto importante; nelle prime sperimentazioni, nelle quali si utilizzava una percentuale molto alta di fotoiniziatore (6% wt.), si otteneva una elevata instabilità della resina prodotta, la quale risultava facilmente reticolabile anche solo con luce ambientale. Inoltre, dopo i processi di stampa, la resina non risultava riutilizzabile in quanto la sola diffusione della luce del laser nel batch permetteva un inizio di reticolazione, che si propagava durante il tempo di immagazzinamento della resina.

Si è scelto di utilizzare quindi una minore percentuale di fotoiniziatore, fra lo 0.5 e l'1% wt. Non vi sono rilevanti differenze di stabilità o conducibilità elettrica, quindi è stata selezionata la formulazione contenente l'1% wt. in quanto riesce a garantire una corretta riproducibilità della misura rispetto ad una minima perdita di conducibilità elettrica.

4.4 PEGDA, PI e PEDOT

Determinata la matrice ottimale, è necessario caratterizzare la concentrazione di polimero conduttivo PEDOT da utilizzare. Il PEDOT, inserito all'interno della matrice, influenza differenti proprietà del composito finale, quali, ad esempio, le proprietà elettriche e meccaniche. Come si evince dalla Figura 31, un maggior contenuto di polimero conduttivo in percentuale peso comporta una maggiore conducibilità elettrica, ma ne caratterizza anche una minore resistenza meccanica rispetto ad un composito con minore contenuto di filler. (Capitolo 4.7 Prove meccaniche)

Il polimero conduttivo PEDOT è la fase in grado di condurre elettricamente all'interno del composito, e risulta plausibile che a maggiori concentrazioni si abbia una maggiore conducibilità elettrica. Se si aumentasse la percentuale di PEDOT all'interno della matrice, il grafico conducibilità vs %wt. PEDOT mostrerebbe un plateau, definito dalla conducibilità massima raggiungibile della singola fase di PEDOT.

D'altro canto, non è possibile aumentare la percentuale di filler conduttivo a piacere, in quanto a maggiori concentrazioni si riscontrano maggiori problematiche di stampabilità, dovute ad elevate viscosità, e soprattutto alla minore presenza della matrice fotopolimerizzabile (PEGDA + PI), che risulta essere la fase in grado di determinare geometrie precise dei componenti e di garantire la resistenza meccanica necessaria.

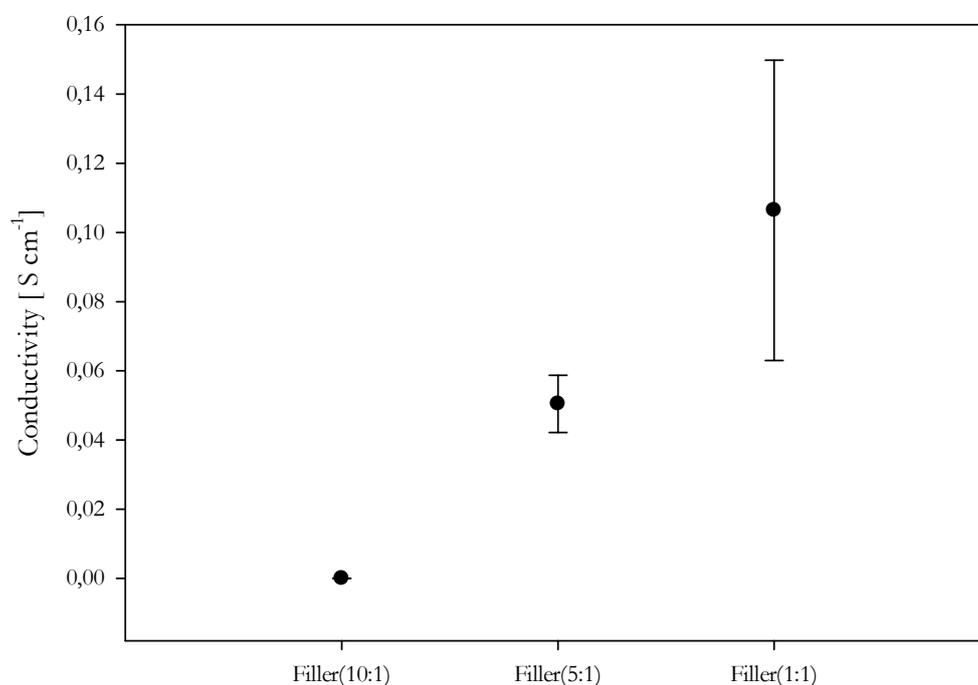


Figura 31 - Conducibilità elettrica di campioni PEGDA (1% wt. PI) con differenti concentrazioni di PEDOT e con aggiunta di DMSO al 10% wt., usato come stabilizzante. La concentrazione di PEDOT influisce direttamente sull'aumento della conducibilità elettrica, incrementandola all'aumentare della percentuale peso inserito. Un eccesso di filler genera una perdita delle proprietà meccaniche della matrice, mentre un difetto di filler comporta una mancata creazione del reticolo percolativo per la conduzione elettrica. Ogni misura è stata testata in triplicato. I provini utilizzati sono stati creati tramite stampa stereolitografica 3D, utilizzando una potenza laser di 10 mW, un hatch distance di 0.05 mm e una velocità di scansione di 2000 mm·s⁻¹. Prima del test, ogni provino è stato pulito in 2-propanolo, seguito da una ulteriore reticolazione in forno UV per 10 minuti. Le facce delle basi minori del provino parallelepipedo (1 x 0.5 x 0.5 mm³) sono state metallizzate con una vernice acrilata a base di argento. Il test elettrico è stato effettuato con una prova a due punti utilizzando due elettrodi d'oro (applicazione di 11 differenti punti di potenziale da -1 a +1 V, delay 100 ms e compliance 0.1 A).

In Figura 31 sono riportati i risultati delle misure di conducibilità. Di seguito alcune considerazioni:

- Una composizione caratterizzata da un rapporto 10:1 rispetto al PEGDA (1% wt. PI): PEDOT, comporta un basso incremento della conducibilità elettrica del composito rispetto alla matrice PEGDA (1% wt. PI). Infatti, a rapporti così modesti, il PEDOT non è in grado di generare un reticolo percolativo all'interno della matrice; le particelle di PEDOT non si ritrovano ad essere in contatto le une con le altre, non permettendo la conduzione elettrica da una superficie ad un'altra del provino.
- Una composizione con identiche percentuali in peso di PEGDA (1% wt. PI) e PEDOT porta ad una maggiore conducibilità elettrica, dovuto alla maggiore presenza del PEDOT, ma con ampie barre d'errore che ne caratterizzano una bassa riproducibilità, dovuto alle basse proprietà meccaniche derivanti da una minore percentuale di PEGDA presente rispetto al PEDOT utilizzato e dal fatto che la formulazione risulta avere una minore stampabilità, dovuto all'elevata viscosità creata dalla fase solida del PEDOT.
- La composizione ottimale risulta essere quella intermedia, con un rapporto in peso fra PEGDA (1% PI) e PEDOT di 5:1; con tale formulazione è possibile ottenere un buon compromesso fra incremento di conducibilità e stabilità meccanica del composito finale, con una buona stampabilità e una elevata riproducibilità dei risultati.

Per ogni composizione testata, è utilizzato il tensioattivo DMSO al 10% wt. rispetto al peso totale della formulazione, al fine di aumentare la stabilità nel tempo e per diminuire la viscosità della resina composita. Senza l'utilizzo del tensioattivo infatti, la resina sarebbe troppo viscosa (soprattutto a percentuali elevate di contenuto di PEDOT) per poter essere uniformata sulla piastra di costruzione della stampante, risultando nella formazione di agglomerazioni che determinano la scorretta stampa della geometria voluta.

Oltretutto, elevata instabilità è osservata durante la polimerizzazione della resina senza l'utilizzo di un tensioattivo o surfattante; all'avanzamento del processo di stampa, al di sotto della piastra forata, si forma uno strato di resina reticolata, la quale propaga nel tempo formando strutture di tipo stalattite (Figura 32). Queste strutture si accrescono, facendo avanzare la reticolazione all'interno dell'intero batch di resina. Con l'utilizzo di una piastra che non presenti fori, il problema verrebbe solo parzialmente risolto. Con l'inserimento del tensioattivo invece non si osserva la generazione di una fase reticolata al

di sotto della piastra, dimostrando ulteriormente la necessità di utilizzo di un tensioattivo o di un surfattante.

Per questo motivo, parte del lavoro è volta allo studio del tensioattivo migliore per la formulazione presentata ed alla quantità ottimale.

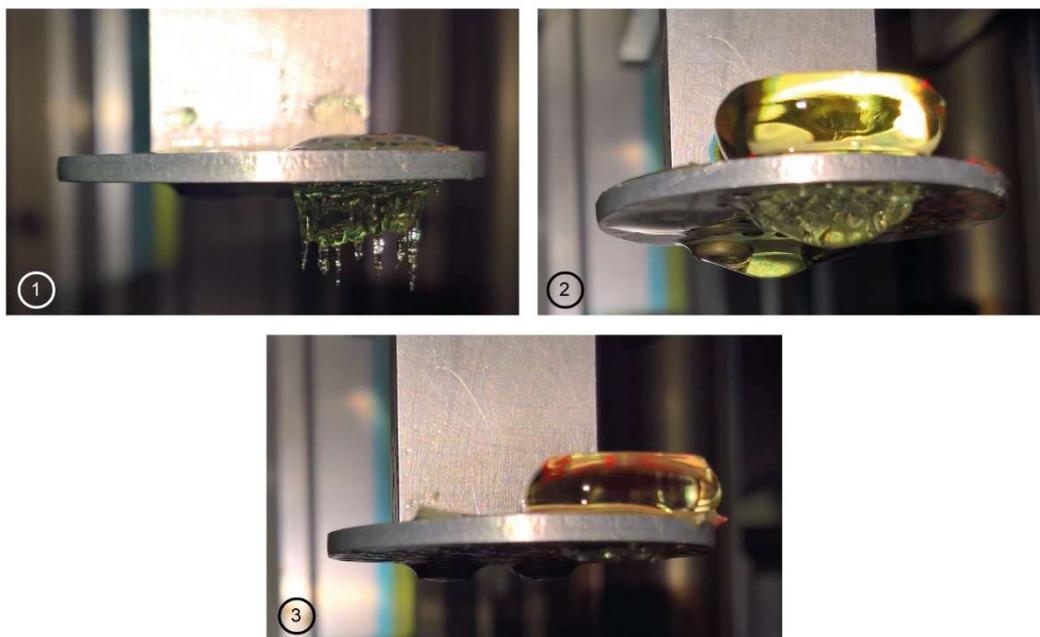


Figura 32 – Ottimizzazione della stampa di un parallelepipedo: variazione della piastra di supporto da completamente forata (1) a parzialmente forata (2); inserimento del surfattante DMSO al 10% wt. (3). L'utilizzo del surfattante permette la creazione dell'oggetto senza la formazione di una struttura reticolata al di sotto della piastra. La resina utilizzata per la prova è la sola matrice PEGDA (1% wt. di PI) (1 e 2) con l'inserimento del 10% wt. di DMSO (3). I parametri di stampa utilizzati sono: potenza laser di 50 mW; hatch distance di 0.05 mm; velocità di scansione di 1000 mm·s⁻¹ (i parametri utilizzati non sono quelli ottimizzati, infatti si può notare come la geometria del parallelepipedo stampato non sia perfettamente rispettata).

4.5 PEGDA, PI, PEDOT e Surfattante

Come già descritto, il processo stereolitografico è la tecnologia di stampa 3D utilizzata per questo studio. Essendo un processo layer by layer, è importante che ogni strato che va a comporre l'oggetto sia uniforme e di altezza costante. Per ottenere questo, la resina liquida deve necessariamente essere stesa in modo uniforme sulla piastra di costruzione. Per ottenere un film omogeneo della formulazione sulla piattaforma, è necessario determinare la giusta viscosità che la formulazione deve possedere. Una diminuzione della viscosità risulta essere necessaria per ricoprire correttamente la piattaforma, ottenendo un film omogeneo. Inoltre, la riduzione della viscosità comporta una maggiore scorrevolezza della soluzione al passaggio della racla, favorendone la stesura lungo tutta la superficie della piastra e lo sgocciolamento del materiale in eccesso. Infatti, soluzioni troppo viscosi possono causare problematiche inerenti all'accumulo di materiale nella parte finale della piastra, andando ad incidere sia sulla precisione delle dimensioni geometriche finali dell'oggetto stampato, sia sulla capacità di aderenza dei layer creati.

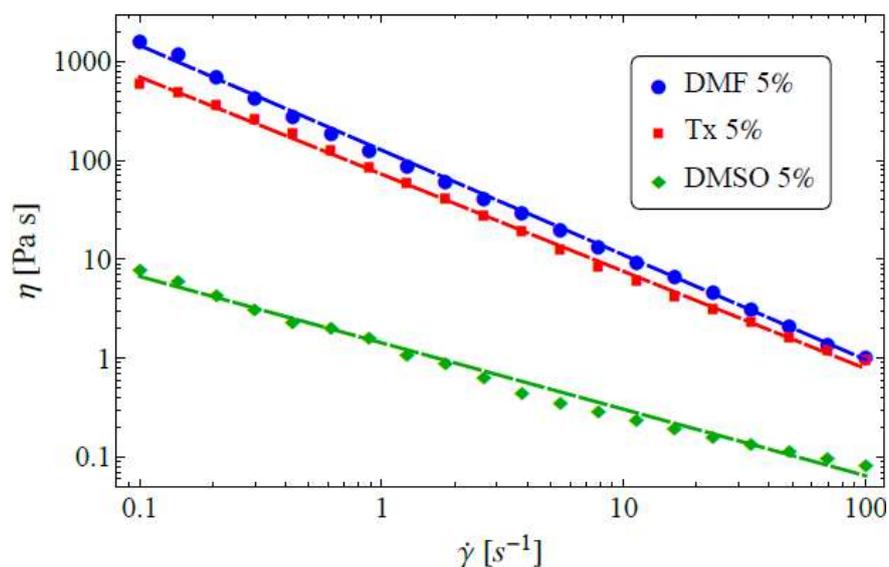


Figura 33 - Misura della viscosità tramite prove al reometro rotazionale di tre differenti soluzioni, le quali mostrano un comportamento allo shear thinning, descritto dal modello della legge di potenza, pari a $\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^n$ (corrispondente alle linee tratteggiate nella figura). Il DMF, Tx e il DMSO hanno i coefficienti pre-esponenziali rispettivamente pari ad $m=127.1$; $m=72.7$; e $m=28.4$; mentre hanno esponente pari a $n=-1.06$; $n=-0.98$; e $n=-0.88$. Siccome per la stampante 3D Microl1 è necessario l'ottenimento di un layer uniforme di resina, il quale è favorito per viscosità più basse, è stato scelto di utilizzare

come surfattante il DMSO. Ogni soluzione è stata preparata utilizzando la ricetta del PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + surfattante: la soluzione è stata miscelata tramite agitazione magnetica (5 minuti a 600 rpm e 5 minuti a 1000 rpm). Ogni soluzione è stata inserita in una Eppendorf e lasciata riposare per 24h prima del test. La prova è effettuata a temperatura ambiente, con un aumento della frequenza da 0.1 a 100 s⁻¹ in step con intervalli di 6 s e distanza fra i due piatti di 1 mm.

Nella Figura 33 è riportata la misura della viscosità dinamica della resina conduttiva PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (rapporto 1:1 rispetto alla matrice) con tre differenti surfattanti attraverso l'utilizzo del reometro rotazionale (Physica MCR-301, Anton Paar GmbH). La prova, effettuata dopo 24 h dalla preparazione della formulazione, presentava un inizio di polimerizzazione nelle resine contenenti il DMF e il Tx, mentre risultava completamente liquida la resina contenente il DMSO. In funzione dei risultati ottenuti e dalla stabilità della resina dopo 24 h, è stato scelto di utilizzare il tensioattivo DMSO nella matrice PEGDA/PEDOT, il quale presenta la minore viscosità fra i tre.

Scelto il tensioattivo, è stato necessario valutare la stabilità nel tempo della resina con l'utilizzo di differenti concentrazioni dello stesso. Sono state scelte quattro differenti concentrazioni da testare, paragonate poi con la resina priva del tensioattivo, per verificare la stabilità della formulazione con un eccesso (15% wt.) o un difetto (1% wt.) di DMSO rispetto alle concentrazioni del 5% wt. e del 10% wt., con le quali, secondo studi in letteratura, si ottengono i migliori risultati. ^{[119] [108]}

Dai risultati ottenuti (Figura 34) si può qualitativamente affermare che la concentrazione ottimale è data da una minore presenza di DMSO. L'elevata presenza del surfattante (10% wt. e 15% wt.) comporta la creazione di una dispersione di tipo micellare, nel quale il PEDOT si separa significativamente dal PEGDA. Al 10% wt. la resina risulta dispersa dopo essere stata mescolata tramite agitazione magnetica; è possibile notare la creazione di una struttura flocculenta, data dalla formazione di fiocchi di PEDOT all'interno della matrice di PEGDA. Al 15% wt. di DMSO l'effetto risulta ulteriormente marcato, con una netta separazione fra la fase PEDOT e la fase PEGDA. Alle composizioni di 0%, 1%, 5% wt. la dispersione del PEDOT nel PEGDA è ottimale; le particelle di PEDOT risultano finemente disperse all'interno della matrice di PEGDA.

Dopo 90 minuti, è stato effettuato un confronto rispetto alla sospensione iniziale. Mentre le formulazioni allo 0%, 1% e 5% wt. risultavano ancora ben disperse, con un

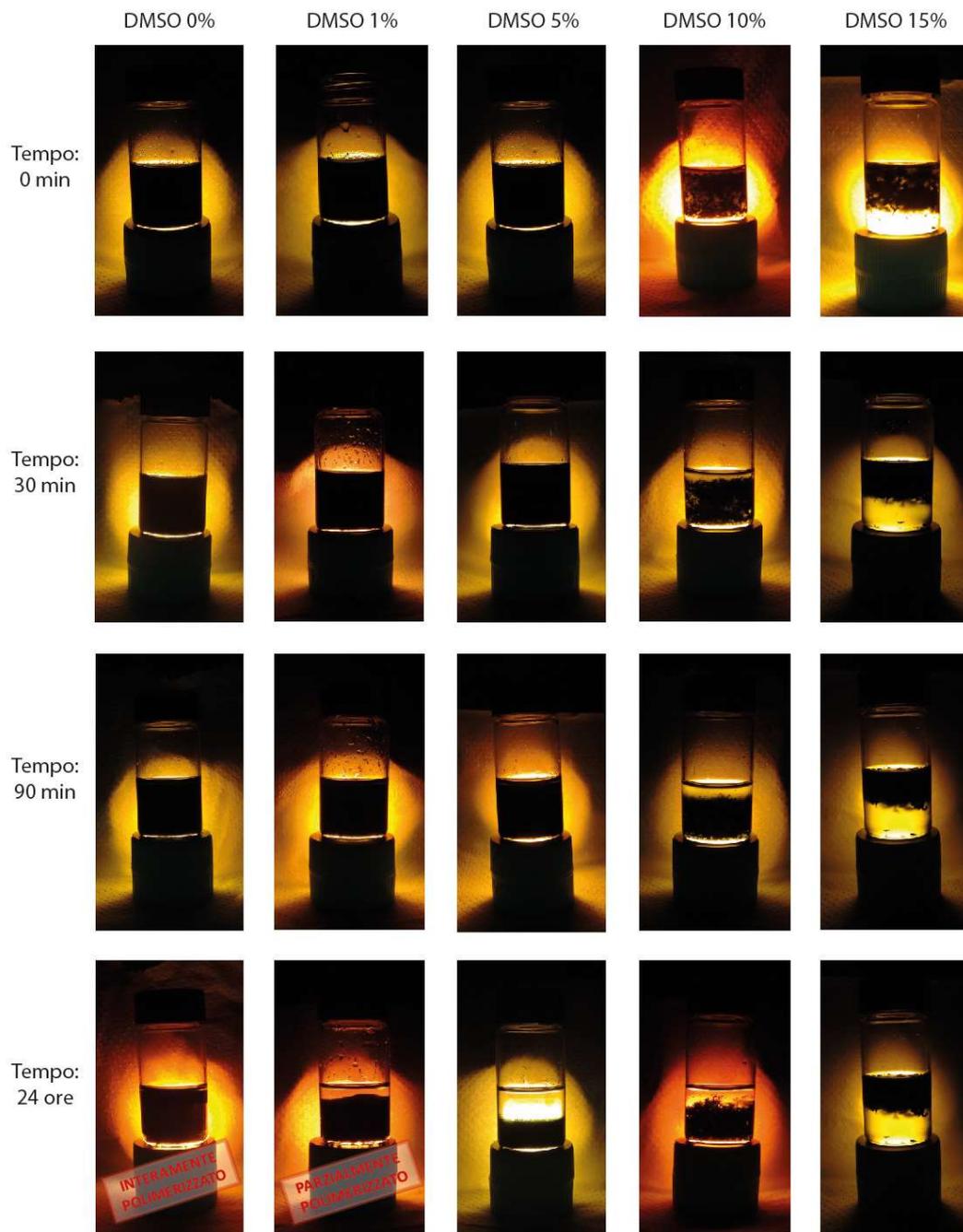


Figura 34 - Studio dell'effetto del surfattante DMSO a differenti percentuali peso all'interno della formulazione PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1); la soluzione è stata miscelata tramite agitazione magnetica (5 minuti a 600 rpm e 5 minuti a 1000 rpm). Ogni soluzione è stata testata per una stampa stereolitografica di un triplicato di provini

parallelepipedi ($1 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) e successivamente inserita in una Eppendorf e posta a riposo. Una fotografia è stata scattata a 0 minuti, a 30 minuti, a 90 minuti e a 24 ore per ottenere un confronto visivo delle differenti soluzioni. A 90 minuti sono stabili le formulazioni contenenti l'1% e il 5% wt. di DMSO. Passate le 24 ore, si è osservato che a basse concentrazioni di DMSO (0% e 1% wt.) la soluzione è polimerizzata totalmente o parzialmente, mentre le rimanenti soluzioni si sono separate.

minimo accenno di sedimentazione del PEDOT sul fondo dell'Eppendorf, le formulazioni al 10% e 15% wt. risultavano largamente depositate, la prima sul fondo e la seconda sulla superficie.

A 24 ore dall'inizio dell'osservazione le formulazioni contenenti lo 0% wt. e l'1% wt. sono polimerizzate; la prima completamente mentre la seconda solo parzialmente. La completa polimerizzazione della formulazione all'1% wt. di DMSO è avvenuta a 48 ore dalla preparazione e utilizzo. La formulazione al 5% wt. risulta invece sedimentata completamente, mentre quella al 10% wt. e al 15% wt. sono rimaste invariate rispetto al giorno precedente.

Durante la stampa stereolitografica 3D, la presenza di una bassa concentrazione di DMSO (1% wt. e 5% wt.) è stata in grado di favorire la giusta viscosità alla resina per poter essere stesa sulla piattaforma, permettendo anche una buona eliminazione della resina eccessiva attraverso i fori posti al fondo della piattaforma. La completa assenza di DMSO (0% wt.) pregiudica la corretta stampabilità, in quanto, successivamente al passaggio della racla, si deposita un accumulo di resina sul fondo della piattaforma, il quale può influire sulle geometrie finali dell'oggetto. Un eccesso di DMSO (10% wt. e 15% wt.) portano ad una elevata diminuzione della viscosità della resina, con conseguente separazione delle fasi fra PEGDA e PEDOT, risultante in una minore corretta stampabilità del componente; infatti, è possibile notare una disomogeneità fra i differenti *layer* di un cubetto, il quale presenta una maggiore concentrazione di PEGDA nei primi strati e una maggiore concentrazione di PEDOT sugli ultimi strati. Inoltre, all'aumentare della concentrazione di DMSO, è possibile notare la comparsa di una fase bianca sul componente finale (Figura 35), di aspetto granuloso, il quale comporta una diminuzione resistenza meccanica del provino, risultando estremamente fragile. Si è ipotizzato che la presenza di questi grani sia dovuto ad un eccesso di DMSO, il quale, dopo aver creato strutture micellari con il PEDOT, porta ad una segregazione della fase: le particelle di PEDOT rimangono incluse in una *shell* di PEGDA+DMSO che, essendo altamente igroscopico, assorbe l'umidità

dell'aria, creando un fenomeno di rigonfiamento dei grani con conseguente un infragilimento della struttura.

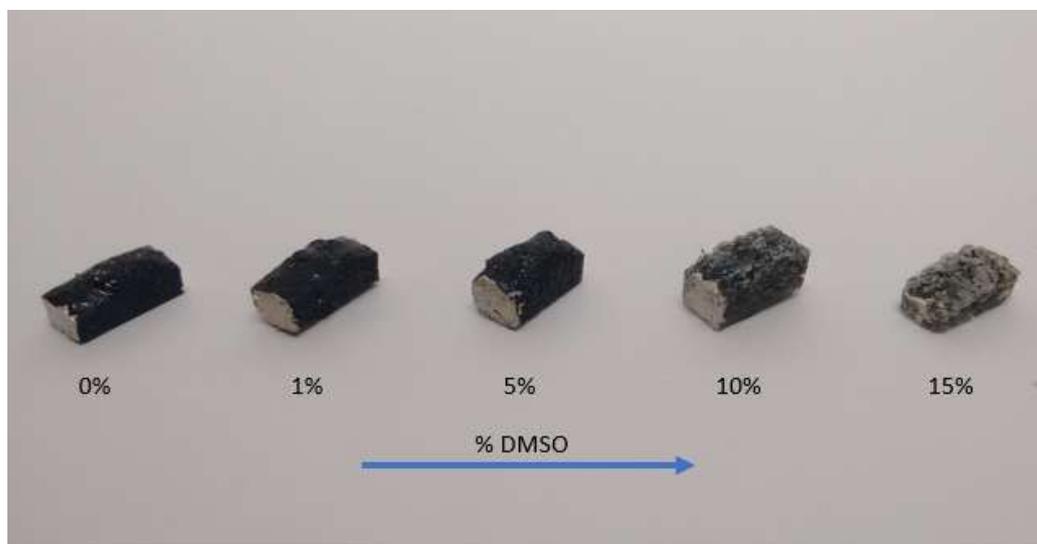


Figura 35 - Provini di PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) con differenti concentrazioni di surfattante DMSO. La migliore stampabilità risulta con concentrazioni di DMSO fra l'1 e il 5% wt., mentre a concentrazioni maggiori o minori si ottengono geometrie non precise. Un eccesso di DMSO provoca la creazione di una fase superficiale fragile, dovuta all'assorbimento di acqua da parte del DMSO, che rende il PEGDA maggiormente gonfio. I provini sono stampati tramite stereolitografia 3D, utilizzando una potenza laser di 10 mW, un hatch distance di 0.05 mm e una velocità di scansione di $2000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Prima del test, ogni provino è stato pulito in 2-propanolo, seguito da una ulteriore reticolazione in forno UV per 10 minuti. Le facce delle basi minori del provino parallelepipedo ($1 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) sono state metallizzate con una vernice acrilata a base di argento. Il test elettrico è stato effettuato con una prova a due punti utilizzando due elettrodi d'oro (applicazione di 11 differenti punti di potenziale da -1 a +1 V, delay 100 ms e compliance 0.1 A).

È stato inoltre studiato l'effetto delle differenti concentrazioni di surfattante sulla conducibilità del materiale (Figura 36). I valori ottenuti rispecchiano l'andamento riportato dai risultati in letteratura, nei quali l'aumento di conducibilità è di uno o due ordini di grandezza maggiori rispetto ai valori iniziali delle formulazioni prive di DMSO quando viene aggiunto il 5%-10% wt.^[77]

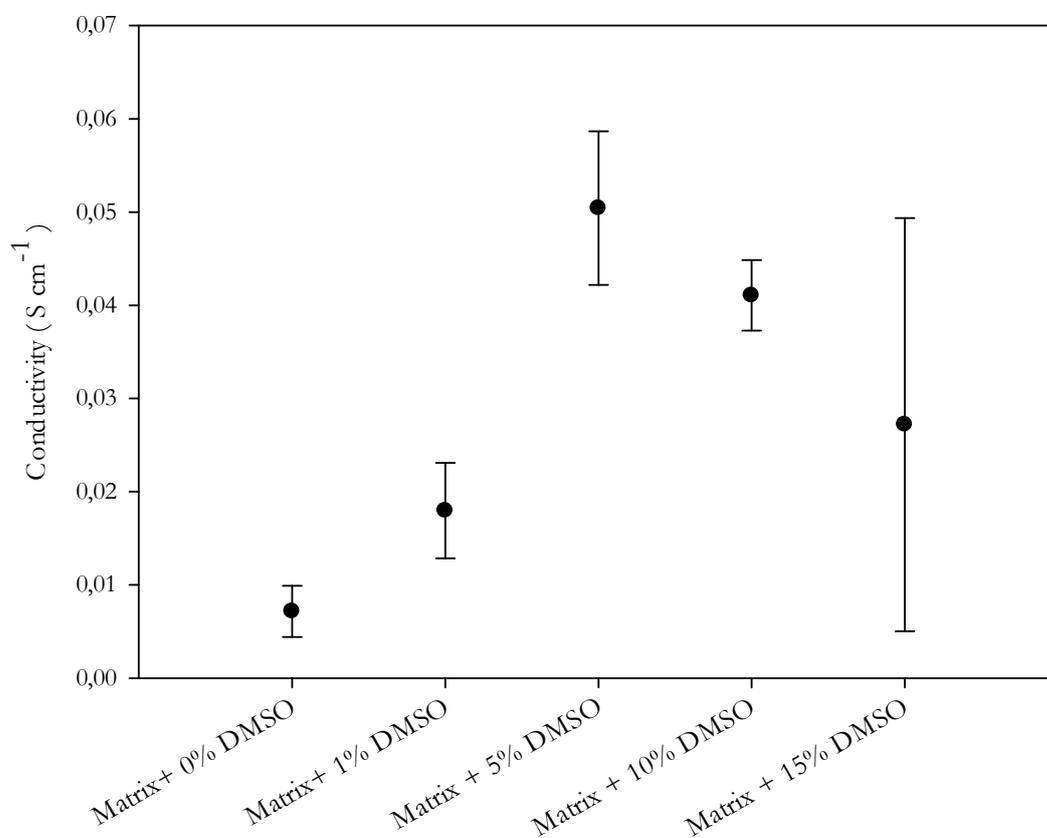


Figura 36 - Studio della conducibilità elettrica di soluzioni PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) contenenti differenti percentuali peso del surfattante DMSO. A basse concentrazioni (0% e 1% wt.) il DMSO non induce elevati cambiamenti nella matrice, mentre una eccessiva presenza di DMSO (15% wt.) risulta in una poca omogeneità della soluzione, con una minore riproducibilità del provino. La soluzione è stata miscelata tramite agitazione magnetica (5 minuti a 600 rpm e 5 minuti a 1000 rpm). Ogni misura è stata testata in triplicato. I provini utilizzati sono stati creati tramite stampa stereolitografica 3D, utilizzando una potenza laser di 10 mW, un hatch distance di 0.05 mm e una velocità di scansione di 2000 mm·s⁻¹. Prima del test, ogni provino è stato pulito in 2-propanolo, seguito da una ulteriore reticolazione in forno UV per 10 minuti. Le facce delle basi minori del provino parallelepipedo (1 x 0.5 x 0.5 mm³) sono state metallizzate con una vernice acrilata a base di argento. Il test elettrico è stato effettuato con una prova a due punti utilizzando due elettrodi d'oro (applicazione di 11 differenti punti di potenziale da -1 a +1 V, delay 100 ms e compliance 0.1 A).

Una eccessiva presenza di DMSO provoca un decremento della conducibilità rispetto alle formulazioni a percentuali minori, in quanto il materiale risulta poco omogeneo sia durante la stampa sia nella forma finale del provino, con una minore riproducibilità del provino, avvalorato dall'elevata incertezza sulla misura. Come descritto precedentemente, al 15% wt. di DMSO le particelle di PEDOT sono ricoperte interamente dal DMSO, con maggiore separazione fra le fasi PEGDA-PEDOT, riducendo la possibilità di formazione del reticolo percolativo necessario ad una adeguata conduzione elettrica. Il solo 1% wt. di DMSO non induce sufficienti cambiamenti nella matrice, dovuto all'effetto limitato della bassa concentrazione del surfattante.

I risultati migliori di conducibilità elettrica sono ottenuti con le formulazioni contenenti il 5% e il 10% wt. ma, siccome la seconda risulta instabile e poco stampabile, il lavoro è stato condotto con la formulazione di PEGDA (1% wt PI) + PEDOT [5:1] + DMSO 5% wt.

4.6 Ottimizzazione dei parametri di stampa

Per ottimizzare le proprietà meccaniche, le proprietà di stampabilità e le dimensioni geometriche, un *Design of Experiment* (DOE) è stato condotto al fine di determinare la migliore combinazione di parametri durante la stampa. È noto che la conversione della formulazione da monomero/oligomero a polimero reticolato dipende principalmente dal tempo di esposizione e dall'irradianza della sorgente laser.^[130] Il tempo di esposizione è strettamente correlato alla velocità di scansione del laser, mentre l'irradianza è fortemente dipendente dalla potenza del laser, come dimostrato da Jacobs.^[131] Per questo motivo, solo i parametri di potenza laser e velocità di scansione sono stati variati mentre tutti gli altri (spessore del *layer*, *hatch spacing*, orientazione di scansione) sono mantenuti costanti.

Per la potenza del laser sono impostati i valori di 10 mW, 50 mW e 100 mW mentre, per la velocità di scansione, sono stati utilizzati i parametri di 500 mm·s⁻¹, 1000 mm·s⁻¹ e 2000 mm·s⁻¹.

Nove differenti combinazioni sono state studiate per la stampa di due campioni bidimensionali di forma quadrata. I campioni creati sono composti ciascuno da un singolo layer, e sono stati stampati su un vetrino porta oggetti da microscopio. Una volta stampati,

ogni campione è stato delicatamente pulito con 2-propanolo, in modo tale da eliminare l'eccesso di resina non reticolata ed osservato al microscopio ottico.

Con l'aiuto del software ImageJ® , ogni area A della resina polimerizzata è stata calcolata. Siccome sono stati stampati due differenti campioni per ogni set di parametri, l'area relativa media è stata usata per ricavare l'errore percentuale rispetto al valore nominale, definito dalla geometria del CAD, attraverso l'Equazione 10 seguente:

$$errore_{\%} = \frac{|A_{nominale} - A_{media}|}{A_{nominale}} * 100 \quad \text{Equazione 10}$$

I risultati sono riportati nella Tabella 4. È possibile notare come aumentando la potenza del laser e diminuendo la velocità, venga generata una sovraesposizione della resina, che si trasforma in un eccesso di resina fotoreticolata (Figura 37). La migliore condizione è quindi ottenuta dalla coppia di parametri di 10 mW per la potenza del laser e di 2000 mm/s per la velocità di scansione, con i quali è possibile stampare una geometria con la sola deviazione del 2% rispetto alla geometria nominale.

Tabella 4 – Errori percentuali rispetto all'area nominale dei provini utilizzati per la prova di DOE in funzione della potenza e della velocità di scansione del laser. Ogni provino è stato stampato con una geometria da CAD misurante un parallelepipedo di 3 mm x 3 mm di lati e una altezza di 100 μm. Per ottenere l'errore percentuale è stata ricavata l'area media di due provini per ogni set di parametri e confrontati con l'area nominale.

		<i>Potenza (mW)</i>		
		<i>10</i>	<i>50</i>	<i>100</i>
<i>Velocità scansione (mm · s⁻¹)</i>	<i>500</i>	18%	129%	143%
	<i>1000</i>	10%	59%	100%
	<i>2000</i>	2%	23%	67%

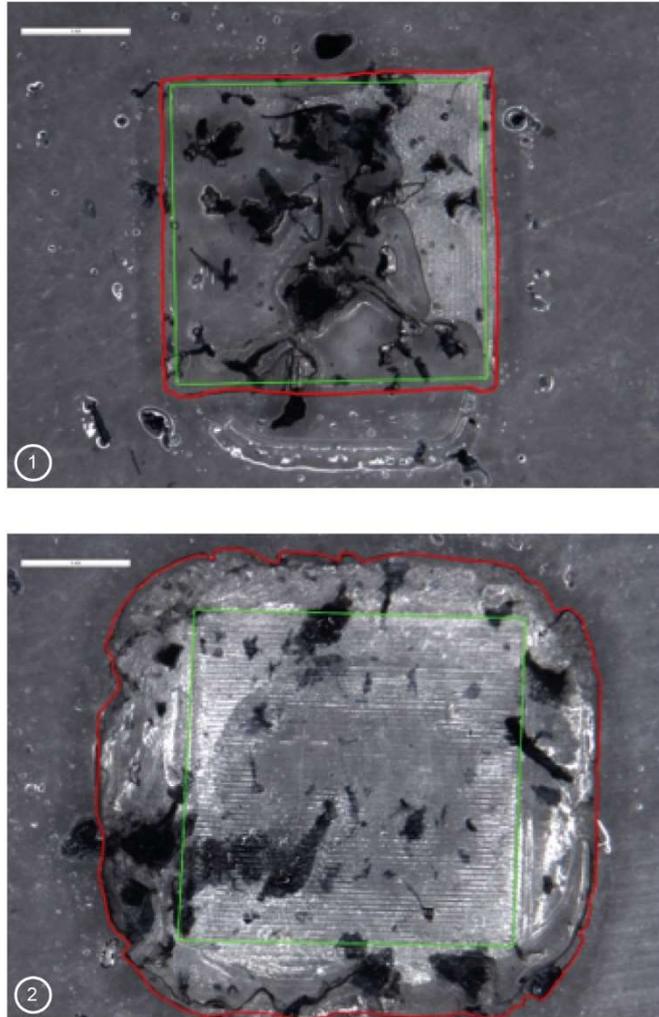


Figura 37 - Esempio di *design of experiment* (DOE) di due campioni con due differenti combinazioni di parametri. La formulazione testata è (PEGDA (1% wt.) + PEDOT [5:1] + DMSO (5% wt.)) Il contorno in verde rappresenta il perimetro nominale impostato dalla geometria, di 3 mm x 3 mm; il contorno in rosso rappresenta la deviazione dalla geometria impostata. Parametri utilizzati: (1) Potenza 10 mW e velocità $2000 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ con uno scarto dall'area nominale del 2%. Questa coppia di parametri risulta essere la migliore combinazione da utilizzare. (2) Potenza 100 mW e velocità $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ con uno scarto dall'area nominale del 143%. L'eccessiva sovrapolimerizzazione è dovuta da una elevata potenza e una bassa velocità di scansione, che permetta all'energia del laser di diffondere sufficientemente all'interno della formulazione, consentendo la reticolazione al di fuori dell'area impostata.

4.7 Prove meccaniche

In una tipica curva sforzo-deformazione, è facilmente verificabile che il primo tratto non sia completamente lineare, ma curvilineo, non rappresentando la proprietà elastica del materiale (Figura 38). Questo tratto di curva è tipicamente derivante da errori di posizionamento del provino, dall'errato allineamento dello stesso all'interno del macchinario, dalla lassità degli agganci e dalle superfici del provino non perfettamente parallele fra loro. Per ottenere un risultato corretto sul calcolo del modulo elastico, è necessario determinare l'esatto punto di inizio della deformazione del provino trascurando gli effetti non elastici del tratto iniziale. ^[132]

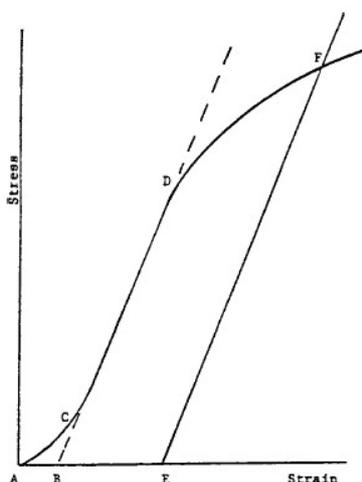


Figura 38 - Curva sforzo-deformazione teorica di un polimero posto a compressione. Il tratto AC rappresenta la componente non lineare dovuta ad errori di calibrazione, il tratto CD rappresenta il tratto lineare elastico, nel quale è verificata la legge di Hooke, B rappresenta il punto a zero deformazione, andando ad eliminare la componente non elastica presente.

Nel caso in cui, successivamente al tratto curvo, il materiale presenti una regione con andamento lineare (che verifichi la legge di Hooke, Equazione 11), è possibile determinare il modulo elastico del componente andando a dividere lo stress σ necessario per una certa deformazione ϵ per la deformazione ϵ stessa.

In questo caso il modello applicato è un modello lineare:

$$\sigma = A\varepsilon \quad \text{Equazione 11}$$

In cui:

$$\varepsilon = \frac{\delta}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{Equazione 12}$$

$$\sigma = \frac{F}{\text{Area}} \quad \text{Equazione 13}$$

dove A rappresenta la costante di proporzionalità diretta fra lo sforzo applicato σ e la deformazione subita dal provino ε . L rappresenta la lunghezza del campione sottoposto ad un determinato sforzo, L_0 rappresenta la lunghezza iniziale del campione. La differenza fra L e L_0 determina la riduzione di lunghezza δ . La forza F è la forza applicata sul campione dalla macchina a compressione, la quale si sviluppa in modo perpendicolare sull'area del campione stesso. Il valore del modulo elastico di Young E equivale in questo caso al valore di A .

Per calcolare correttamente il valore della deformazione ε , è necessario determinare l'esatto valore di L_0 : preso il tratto lineare CD , il valore L_0 è ottenibile costruendo la tangente secante l'asse delle ascisse in B . Il valore di L_0 sarà quindi dato dal valore di B , il quale rappresenta il corretto punto a deformazione nulla del provino.

Per curve che non presentano un tratto lineare, difficilmente è utilizzabile il metodo lineare per il calcolo del modulo elastico di Young E , in quanto la tangente in differenti punti della curva porta all'ottenimento di differenti valori, risultando in un valore di modulo errato. Nel caso in cui il materiale non presenti nessuna regione lineare è possibile procedere con il metodo della secante; prendendo un intervallo di valori di deformazione (o di sforzo) sulla curva ottenuta, si determina la retta passante per i due punti scelti, approssimando la curva ad un tratto lineare. Così facendo, è possibile calcolare il modulo elastico secante del materiale attraverso il rapporto fra lo sforzo σ applicato in un qualsiasi punto della secante e la deformazione ε in quel punto.

Per poter correlare risultati di differenti campioni e prove, è necessario valutare il modulo elastico secante E in un intervallo prescelto di deformazione o di sforzo, mantenendo tale intervallo costante per ogni prova.

Inoltre, in caso in cui la curva ottenuta si discosti molto dalla linearità, è possibile utilizzare una approssimazione polinomiale o un modello di potenza per descrivere al meglio il comportamento della curva.

4.7.1 Analisi dei dati

Elaborando i dati ottenuti, è risultato che per entrambe le tipologie di campioni testati, si è ottenuto una curva che non presenta un tratto lineare elastico. Di conseguenza, per il calcolo del modulo elastico di Young si è deciso di utilizzare il metodo della secante utilizzando un intervallo di valori di ϵ costante per ogni misura effettuata.

L'intervallo di deformazione ϵ analizzato varia fra 0.05 e 0.1; è facile verificare che piccole variazioni di questo intervallo producano un risultato del modulo elastico di Young differente, dovuto alla non linearità delle curve.

Per la sola matrice PEGDA (1% wt. PI), solamente due dei tre campioni testati hanno permesso l'ottenimento del modulo E. Come si osserva dal grafico (Figura 39), i due campioni hanno un differente sforzo di rottura, dovuto alla presenza nel secondo campione di una cricca molto estesa al centro del provino e alle superfici di appoggio non perfettamente planari, ma scalfite. Considerando il tratto di deformazione preso in esame, risulta che i due provini sono caratterizzati da un modulo elastico di Young pari a $E_m = 22.37$ MPa.

Per il composito PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5% wt.) tutti i campioni testati hanno riportato i medesimi andamenti, (Figura 40) riportando un valore del modulo elastico di Young pari a $E_c = 21.06$ MPa.

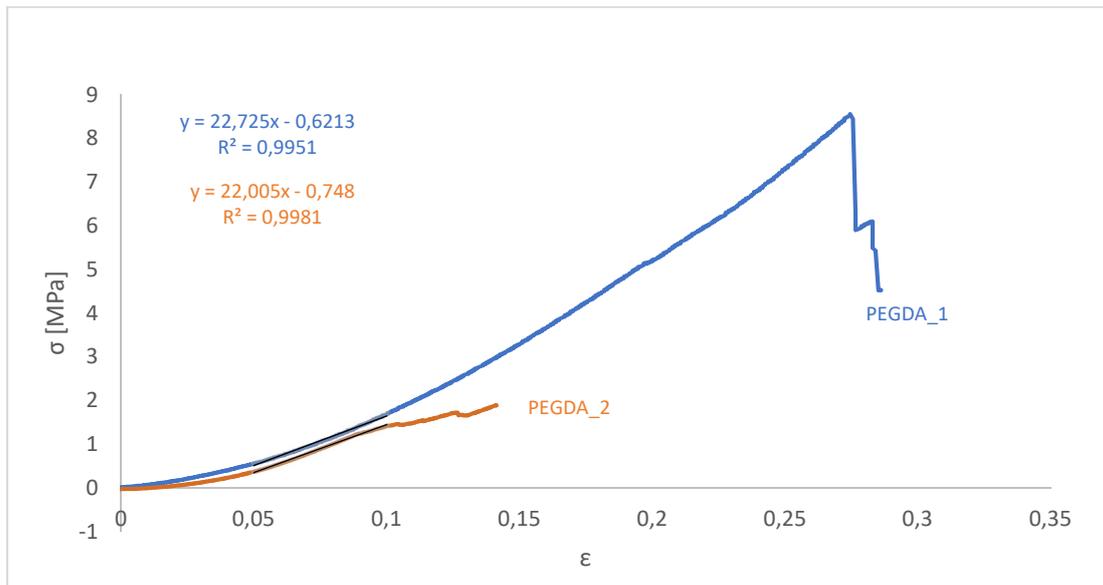


Figura 39- Prova di compressione (sforzo σ (MPa) vs. deformazione ϵ) dei campioni di sola matrice PEGDA (1% wt. PI). La prova è stata effettuata secondo la normativa ASTM 695-96, applicando il carico con una cella da 10kN con una velocità di deformazione di $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

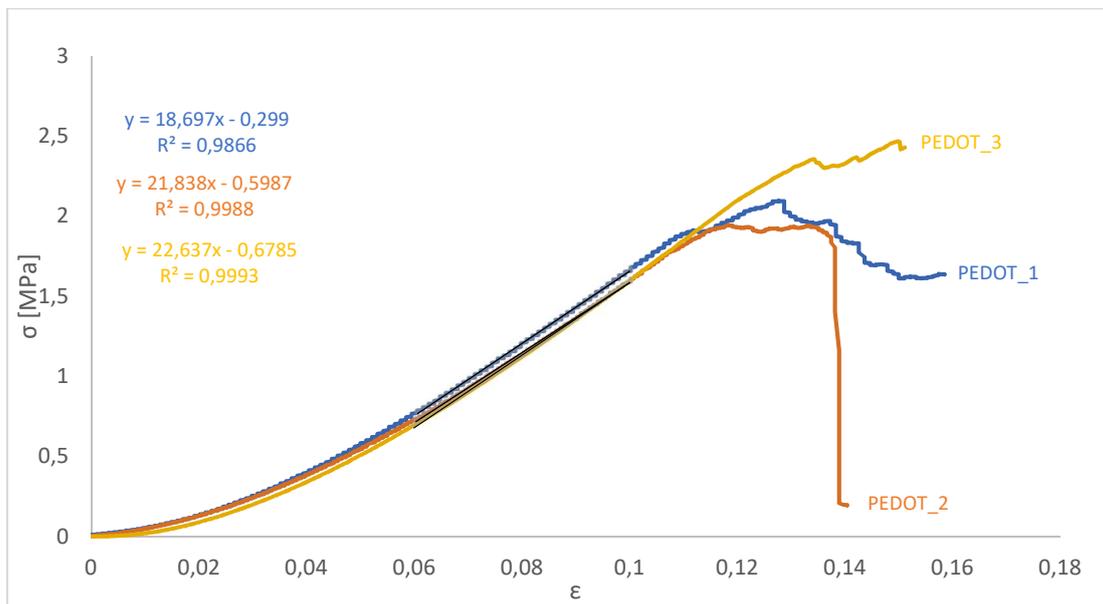


Figura 40 - Prova di compressione (sforzo σ (MPa) vs. deformazione ϵ) dei campioni di composito PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5% wt). La prova è stata effettuata secondo la normativa ASTM 695-96, applicando il carico con una cella da 500N con una velocità di deformazione di $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.7.2 Calcolo del modulo di Young teorico

Esistono differenti modelli che possono risultare utili per il calcolo del modulo elastico di Young E di un composito. In questo caso, il composito è formato dalla matrice di PEGDA contenente il filler PEDOT. In base al modello utilizzato, il filler viene è approssimato o ad una particella sferica, o ad una fibra rettilinea che si estende per l'intero provino. Calcolando il modulo elastico teorico E per ogni modello e paragonandolo al modulo elastico sperimentale ottenuto attraverso la prova a compressione, è possibile verificare il metodo con cui il PEDOT agisce come rinforzante all'interno della matrice PEGDA.

Calcolo modulo di Young tramite modello empirico di Couto:

Il modello di Couto è utilizzato per il calcolo del modulo elastico di un materiale composito nel quale la matrice è rinforzata da particelle di tipo sferico. Ipotizzando che le agglomerazioni di PEDOT che si formano all'interno della matrice di PEGDA non siano di forma irregolare, ma tendano ad assumere una conformazione sferica, si può approssimare il valore del modulo di Young ottenibile dal modello empirico di Couto al modulo di Young reale del composito.

Secondo questo modello, il modulo elastico E_c del composito è ottenibile dalla Equazione 14:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - \sqrt{V_p}}{E_m} + \frac{1}{\left(\frac{1 - \sqrt{V_p}}{\sqrt{V_p}}\right) E_m + E_m} \quad \text{Equazione 14}$$

La composizione della resina è data da un rapporto fra PEGDA (matrice, denominata dal pedice "m") e PEDOT (particella, denominata dal pedice "p") pari a 5:1; si considera quindi una frazione in volume di PEDOT pari a $V_p = 0,17$ e una frazione in volume di PEGDA pari a $V_m = 0,83$.

Il valore del modulo di Young del PEGDA è ottenuto dalle prove meccaniche eseguite sui provini posti a compressione, pari ad $E_m = 0,022$ GPa, mentre il valore del modulo di Young del PEDOT è ricavato dalla letteratura.

In letteratura non è presente il valore del modulo elastico delle singole catene di PEDOT, ma solamente del PEDOT:PSS (ovvero del CLEVIOS). È possibile però approssimare i valori del PEDOT:PSS al solo PEDOT in quanto, quando le catene vengono poste in trazione, è la catena principale del polimero a definirne la rigidità complessiva. Poiché la catena fra le due forme del PEDOT non viene variata, viene considerato come E_P il modulo elastico del PEDOT:PSS.

Risulta però complesso ricavare il modulo del PEDOT:PSS, in quanto l'applicazione della soluzione è mirata alla creazione di film sottili (thin film). Dai risultati trovati vi è una certa differenza fra i valori, dovuta all'incertezza della tecnica di analisi utilizzata, dalla percentuale di umidità presente, dal tipo di substrato utilizzato e dal tipo di carico applicato. Infatti, solamente con piccoli carichi è possibile eliminare gli effetti del substrato su cui il PEDOT:PSS viene depositato.

Siccome non risulta essere facile ottenere un valore preciso di E_P , il calcolo teorico di E_C è effettuato sui differenti valori di E_P rivenuti dalle differenti fonti, al fine di ottenere una maggiore distribuzione di dati, come riportato in Tabella 5.

Tabella 5 - Calcolo del modulo elastico teorico del composito PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT [5:1] + DMSO (5% wt.) rispetto a differenti valori di E_P per il modello di Coustou

E_P [GPa]	E_C [GPa]	E_C [MPa]	Riferimento
0,81	0,03642	36,42	133
1,02	0,03674	36,74	133
2,60	0,03752	37,52	134
2,80	0,03756	37,56	133
4,56	0,03775	37,75	135

Calcolo modulo di Young tramite modello di Voigt e di Reuss:

I modelli di Voigt e di Reuss sono utilizzati per il calcolo del modulo di Young di un composito contenente fibre lunghe disposte con la medesima orientazione all'interno della matrice. Mentre il modello di Voigt viene utilizzato per il calcolo del modulo elastico in condizione di isodeformazione, ovvero di sforzo applicato in direzione parallela alla

direzione delle fibre, il modello di Reuss è utilizzato per il modulo elastico in condizione di isosforzo, ovvero di applicazione dello sforzo in direzione trasversale alla direzione delle fibre. In questo caso si ipotizza quindi che le agglomerazioni di PEDOT interne al PEGDA vadano a formare delle fibre le une collegate alle altre lungo tutto il provino. Secondo questi modelli, il modulo elastico E_c del composito è ottenibile dalle relazioni Equazione 15, Equazione 16:

Modello di Voigt:

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad \text{Equazione 15}$$

Modello di Reuss:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \quad \text{Equazione 16}$$

Dove il pedice “m” rappresenta la componente della matrice PEGDA mentre il pedice “f” rappresenta la componente del PEDOT ipotizzato come fibra. Entrambi i modelli sono semplificazioni dell’effettivo modulo elastico del composito, ma che riscontrano in genere un buon accordo fra i valori di modulo elastico sperimentale rispetto a quelli calcolati con le rispettive equazioni.

Confrontando i risultati ottenuti, elencati in Tabella 6, si nota come il modello di Voigt non sia applicabile, dovuto alla elevata differenza fra i valori di E_c in funzione di E_f , mentre il modello di Reuss sembra adattarsi in modo più coerente restituendo un minimo scostamento dal valore sperimentale ottenuto.

Tabella 6 - Calcolo del modulo elastico teorico del composito PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT [5:1] + DMSO (5% wt.) rispetto a differenti valori di E_f per il modello di Voigt (condizione di isodeformazione) e di Reuss (condizione di isosforzo)

Voigt			Reuss		
E_f [GPa]	E_c [GPa]	E_c [MPa]	E_c [GPa]	E_c [MPa]	Riferimento
0,81	0,156267	156,2671	0,0268	26,80	133
1,02	0,191967	191,9671	0,026831	26,83	133
2,60	0,460567	460,5671	0,026904	26,90	134
2,80	0,494567	494,5671	0,026908	26,91	133
4,56	0,793767	793,7671	0,026925	26,92	135

Calcolo modulo di Young tramite modello semplificato di Krenchel:

Il modello semplificato di Krenchel è utilizzato per il calcolo del modulo di Young di un composito contenente fibre lunghe poste con differenti orientazioni all'interno della matrice. Non avendo una direzione preferenziale, viene utilizzato il modello di Krenchel rispetto ai modelli classici di Voigt e Reuss che prevedono invece l'utilizzo di fibre poste tutte nella stessa direzione, sottoposte a carichi paralleli o perpendicolari alla direzione della fibra stessa.

Secondo questo modello, il modulo elastico E_c del composito è ottenibile dalla Equazione 17:

$$E_c = \eta_\theta E_f V_f + E_m V_m \quad \text{Equazione 17}$$

Dove il pedice “m” rappresenta la componente della matrice PEGDA mentre il pedice “f” rappresenta la componente del PEDOT ipotizzato come fibra. Il termine η_θ rappresenta il fattore di efficienza di rinforzo, dipendente dall'angolo θ con le quali le fibre vengono disposte all'interno della matrice rispetto alla direzione del carico applicato; nel caso in cui le fibre siano disposte in modo casuale, come in questo caso, si approssima il valore di η_θ ad un valore fittizio di $\eta_\theta = 0,375$.

Considerando i differenti moduli elastici del PEDOT:PSS riportati in letteratura, si ottiene come modulo complessivo del composito un valore fortemente dipendente dal modulo elastico della fibra di PEDOT, come riportato in Tabella 7.

Tabella 7 - Calcolo del modulo elastico teorico del composito PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT [5:1] + DMSO (5% wt.) rispetto a differenti valori di E_f per il modello semplificato di Krenchel

E_f [GPa]	E_c [GPa]	E_c [MPa]	Riferimento
0,81	0,070205	70,20	133
1,02	0,083592	83,59	133
2,60	0,184317	184,32	134
2,80	0,197067	197,07	133
4,56	0,309267	309,27	135

4.7.3 Scelta del modello

Dai precedenti risultati ottenuti applicando i differenti modelli, è possibile creare un grafico (Figura 41) del modulo del composito E_C in funzione del modulo del PEDOT E_{PEDOT} con riferimento al modulo elastico della matrice di PEGDA $E_{PEGDA} = 0,022$ GPa. Confrontando i valori ottenuti rispetto al valore del modulo elastico di Young del composito ricavato dalle misure sperimentali, è possibile osservare che i modelli che meglio approssimano il valore di E_C risultano essere quelli di Reuss e di Couto.

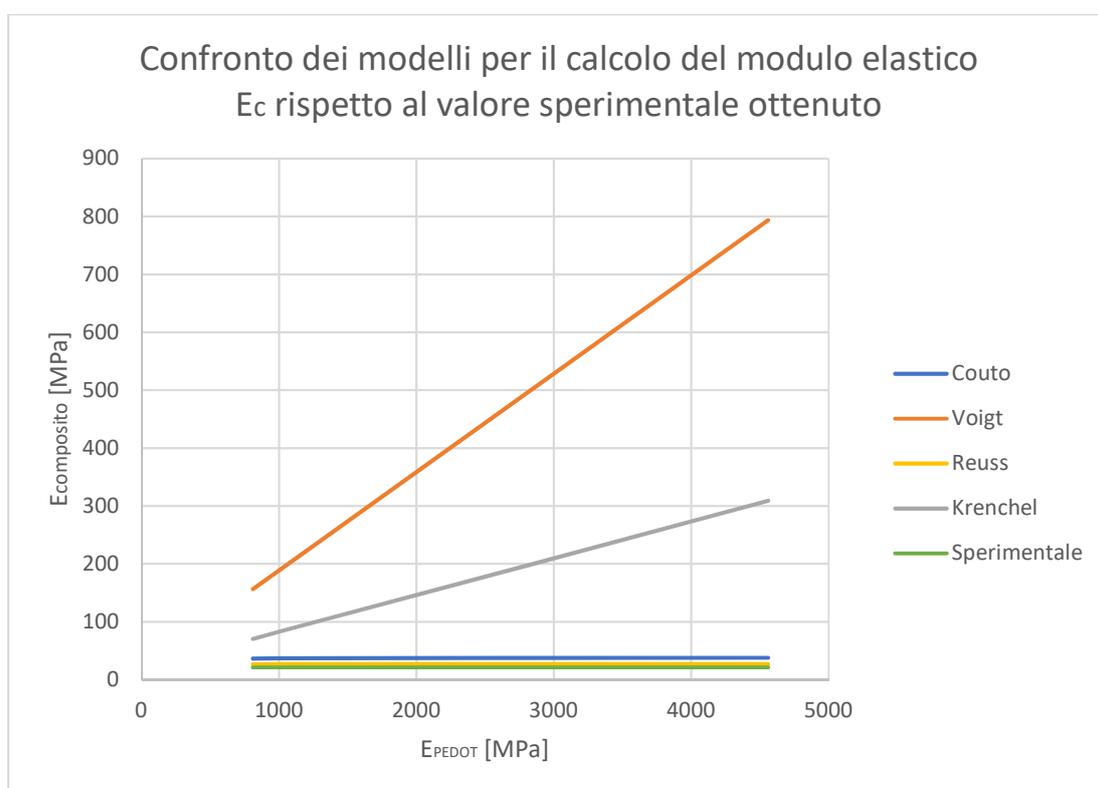


Figura 41 - Confronto dei modelli per il calcolo del modulo elastico di Young del composito PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT [5:1] + DMSO (5% wt.) rispetto al valore sperimentale ottenuto in funzione del valore del modulo elastico di Young del PEDOT, ricavato dalla letteratura.

Siccome i modelli che approssimano al meglio il valore sperimentale sono quelli di Reuss e di Couto, è prevedibile che le particelle di PEDOT disperse all'interno della matrice di PEGDA agiscano o come delle fibre lunghe o come agglomerati di forma sferoidale.

Poiché dalle immagini al microscopio ottico (Capitolo 4.6 Ottimizzazione dei parametri di stampa) si può verificare che gli agglomerati non sono raggruppati secondo forme sferiche, ma sono più simili a fibre rettilinee, è più verosimile che il tipo di rinforzo effettuato dal PEDOT nel PEGDA sia dovuto alla presenza di fibre, come descritto dal modello di Reuss.

Inoltre, durante la stampa gli agglomerati di PEDOT vengono distribuiti dal movimento della racla in modo rettilineo e parallelo al piano di polimerizzazione e, siccome il test a compressione è effettuato applicando un carico perpendicolarmente alla direzione di polimerizzazione, è facile immaginare come il modello di Reuss sia perfettamente applicabile (Figura 42)



Figura 42 - Rappresentazione schematica ed ipotetica della disposizione delle fibre di PEDOT (in nero) all'interno della matrice di PEGDA (in bianco) rispetto al carico applicato durante la prova di compressione.

4.8 Composizione finale

Al termine degli studi sui singoli componenti della resina oggetto di studio, è stata determinata la formulazione ottimale che consenta di ottenere manufatti con buona conducibilità elettrica, stabilità nel tempo sia prima che in seguito alla polimerizzazione e la migliore accuratezza dimensionale.

Come si osserva in Figura 43, vi è stato un incremento di conducibilità elettrica di 7 ordini di grandezza fra il solo PEGDA (1% wt. PI) e il composito scelto PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5% wt.). Il valore finale di conducibilità è di 0.05 S cm^{-1} .

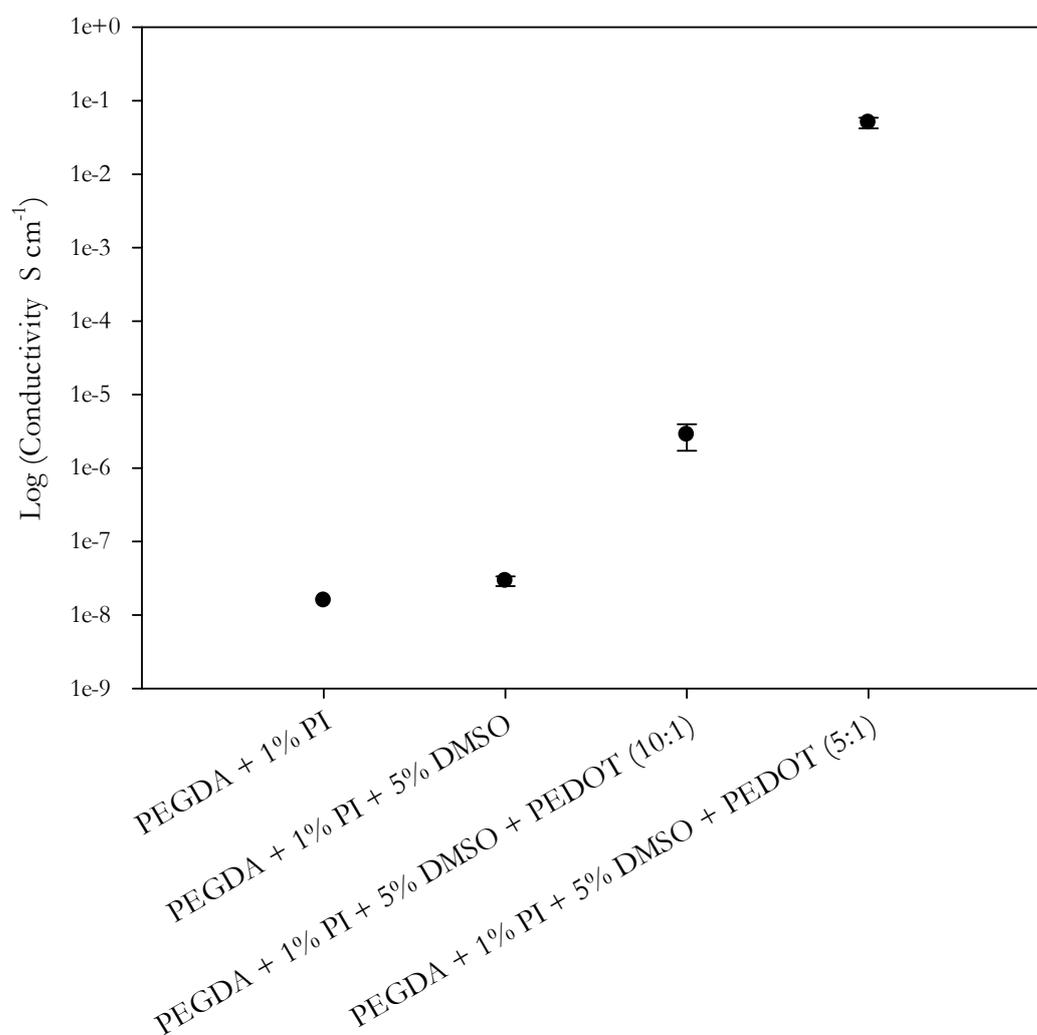


Figura 43 - Valori di conducibilità elettrica di differenti formulazioni effettuate durante il presente studio; è possibile notare l'incremento di conducibilità elettrica del composito PEGDA-PEDOT rispetto alla sola matrice PEGDA. L'ottimizzazione delle percentuali in peso del surfattante DMSO e di PEDOT ha permesso l'ottenimento del valore di conducibilità elettrica di 0.05 S cm^{-1} . Ogni misura è stata testata in triplicato. I provini utilizzati sono stati creati tramite stampa stereolitografica 3D, utilizzando una potenza laser di 10 mW , un hatch distance di 0.05 mm e una velocità di scansione di $2000 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Prima del test, ogni provino è stato pulito in 2-propanolo, seguito da una ulteriore

reticolazione in forno UV per 10 minuti. Le facce delle basi minori del provino parallelepipedo ($1 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) sono state metallizzate con una vernice acrilata a base di argento. Il test elettrico è stato effettuato con una prova a due punti utilizzando due elettrodi d'oro (applicazione di 11 differenti punti di potenziale da -1 a +1 V, delay 100 ms e compliance 0.1 A).

Il PEGDA è un polimero dielettrico, incapace di condurre elettricamente. L'inserimento di una percentuale di DMSO favorisce in minima parte la conduzione elettrica, in quanto la matrice dielettrica PEGDA viene diluita da un surfattante a maggiore conducibilità. È possibile ottenere valori maggiori solamente con l'inserimento delle particelle conduttive di PEDOT, le quali, a differenti concentrazioni, permettono la formazione del reticolo percolativo all'interno della matrice, dando la conducibilità elettrica. Maggiore è la quantità di particelle di PEDOT inserite, maggiore risulterà la conducibilità elettrica ottenuta, giungendo sino al valore limite del valore di conducibilità del PEDOT stesso. Un incremento eccessivo della percentuale di PEDOT è sconsigliabile sia per la conseguente riduzione della stampabilità della soluzione che per un decremento significativo delle proprietà meccaniche.

4.9 Confronto con formulazione per stampa 3D contenente MWCNTs

Al fine di paragonare due resine composite conduttive da utilizzare per stereolitografia 3D (con lo scopo di determinare quale fra queste sia la più performante rispetto alle caratteristiche di conducibilità e di proprietà meccaniche), è stato fatto un confronto fra la resina realizzata in questo lavoro e una resina a base PEGDA con nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) realizzata da Gonzalez et al. ^[9] (Figura 44).

I CNT sono caratterizzati da un elevato *aspect ratio* ($\sim 1000:1$), bassa densità, elevata resistenza ($\sim 100 \text{ GPa}$), alta tenacità (oltre i $1,000 \text{ GPa}$) e hanno la capacità di condurre elettricamente (resistività nell'ordine di dei $0.5 \mu\Omega\cdot\text{m}$ o meno, in funzione del diametro del nanotubo). ^[136] Queste caratteristiche rendono i CNT possibili candidati per l'incremento delle proprietà elettriche dei compositi polimerici, con inoltre la possibilità di aumentare le proprietà meccaniche del polimero. ^{[137] [138]}

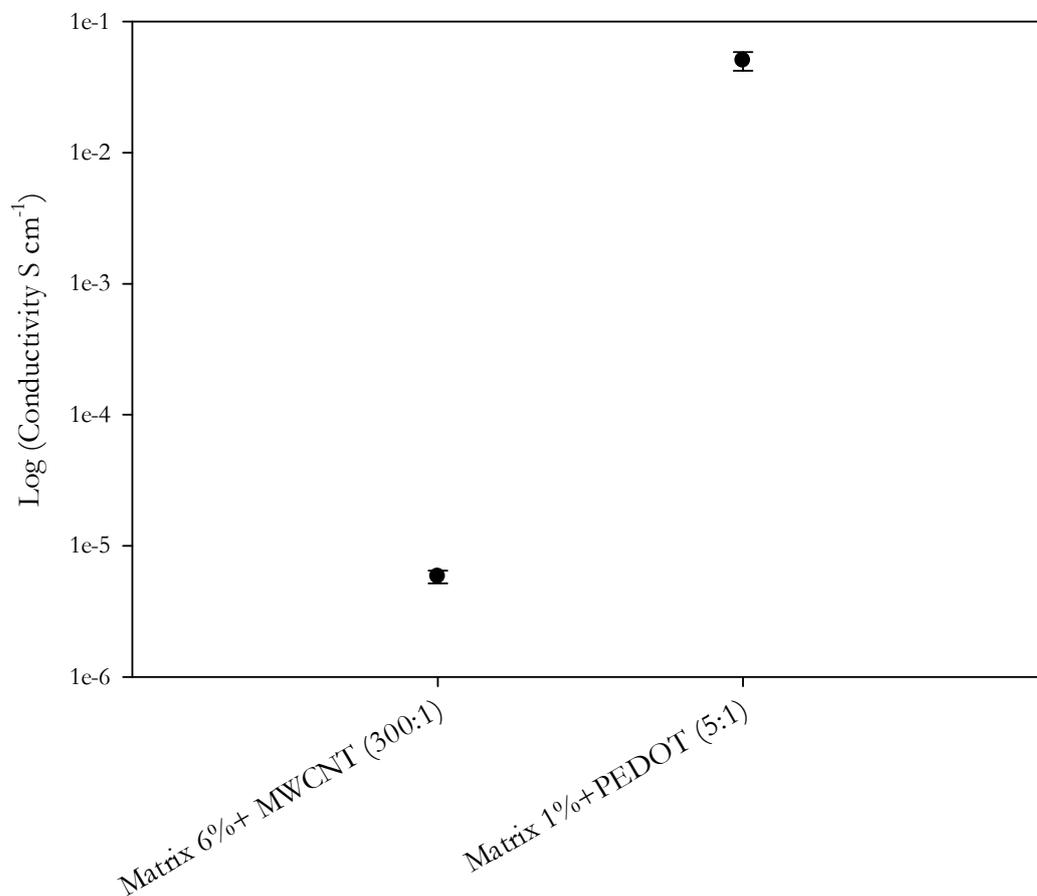


Figura 44 - Confronto dei valori ottenuti fra le migliori formulazioni nel caso di PEGDA con CNT (vedi riferimento nel testo) e di PEGDA con PEDOT. Si nota una maggiore conducibilità nel caso dell'uso di particelle di PEDOT di circa 4 ordini di grandezza rispetto all'uso dei CNT. Inoltre, la minore percentuale di PI del secondo caso (1% wt.) rispetto al primo caso (6% wt.) implica una migliore stabilità del PEGDA. Ogni misura è stata testata in triplicato. Per i provini contenenti MWCNTs, i parametri di stampa sono indicati nella pubblicazione citata. I provini contenenti PEDOT, sono stati creati tramite stampa stereolitografica 3D, utilizzando una potenza laser di 10 mW, un hatch distance di 0.05 mm e una velocità di scansione di 2000 mm·s⁻¹. Prima del test, ogni provino è stato pulito in 2-propanolo, seguito da una ulteriore reticolazione in forno UV per 10 minuti. Le facce delle basi minori del provino parallelepipedo (1 x 0.5 x 0.5 mm³) sono state metallizzate con una vernice acrilata a base di argento. Il test elettrico è stato effettuato con una prova a due punti utilizzando due elettrodi d'oro (applicazione di 11 differenti punti di potenziale da -1 a +1 V, delay 100 ms e compliance 0.1 A).

Rispetto al PEDOT, per l'ottenimento del reticolo percolativo con l'utilizzo dei MWCNTs devono essere utilizzate grandi quantità di materiale; l'utilizzo di elevate quantità in percentuale peso comporta tuttavia differenti problematiche di viscosità della resina e aggregazione delle strutture nanometriche. La formulazione ottimale della resina composita con MWCNTs prevede l'utilizzo di una matrice a base PEGDA 250 Mn, con aggiunta di PEGMEMA 500 Mn utilizzato per mantenere in sospensione i nanotubi, e di fotoiniziatore Irgacure® 819. La concentrazione ottimale di CNTMW è del 300:1 rispetto alla matrice, la quale garantisce la massima conducibilità possibile in questo tipo di formulazione.

Dai risultati ottenuti, è possibile valutare che la resina contenente il PEDOT in rapporto al 5:1 e con percentuale di DMSO del 5% risulta essere maggiormente conduttiva rispetto alla resina contenente i MWCNTs, con valori rispettivi di $5,05 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ e di $5,82 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.

È da notare che la formulazione contenente i MWCNTs è composta da una matrice contenente il 6% di PI rispetto al peso del PEGDA, mentre la formulazione contenente il PEDOT ne contiene l'1%. Questo fattore non influenza la comparazione dei dati, in quanto, come visto precedentemente, il valore di conducibilità elettrica del PEGDA con differenti concentrazioni di PI (0.5%, 1% e 6%) ha una discrepanza di valori che rientra all'interno di un singolo ordine di grandezza. Avendo una differenza molto più elevata fra i valori ottenuti fra le matrici contenenti MWCNTs e PEDOT rispetto alla differenza riportata dalla differente concentrazione di PI, si può concludere che la formulazione studiata in questa tesi risulti essere più conduttiva rispetto a quella contenente i nanotubi.

4.10 FESEM e EDX

L'analisi FESEM permette di ottenere informazioni riguardanti la morfologia e la composizione dei materiali attraverso una tecnica non distruttiva. Il microscopio a scansione elettronica è in grado di acquisire immagini ad elevatissima qualità, spaziando dalle dimensioni millimetriche a quelle nanometriche, grazie all'utilizzo di un raggio elettronico molto stretto, sia a bassa che alta energia, che permette l'ottenimento di una elevata risoluzione spaziale, minimizzando il danneggiamento del campione.

L'immagine del campione è ottenuta dall'analisi degli elettroni secondari che si generano nell'interazione del materiale con il fascio elettronico emesso dal microscopio.

In aggiunta al rivelatore di elettroni secondari, il microscopio elettronico SUPRA™ 40 è equipaggiato con un rivelatore di raggi X (*Energy Dispersive X-rays detector*) per la spettroscopia EDX, permettendo l'analisi quali-quantitativa dei materiali, con la possibilità di rilevare la presenza di elementi in tracce. L'EDX sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato che incide sul campione.

Dall'analisi morfologica dei campioni contenenti tre differenti percentuali di PEDOT all'interno della stessa matrice di PEGDA (1% wt. PI) + DMSO (5% wt.) si possono ottenere informazioni riguardanti l'ordine strutturale del PEGDA e delle agglomerazioni del PEDOT inglobate nella matrice.

Dall'analisi della superficie del campione è facilmente visibile come, al diminuire della concentrazione di PEDOT aumenti notevolmente l'ordine strutturale dato dal solo PEGDA. Gli agglomerati visibili nella Figura 45 – 2 sono dovuti alla massiccia presenza del PEDOT presente in rapporto 1:1 con la matrice, i quali modificano notevolmente la struttura del PEGDA.

Al rapporto 5:1 fra PEGDA e PEDOT si nota una minore presenza del polimero conduttivo; nella Figura 45 – 4 sono visibili agglomerati di particelle di PEDOT ben delineati ed inglobati nella matrice, la quale risulta maggiormente presente. Questo è dovuto al problema riscontrato nella creazione dei primi layer dei provini, per i quali si ha una minore incorporazione delle particelle del PEDOT all'interno della matrice.

Infine, si nota la quasi completa mancanza di PEDOT nella formulazione PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (10:1) + DMSO (5% wt.) nella Figura 45 – 5, dovuto alla sua elevata diluizione all'interno della matrice. In questo caso si nota con facilità la direzione di movimento del laser sulla superficie dall'osservazione di strisce allineate e poste ad una distanza di 0.05 mm, esattamente come *l'hatch distance* impostato.

Le numerose striature bianche possono essere associate alle cricche formatesi all'interno del PEGDA polimerizzato, il quale, per un effetto di rilassamento termico, tende a contrarsi (*shrinkage*) creando delle tensioni interne.

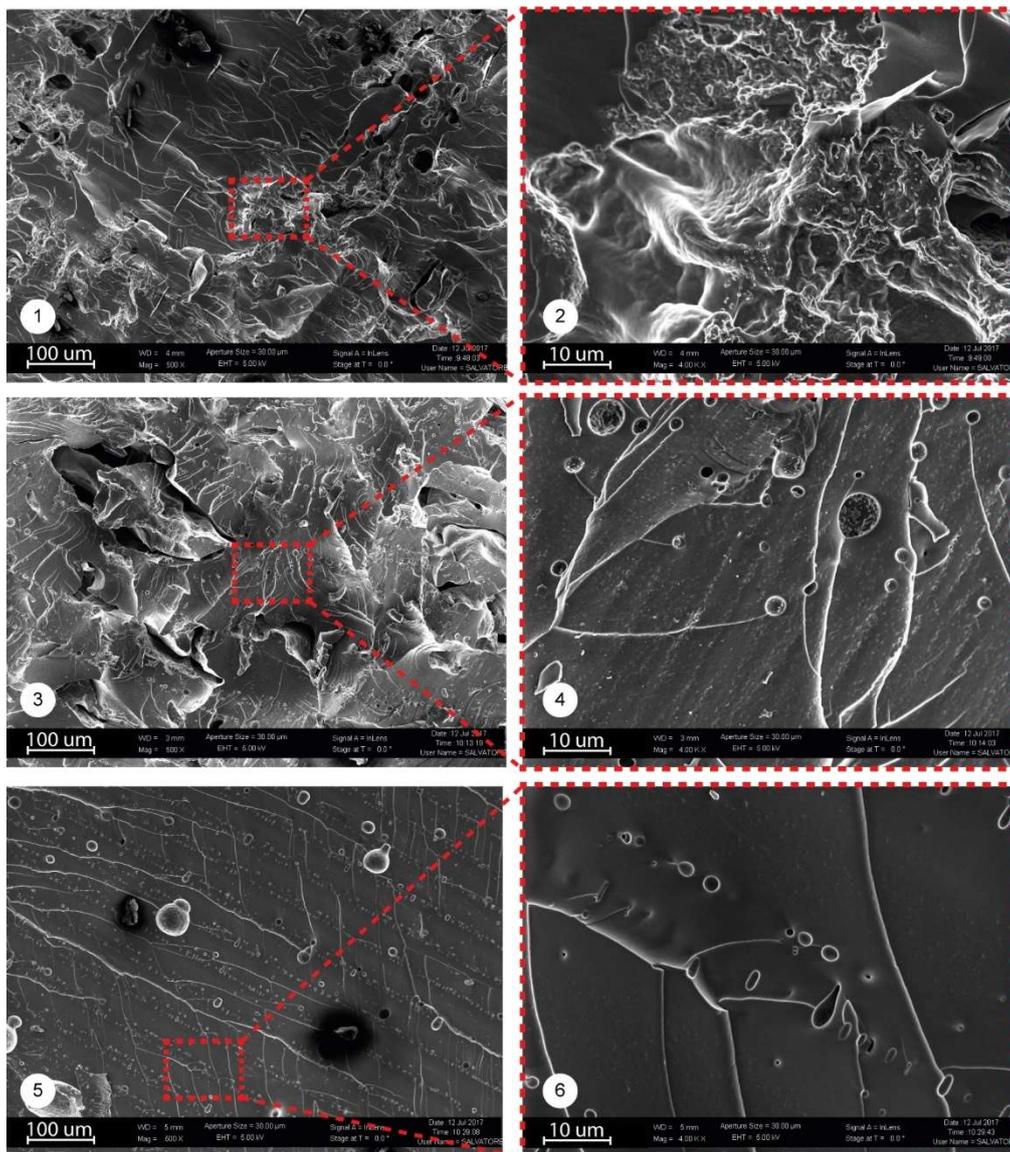


Figura 45 - Tre differenti campioni analizzati al FESEM con matrice PEGDA (1% wt. PI) + DMSO (5% wt.) e differenti concentrazioni di PEDOT: (1, 2) Campione PEDOT (1:1) rispetto al PEGDA e relativo ingrandimento. (3, 4) Campione PEDOT (5:1) rispetto al PEGDA e relativo ingrandimento. (5, 6) Campione PEDOT (10:1) rispetto al PEGDA e relativo ingrandimento. L'analisi è relativa alla superficie del campione. È possibile notare come alla diminuzione della concentrazione di PEDOT all'interno della matrice, aumenti l'ordine strutturale all'interno della fase PEGDA. Le striature bianche sono dovute a cricche della matrice PEGDA mentre le righe "a tratti" (visibile soprattutto nella (3, 4) sono dovute all'interazione del laser durante la fotopolimerizzazione.

Una ulteriore analisi è stata effettuata con l'utilizzo dell'EDX, per caratterizzare la composizione del campione in due differenti punti e per stabilirne la natura. Come si evince dalla tabella in (Figura 46), la composizione indica la presenza di una elevata quantità di carbonio C, presente per la struttura della catena principale dei polimeri, una minore presenza dell'ossigeno O, presente sia nel PEDOT che nel PEGDA, ed una piccola quantità di zolfo S, il quale garantisce che la particella osservata sia effettivamente di PEDOT, in quanto contenente il gruppo tiofenico. Inoltre, lo spettro risulta confermato anche in altri lavori studiati in letteratura ^[139].

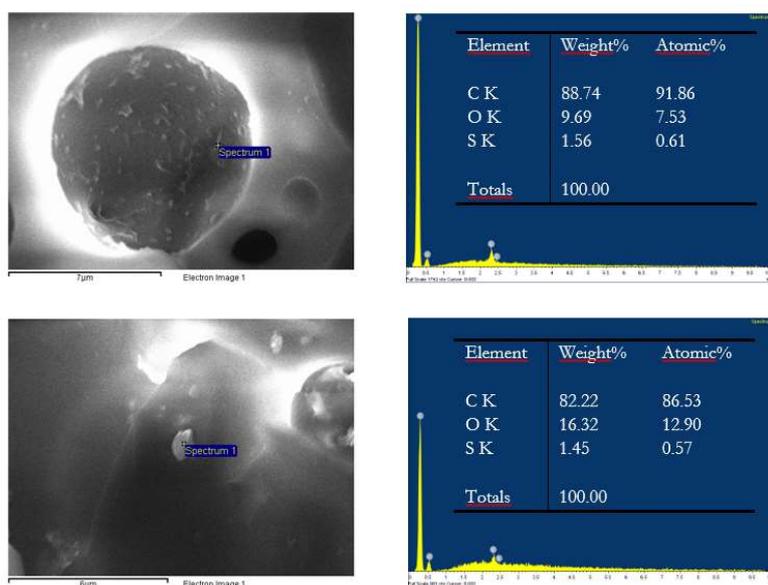


Figura 46 - Spettro EDX della superficie di due agglomerati particellari di PEDOT.

4.11 Angolo di contatto

La determinazione dell'angolo di contatto è facilmente realizzabile attraverso il calcolo dell'angolo tangente ad una goccia di liquido depositato sulla superficie del solido in esame. La conoscenza dell'angolo di contatto permette di definire la bagnabilità della superficie rispetto al liquido utilizzato. Se l'angolo di contatto θ risulta essere maggiore di 90° , la superficie risulterà essere non bagnabile dal liquido, mentre, se l'angolo di contatto θ risulta essere minore di 90° , la superficie risulterà bagnabile.

Attraverso la determinazione dell'angolo di contatto θ è possibile definire le tensioni superficiali delle varie fasi presenti (Figura 47), attraverso l'equazione di Young (Equazione 18):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad \text{Equazione 18}$$

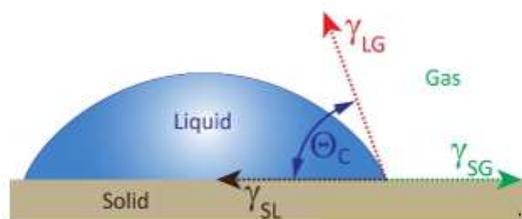


Figura 47 - Raffigurazione delle energie libere superficiali di un sistema composto da un solido sulla cui superficie è depositata una goccia di liquido, a contatto con del gas

Dove γ rappresenta l'energia libera superficiale fra le interfacce solido-gas (SG), solido-liquido (SL) e liquido-gas (LG).

Risulta quindi evidente come la bagnabilità di una superficie dipenda dal tipo di liquido utilizzato, in funzione dell'energia libera superficiale dell'interfaccia.

La conoscenza di questo valore permette di valutare il comportamento del materiale in un determinato ambiente, per esempio, quello acquoso, in modo tale da valutare la necessità di rivestimenti o funzionalizzazioni superficiali in caso di specifiche applicazioni (ad esempio, microfluidica ^[140], sensori di flusso ^[141], ecc.)

Per l'ottenimento del valore di θ , è stata utilizzata una goccia di acqua deionizzata. La goccia è stata depositata sia sulla superficie di un campione di solo PEGDA (PI) contenente DMSO, sia sulla superficie del campione PEGDA (PI) contenente DMSO e PEDOT in rapporto (5:1).

Dai risultati ottenuti (Figura 48), si nota come la superficie del PEGDA risulti meno bagnabile rispetto a quella composta PEGDA-PEDOT. Sapendo che il PEDOT risulta poco solubile in acqua, il risultato ottenuto non rispecchia la previsione teorica.

Dalla letteratura è risultato che il valore dell'angolo di contatto del PEGDA con una goccia di acqua deionizzata non si avvicina al valore di 84° , ma è un valore compreso fra

i 45° e i 50° [142, 61, 143], risultando quindi maggiormente bagnabile dall'acqua deionizzata rispetto al composito PEGDA-PEDOT. È possibile quindi che i campioni testati presentino delle impurità superficiali, che abbiano modificato il valore ottenuto.

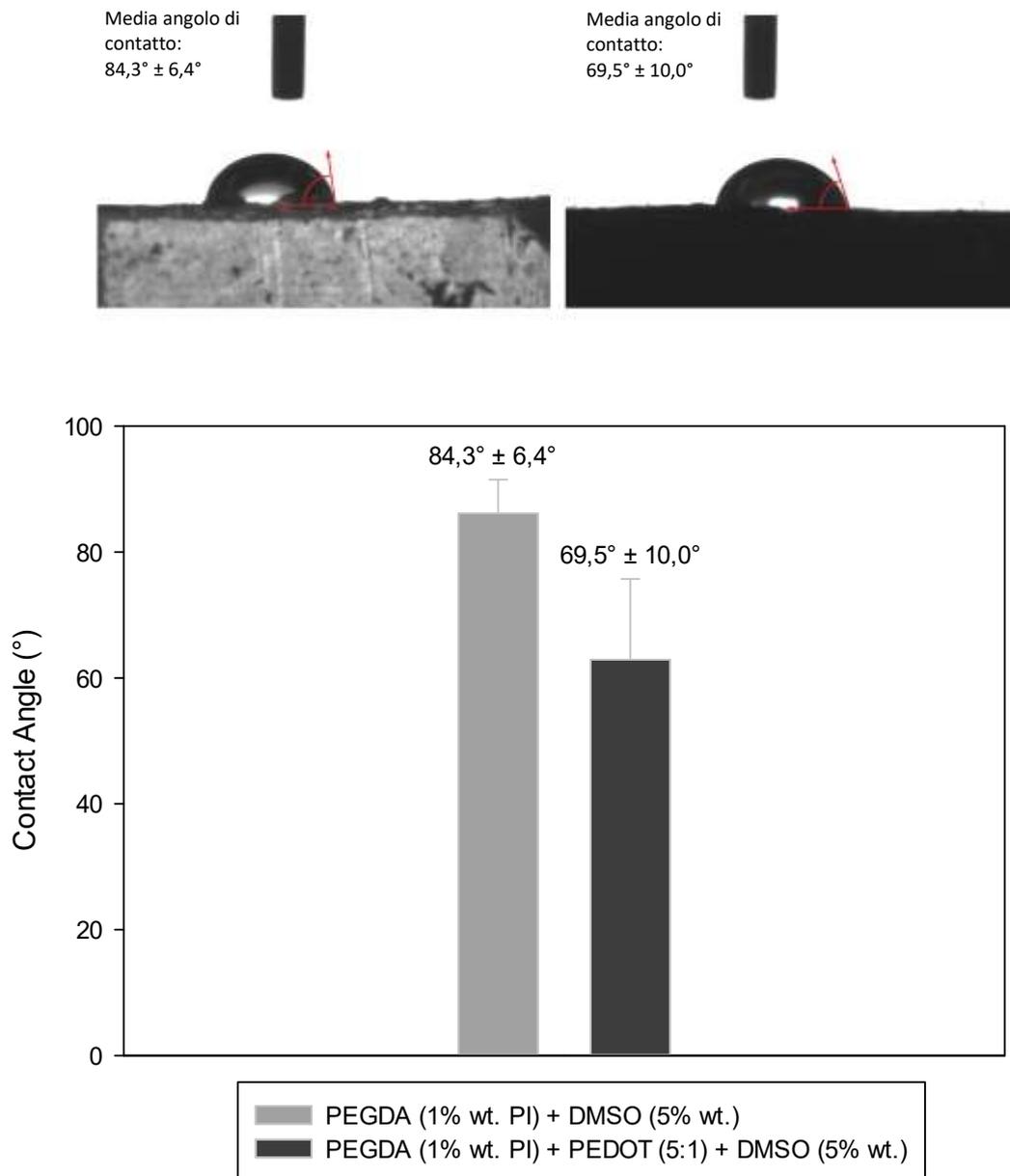


Figura 48 – Angolo di contatto di una goccia di acqua su superficie di PEGDA (1% wt. PI) + DMSO (5% wt.) a sinistra e PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (1:5) + DMSO (5%

wt.) a destra. L'angolo è stato determinato su una media di cinque misure in differenti punti del campione. I provini utilizzati sono stati creati tramite stampa stereolitografica 3D, utilizzando una potenza laser di 10 mW, un hatch distance di 0.05 mm e una velocità di scansione di 2000 mm·s⁻¹. Prima del test, ogni provino è stato pulito in 2-propanolo, seguito da una ulteriore reticolazione in forno UV per 10 minuti. Le facce delle basi minori del provino parallelepipedo (1 x 0.5 x 0.5 mm³) sono state metallizzate con una vernice acrilata a base di argento. Il test elettrico è stato effettuato con una prova a due punti utilizzando due elettrodi d'oro (applicazione di 11 differenti punti di potenziale da -1 a +1 V, delay 100 ms e compliance 0.1 A).

CAPITOLO 5

Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di concentrarsi nella creazione di un nuovo materiale, che fosse facilmente utilizzabile nell'ambito dell'additive manufacturing, e che avesse caratteristiche di conducibilità elettrica. Per la realizzazione di questo materiale, si è scelta la classe dei materiali polimerici, attraverso la tecnica della stereolitografia UV.

Siccome i polimeri intrinsecamente conduttivi non risultano essere polimerizzabili attraverso tecniche di stereolitografia UV, è stato necessario includere la fase conduttiva all'interno di una matrice che fosse facilmente reticolabile. Successivamente a prime sperimentazioni, la matrice scelta è stata una matrice di comune utilizzo nel settore della ricerca e nell'ambito della stereolitografia UV, formata da poli-etilenglicol-diacrilato, il PEGDA.

A seguito di questa scelta, è stato necessario individuare la corretta quantità di fotoiniziatore IRGACURE® 819 per ottenere, una volta reticolata, il corretto indurimento della resina.

Determinata la matrice ideale, il passaggio successivo è stato quello di determinare il polimero intrinsecamente conduttivo. La scelta è ricaduta su uno dei più promettenti

polimeri, utilizzato oramai in larga scala per la sua elevata conducibilità elettrica ($10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) per la creazione di sensori in film sottili, transistor, OLED e in celle fotovoltaiche organiche: il poli(3,4-etilenediossiofene), o PEDOT.

Purtroppo, il PEDOT risulta insolubile nei più comuni solventi; spesso, durante la sintesi, viene legato ad un secondo polimero, il poli-stirenesolfonato PSS, per permetterne la solubilità in acqua e altri solventi. La presenza del PSS limita la conducibilità elettrica, agendo da schermante sulle catene principali del PEDOT; per massimizzare le proprietà elettriche, è stato effettuato un trattamento specifico in una soluzione acida di acido solforico e acqua deionizzata per permettere la separazione dei due polimeri, ottenendo così una fase di solo PEDOT, utilizzabile come seconda fase nella preparazione della formulazione da stampare.

Durante le prime prove, si è subito notata una separazione fra le fasi di PEGDA e PEDOT durante il processo di stampa, portando alla sedimentazione del polimero conduttivo e alla sua incorretta inclusione all'interno della matrice PEGDA. In aggiunta, nel caso di quantità elevate di PEDOT, la viscosità della formulazione risultava troppo elevata, impedendo la corretta procedura di stampa 3D. Inoltre, una eccessiva sovrapolimerizzazione è stata individuata, portando alla reticolazione indesiderata dell'intera formulazione durante i cicli di stampa. Al fine di risolvere queste problematiche, è stata studiata una soluzione con l'utilizzo di differenti tensioattivi e surfattanti. Dai risultati ottenuti si è evinto che una migliore stabilità e la minore viscosità della sospensione sia ottenibile con l'utilizzo del dimetilsolfossido DMSO alla concentrazione ottimale del 5% in peso totale della formulazione. L'aggiunta del surfattante ha inoltre favorito la stabilità della resina quando processata al laser, impedendone la totale reticolazione.

La composizione finale, ottimizzata sia dal punto della formulazione chimica, sia dal punto delle caratteristiche di stampa necessarie, è risultata essere composta da:

- matrice di PEGDA;
- fotoiniziatore IRGACURE® 819 all'1% in peso rispetto alla matrice;
- polimero intrinsecamente conduttivo PEDOT in rapporto 1:5 rispetto al PEGDA con l'IRGACURE® 819;
- surfattante DMSO al 5% in peso totale della formulazione.

Stampata con i seguenti parametri:

- Potenza laser: 10 mW ($200 \text{ mW}\cdot\text{mm}^{-1}$)

- Velocità del laser: 2000 mm·s⁻¹
- Hatch spacing: 0.05 mm

Il risultato raggiunto è stata la creazione di un materiale composito in grado di condurre elettricamente, raggiungendo una conducibilità elettrica di 0.05 S·cm⁻¹ e caratterizzato da un modulo di Young di 21 MPa circa.

Futuri sviluppi

La possibilità di creare un materiale composito elettricamente conduttivo totalmente polimerico attraverso le tecniche di prototipazione rapida UV permette l'apertura a nuove strade nel campo della ricerca.

La semplicità della realizzazione, la possibilità di ottenere una elevata precisione geometrica e la conducibilità elettrica raggiunta sono fattori che motivano la continuazione della ricerca per questo nuovo materiale composito. Può risultare interessante l'ottenimento di un materiale che sia completamente biocompatibile, generando una minima, se non nulla, citotossicità nei confronti dei sistemi cellulari, dei tessuti e dei sistemi nervosi. In questo modo sarebbe possibile implementare l'utilizzo di questo materiale per la creazione di sistemi di controllo nel campo biomedicale, andando a generare, per esempio, sonde o sensori da poter inserire sotto pelle, garantendo l'assenza di saldature, la presenza di seconde parti per l'ottenimento del circuito elettrico o la necessità di aumentare il numero di passaggi per la creazione dell'oggetto finale.

La matrice PEGDA utilizzata è già largamente utilizzata nel settore biomedico, come è stato pure verificato che il PEDOT e il DMSO non risultino essere dannosi alla salute. Purtroppo, la resina composita prodotta potrebbe risultare citotossica per la presenza del fotoiniziatore IRGACURE® 819, il quale può lasciare traccia di radicali residui, estremamente dannosi per i sistemi biologici. L'analisi della citotossicità del materiale sarà uno dei primi futuri lavori che verranno effettuati, in modo tale da poter ottimizzare la formulazione anche dal punto di vista biomedico. Sono già stati selezionati differenti fotoinizzatori, che risulterebbero dalla letteratura avere una bassa citotossicità, quali la riboflavina^[144] e l'IRGACURE® 2959^[145].

Un secondo importante passo avanti per quanto riguarda la formulazione della resina, sarà quello di ottimizzarne la stabilità attraverso l'inserimento di adeguate molecole atte all'assorbimento di radiazioni secondarie (per esempio quelle presenti nell'ambiente) e/o all'assorbimento della radiazione prodotta dal laser che viene diffusa nella resina durante la fotopolimerizzazione, in modo tale da prevenire eventuali indurimenti e reticolazioni non voluti. Esistono numerosi foto-assorbitori sul mercato e sarà quindi necessario una completa ed attenta valutazione dei risultati ottenuti attraverso l'utilizzo di differenti molecole. ^[146]

Ulteriore sviluppo possibile sarebbe quello di poter utilizzare il materiale per la creazione di sensori per la determinazione di stati di tensioni dovuti a flessioni o torsioni del materiale. Infatti, siccome la conducibilità elettrica è data dal contatto dei differenti domini di PEDOT inclusi nella matrice di PEGDA, la presenza di uno stato flettente porterebbe all'allontanamento o all'avvicinamento di questi domini, producendo una variazione della conducibilità del materiale. Analizzando i dati di corrente-potenziale rispetto alla flessione o torsione prodotta, sarebbe possibile utilizzare il materiale per la creazione di componenti adatti alla determinazione dello sforzo applicato sul componente stesso. Dal momento che il materiale prodotto ha una maggiore resistenza alla compressione piuttosto che alla flessione o torsione, data la sua fragilità, sarà necessario valutare una nuova formulazione per il miglioramento di queste caratteristiche. Una possibile soluzione potrà essere quella dell'inserimento di una frazione in peso di poli-dimetilsilossano (PDMS) funzionalizzato con gruppi metacrilati ^[147, 148], o di particelle di idrossiapatite (HA) ^[149], che, oltre a rendere estremamente flessibile il PEGDA, sono materiali biocompatibili.

Circuito Elettrico

A scopo dimostrativo, è stato realizzato un circuito elettrico in cui sono presenti due differenti LED, posti in parallelo fra loro, alimentati dalla stessa batteria. Per ognuno dei due LED, viene collocata una resistenza creata attraverso la stampa stereolitografica di un parallelepipedo (1 cm x 0.5 cm x 0.5 cm). La prima resistenza è composta da PEGDA (1% wt. PI) + DMSO (5% wt.) mentre la seconda resistenza è composta da PEGDA (1% wt. PI) + PEDOT (5:1) + DMSO (5% wt.), ovvero la formulazione studiata ed ottimizzata in questo lavoro di tesi.

Il circuito elettrico equivalente è il seguente (Figura 49):

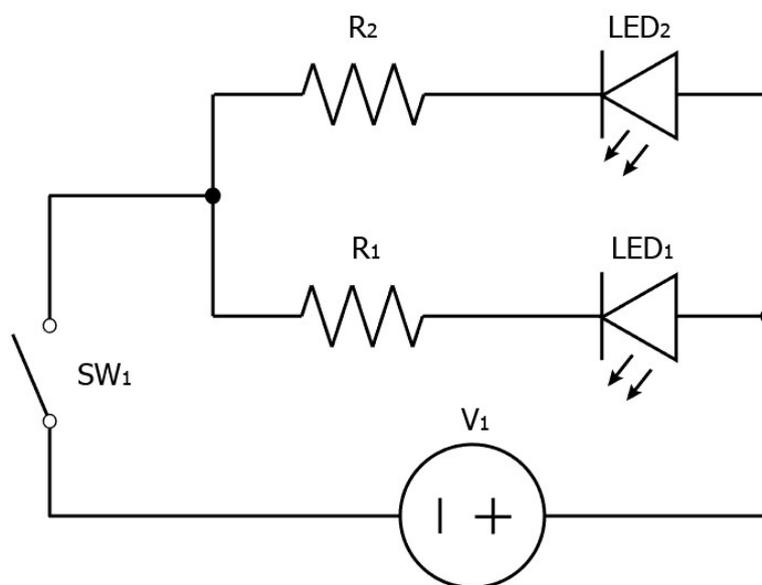


Figura 49 - Schema del circuito elettrico realizzato a scopo dimostrativo. R_1 e R_2 rappresentano due resistenze composte dai materiali stampanti, rispettivamente di PEGDA-PEDOT e di solo PEGDA.

Dove con R_1 si indica la resistenza composta dal componente conduttivo (contenente PEDOT) e con R_2 la resistenza composta dal componente non conduttivo (contenente solo PEGDA). Il circuito è alimentato da una batteria da 9V, indicata come V_1 ; il tasto di accensione è SW_1 . LED_1 e LED_2 indicano i due differenti LED posti in serie alle rispettive resistenze.

Accendendo il circuito, è possibile verificare come il led posto in serie alla R_1 risulti illuminato mentre il led posto in serie alla R_2 risulti spento (Figura 50). In questo modo, è possibile appurare come la resistenza PEGDA-PEDOT permetta il passaggio della corrente rispetto alla resistenza PEGDA.

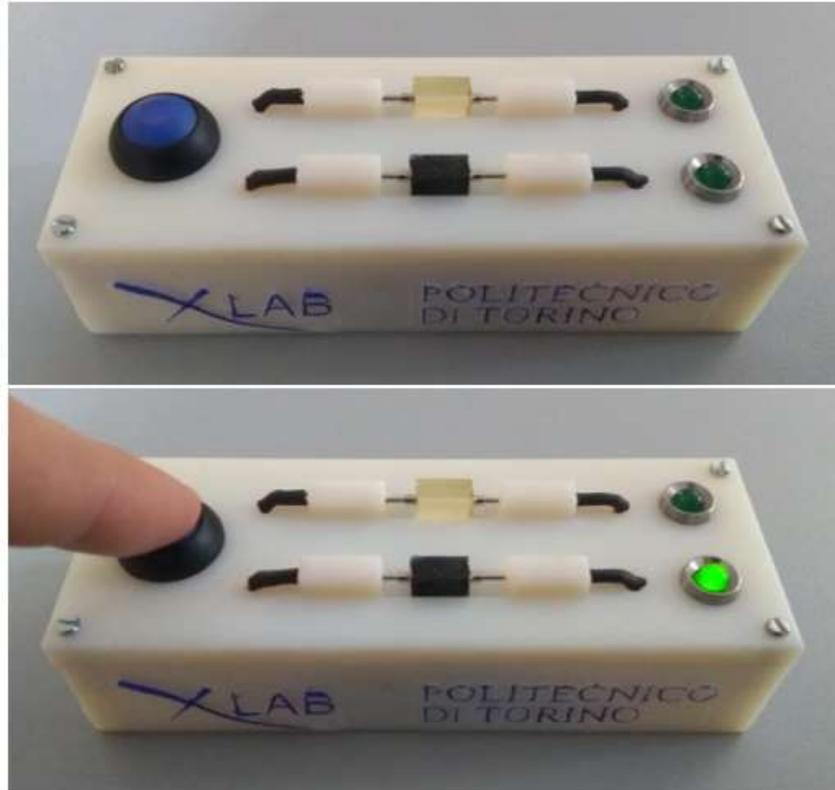


Figura 50 - Circuito dimostrativo: in alto il pulsante risulta aperto, e quindi non vi è corrente che circola nel circuito; in basso il pulsante viene chiuso, permettendo di verificare che solo il led in serie alla resistenza formata di PEGDA-PEDOT si illumina.

Le resistenze misurate sono le seguenti (Tabella 8):

Tabella 8 - Resistenze misurate per R1 e R2 del circuito elettrico creato

	Resistenza (Ω)
PEGDA-PEDOT (R_1)	333
PEGDA (R_2)	333000

Per la realizzazione del circuito, viene creato un supporto tramite la stampante Object30 prodotta dalla Stratasys, nel quale vengono inseriti tutti gli elementi necessari. Il materiale utilizzato è prodotto dall'azienda medesima, ed è una specifica formulazione realizzata per la stampante. Durante il processo di stampa, si ha l'apporto del materiale per la realizzazione dell'oggetto desiderato e, laddove ce ne fosse bisogno, l'apporto di materiale

di supporto per evitare il cedimento della struttura. Il materiale di supporto è facilmente rimovibile alla fine della stampa attraverso un getto d'acqua pressurizzato.

BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ B. Wiedemann, K.-H. Dusel and J. Eschl, 1995, Investigation into influence of material and process on part distortion - *Rapid Prototyping Journal*, Volume 1, Number 3, 17–22, [doi: 10.1108/13552549510094232]
- ² K. Chockalingam, N. Jawahar and U. Chandrasekhar, 2006, Influence of layer thickness. *Rapid Prototyping Journal*, Volume 12, Number 2, 106–113, [doi:10.1108/13552540610652456]
- ³ M. Rong, M. Zhang, H. Liu, H. Zeng, 1999, Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxy resin, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 6169–6178, [doi:10.1016/S0032-3861(98)00820-9]
- ⁴ E. Fantino, A. Chiappone, F. Calignano, M. Fontana, F. Pirri, I. Roppolo, 2016, In Situ Thermal Generation of Silver Nanoparticles in 3D Printed Polymeric Structures., *Materials*. 9(7), 589, [doi:10.3390/ma9070589]
- ⁵ L. Hu, M. Pasta, F. La Mantia, L. Cui, S. Jeong, H.D. Deshazer, J.W. Choi, S.M. Han, Y. Cui, 2010, Stretchable, Porous, and Conductive Energy Textiles, *Nano Lett.* 10 (2010) 708–714, [doi:10.1021/nl903949m]
- ⁶ M. Mohl, A. Dombovari, R. Vajtai, P.M. Ajayan, K. Kordas, Self-assembled large-scale metal alloy grid patterns as flexible transparent conductive layers, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13710, [doi:10.1038/srep13710]
- ⁷ M.-W. Wang, T.-Y. Liu, D.-C. Pang, J.-C. Hung, C.-C. Tseng, 2014, Inkjet printing of a pH sensitive palladium catalyst patterns of ITO glass for electroless copper, *Surf. Coatings Technol.* 259 (2014) 340–345, [doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.031]
- ⁸ S. Kapoor, M. Goyal, P. Jindal, Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNT) on Mechanical Properties of Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) Nano-Composite, 2017, *Indian J. Sci. Technol.* 10 (2017) 1–6. [doi:10.17485/ijst/2017/v10i17/114413]
- ⁹ G. Gonzalez, A. Chiappone, I. Roppolo, E. Fantino, V. Bertana, F. Perrucci, L. Scaltrito, F. Pirri, M. Sangermano, 2017, Development of 3D printable formulations containing CNT with enhanced electrical properties, *Polymer (Guildf)*. 109 (2017) 246–253. [doi:10.1016/j.polymer.2016.12.051]
- ¹⁰ Y. Liu, W. Xiong, L.J. Jiang, Y.S. Zhou, Y.F. Lu, 2016, Precise 3D printing of micro/nanostructures using highly conductive carbon nanotube-thiol-acrylate composites, *Laser 3D Manufacturing III*, 2016, vol 9738, 973808, [doi:10.1117/12.2214862]
- ¹¹ Esther García-Tuñón, Suelen Barg, Jaime Franco, Robert Bell, Salvador Eslava, Eleonora D’Elia, Robert Christopher Maher, Francisco Guitian, and Eduardo Saiz, 2015, Printing in Three Dimensions with Graphene, *Adv. Mater.* 2015, [doi:10.1002/adma.201405046]
- ¹² XiaojunWei, DongLi, Weijiang, ZhemingGu, XiaojuanWang, ZengxingZhang, ZhengzongSun, 2015, Printable Graphene Composite, *Scientific Reports*, 5:11181, [doi:10.1038/srep11181]
- ¹³ Benito Roman-Manso, Filipe M. Figueiredo, Beatriz Achiaga, Rafael Barea, Domingo Perez-Coll, Aaron Morelos-Gomez, Mauricio Terrones, Maria Isabel Osendi, Manuel Belmonte, Pilar Miranzo, 2016, Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites, *Carbon*, Volume 100, 2016, Pages 318-328, [doi:10.1016/j.carbon.2015.12.103]
- ¹⁴ S. Ummartyotin, J. Juntaro, C.Wu, M. Sain, and H.Manuspiya, 2011, Deposition of PEDOT: PSS Nanoparticles as a Conductive Microlayer Anode in OLEDs Device by Desktop Inkjet Printer, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2011, 606714, 7pages, [doi:10.1155/2011/606714]

-
- ¹⁵ H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend¹, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, 2000, High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits, *Science*, 2000:Vol. 290, Issue 5499, pp. 2123-2126, [doi:10.1126/science.290.5499.2123]
- ¹⁶ J. Rivnay, R. M. Owens, G. G. Malliaras, 2014, The Rise of Organic Bioelectronics, *Chem. Mater.*, 2014, 26 (1), pp 679–685, [doi:10.1021/cm4022003]
- ¹⁷ M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, 2007, Organic Bioelectronics, *Adv. Mater.*, Volume 19, Issue 20, [doi:10.1002/adma.200700419]
- ¹⁸ E. Bihar, T. Roberts, M. Saadaoui, T. Hervé, J. De Graaf, G. Malliaras, 2017, Inkjet-Printed PEDOT:PSS Electrodes on Paper for Electrocardiography, *Adv. Healthcare Mater.*, 1601167, [doi: 10.1002/adhm.201601167]
- ¹⁹ Eom S H, Senthilarasu S, Uthirakumar P, 2009, Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer, *Organic Electronics*, Volume 10, Issue 3, May 2009, Pages 536-542, [doi:10.1016/j.orgel.2009.01.015]
- ²⁰ Stefano Laia, Piero Cosseddu, Alessandra Zucca, Alberto Loia, Annalisa Bonfiglio, 2017, Combining inkjet printing and chemical vapor deposition for fabricating low voltage, organic field-effect transistors on flexible substrates, *Thin Solid Films*, Volume 631, 1 June 2017, Pages 124-131, [doi:10.1016/j.tsf.2017.04.021]
- ²¹ S.Olivier, E.Ishow, S. Meunier Della-Gatta, T.Maindrone, 2017, Inkjet deposition of a hole-transporting small molecule to realize a hybrid solution-evaporation green top-emitting OLED, *Organic Electronics*, Volume 49, October 2017, Pages 24-32, [doi:10.1016/j.orgel.2017.06.017]
- ²² Kestutis Kurselis, Roman Kiyan, Victor N. Bagratashvili, Vladimir K. Popov, Boris N. Chichkov, 2013, 3D fabrication of all-polymer conductive microstructures by two photon polymerizations, *Optics Express*, Vol. 21, Issue 25, pp. 31029-31035 (2013), [doi:10.1364/OE.21.031029]
- ²³ Dufour P, 1993, State-of-the-art and trends in radiation curing, *Radiation curing in polymer science and technology – Vol I: fundamentals and methods*, Elsevier Applied Science, London & New York
- ²⁴ Crivello JV, Dietliker K, 1998, Photoinitiators for free radical, cationic & anionic photopolymerisation, 2nd ed., Vol. III, *Bradley G. (ed) Chemistry & technology of UV & EB, formulation for coatings, inks and paints*. John Wiley & Sons, Inc., Chichester & New York.
- ²⁵ Esha S Desai, Mary Y Tang, Amy E Ross and Richard A Gemeinhart, 2012, Critical factors affecting cell encapsulation in superporous hydrogels, *Biomedical Materials*, Volume 7, Number 2, [doi:10.1088/1748-6041/7/2/024108]
- ²⁶ Ke Jing Fang, Chang Jun Hou, Cheng Hong Huang, Xiao Gang Luo, Su Yi Zhang, Cai Hong Shen, Dan Qun Huo, 2013, The Rapid Fabrication of Hydrogel Microfluidic Chip for Cell Capture Culture and Metabolites Detection, *Key Engineering Materials*, Vols. 562-565, pp. 632-636, [doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.562-565.632]
- ²⁷ M. Sangermano, F. Marino, N. Reuel, M.S. Strano, 2011, Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes as Radical Photoinitiators, *Macromol. Chem. Phys.*, 212 (14) (2011), [doi:10.1002/macp.201100076]
- ²⁸ Decker C, Elazouk B, 1995, Laser curing of photopolymers. *Current trends in polymer photochemistry*. Ellis Horwood, New York, pp 130
- ²⁹ Dusek K., Network formation involving polyfunctional polymer chains. *Polymer networks: principles of their formation, structure and properties*. London: Blackie Academic and Professional, pp 64-92.

-
- ³⁰ Andrzejewska E, 2001, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*, 26, 4, 605-665, ISSN: 0079-6700
- ³¹ Gibson I., Rosen D., Stucker B., 2010, Photopolymerization Processes. *Additive Manufacturing Technologies*. Springer, [ISBN: 978-1-4419-1119-3], [doi:10.1007/978-1-4419-1120-9_4]
- ³² Adrian P. Sutton, 1993, Electronic Structure of Materials, *Clarendon Press*, [ISBN: 0-19-851754-8]
- ³³ Charles Kittel, 1996, Introduction to Solid State Physics, Seventh Edition, New York, *Wiley*, pp. 179, [ISBN 0-471-11181-3]
- ³⁴ M. Ali Omar, 1993, Elementary Solid State Physics: Principles and Applications, *Wesley Series in Solid State Science*, [ISBN 0-201-60733-6]
- ³⁵ Evaristo, 2004, Electrical properties of polymers, *Marcel Dekker Inc* [ISBN: 0-8247-5346-1]
- ³⁶ Boudenne, Abderrahim, Laurent Ibos, and Yves Candau, 2011, Handbook of Multiphase Polymer Systems, edited by Abderrahim Boudenne, et al., *Wiley*, [ISBN: 978-0-470-71420-1]
- ³⁷ IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997), [ISBN 0-9678550-9-8], [doi:10.1351/goldbook]
- ³⁸ Simpson J O, St.Clair A K, 1997, Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides, *Thin Solid Films, Volumes*, 308-309, 480-485, [doi:10.1016/S0040-6090(97)00481-1]
- ³⁹ Hua Bai, Gaoquan Shi, 2007, Gas Sensors Based on Conducting Polymers, *Sensors*, 7, 267-307, 1424-8220
- ⁴⁰ P. Bujard, K. Munk, G. Kuehnlein, 1994, Thermal conductivity of a chain of particles in close contact in a matrix of epoxy resin, *Thermal Conductivity 22*, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster
- ⁴¹ G. Wu, J. Lin, Q. Zheng, M. Zhang, 2006, Correlation between percolation behavior of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene, *Polymer*, Volume 47, Issue 7, 22 March 2006, Pages 2442-2447, [doi:10.1016/j.polymer.2006.02.017]
- ⁴² W. Thongruang, R.J. Spontak, C.M. Balik, 2002, Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber, *Polymer*, Volume 43, Issue 8, April 2002, Pages 2279-2286, [doi:10.1016/S0032-3861(02)00043-5]
- ⁴³ Jing Yang , Ying Liu , Siliang Liu , Le Li , Chao Zhang, 2017, Conducting polymer composites: material synthesis and applications in electrochemical capacitive energy storage, *Mater. Chem. Front.*, 1, 251-268 [doi:10.1039/C6QM00150E]
- ⁴⁴ Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Nobel Prize in Chemistry 2000 "for the discovery and development of conductive polymers", (www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/, visitato il 14 marzo 2018)
- ⁴⁵ A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, 1988, Solitons in conducting polymers, *Rev. Mod. Phys.*, 60, 781, [doi:10.1103/RevModPhys.60.781]
- ⁴⁶ Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger, 1980, Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives, *Synthetic Metals*, Volume 1, Issue 2, Pages 101-118, [doi: 10.1016/0379-6779(80)90002-8]
- ⁴⁷ R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, 2014, Conducting polymers: Toward a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, Volume 10, Issue 6, Pages 2341-2353, [doi:10.1016/j.actbio.2014.02.015]

-
- ⁴⁸ Terje A. Skotheim, John Reynolds, 2006, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*, CRC Press, Dec 26, 2006 - Technology & Engineering - 1024 pages
- ⁴⁹ Li Y., 2015, *Conducting Polymers*, *Organic Optoelectronic Materials, Chemistry, vol 91*. Springer, [ISBN 978-3-319-16861-6], [doi:10.1007/978-3-319-16862-3_2]
- ⁵⁰ Cao Y, Smith P, Heeger AJ, 1993, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 57, Issue 1, Pages 3514-3519, [doi:10.1016/0379-6779(93)90468-C]
- ⁵¹ H. Munstedt, 1988, Ageing of electrically conducting materials, *Polymer*, Volume 29, Issue 2, Pages 296-302, [doi:10.1016/0032-3861(88)90337-0]
- ⁵² Adilet Zhakeyev, Panfeng Wang, Li Zhang, Wenmiao Shu, Huizhi Wang, and Jin Xuan, 2017, Additive Manufacturing: Unlocking the Evolution of Energy Materials, *Advance Science*, Volume 4, Issue 10 [doi:10.1002/advs.201700187]
- ⁵³ T. Czvikoviszky, 2003, Advances in radiation chemistry of polymers, *Proceedings of a Technical Meeting Held in Notre Dame*, IAEA, [ISBN 92-0-112504-6]
- ⁵⁴ Masaru Kawana, Jun-ichiro Takahashi, Jinxin Guo, and Yasuo Tomita, 2015, Measurement of polymerization-shrinkage evolution during curing in photopolymer with a white-light Fabry-Pérot interferometer, *Optics Express Vol. 23*, Issue 12, pp. 15356-15364, [doi:10.1364/OE.23.015356]
- ⁵⁵ D Karalekas, A Aggelopoulos, 2003, Study of shrinkage strains in a stereolithography cured acrylic photopolymer resin, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 136, Issues 1–3, 10 May 2003, Pages 146-150, [doi:10.1016/S0924-0136(03)00028-1]
- ⁵⁶ Tai Yeon Lee, Jacquelyn Carioscia, Zachary Smith†, Christopher N. Bowman, 2007, Thiol–Allyl Ether–Methacrylate Ternary Systems. Evolution Mechanism of Polymerization-Induced Shrinkage Stress and Mechanical Properties, *Macromolecules*, 2007, 40 (5), pp 1473–1479, [doi:10.1021/ma0624954]
- ⁵⁷ N.B. Cramer, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, 2011, Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials, *Journal of Dental Research*, Vol 90, Issue 4, [doi:10.1177/0022034510381263]
- ⁵⁸ W. L. Wang, C. M. Cheah, J. Y. H. Fuh, L. Lu, 1996, Influence of process parameters on stereolithography part shrinkage, *Materials & Design*, Volume 17, Issue 4, Pages 205-213, [doi:10.1016/S0261-3069(97)00008-3]
- ⁵⁹ Abhimanyu Sabnis, Maham Rahimi, Christopher Chapman, Kytai T. Nguyen, 2009, Cytocompatibility studies of an in situ photopolymerized thermoresponsive hydrogel nanoparticle system using human aortic smooth muscle cells, *J Biomed Mater Res A*, 91(1): 52–59, [doi:10.1002/jbm.a.32194]
- ⁶⁰ Lynn, A. D., Kyriakides, T. R. & Bryant, S. J., 2010, Characterization of the in vitro macrophage response and in vivo host response to poly(ethylene glycol)-based hydrogels, *J. Biomed. Mater*, 93, 941–53 (2010), [doi:10.1002/jbm.a.32595]
- ⁶¹ Hongbin Zhang, Lei Wang, Li Song, Guoguang Niu, Hui Cao, Guojie Wang, Huai Yang, Siquan Zhu, 2010, Controllable Properties and Microstructure of Hydrogels Based on Crosslinked Poly(ethylene glycol) Diacrylates with Different Molecular Weights, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, 531–540 (2011), [doi:10.1002/app.33653]
- ⁶² Jason P. Mazzocchi, Donald L. Foke, Harihara Baskaran, Peter N. Pintauro, 2009, Mechanical and cell viability properties of crosslinked low- and high-molecular weight poly(ethylene glycol) diacrylate blends, *Journal of biomedical materials research, Part A* 1549-3296, Vol 93, 2, [doi:10.1002/jbm.a.32563]
- ⁶³ Aldrich Materials Science, 2010, Materials for Biomedical Applications, *Material Matter*, Volume 5, Number 3, 2010

-
- ⁶⁴ Yinghong Xiao, Lei He, Jianfei Che, 2012, An effective approach for the fabrication of reinforced composite hydrogel engineered with SWNTs, polypyrrole and PEGDA hydrogel, *J. Mater. Chem.*, 2012,22, 8076-8082, [doi:10.1039/C2JM30601H]
- ⁶⁵ Ling-Yi Ke, Zong-Keng Kuo, Yu-Shih Chen, Hsiang-Wen Tseng, Cheng-Hsien Liu, 2012, PEGDA-based photocrosslinking platform for real time cell trapping, *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 1272-5749, [doi:10.1109/NEMS.2012.6196748]
- ⁶⁶ A Cavallo, M Madaghiele, U Masullo, 2017, Photo-crosslinked poly (ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) hydrogels from low molecular weight prepolymer: Swelling and permeation studies, *Journal of applied polymer science*, Vol 134, 2, 0021-8995, [doi:10.1002/app.44380]
- ⁶⁷ Hageman HJ, 1989, Photoinitiators and photoinitiation mechanisms of free-radical polymerization processes, *Photopolymerization and photoimaging science and technology*. Elsevier Science, London, pp 1-53
- ⁶⁸ K. Dietliker, A Compilation of Photoinitiators, Commercially available for UV today, SITA Series In Surface, Coatings Technologies, Edinburgh, London UK, 2002, pp. 63
- ⁶⁹ M. Weber, N. J. Turro J., 2003, A Novel Approach for Measuring Absolute Rate Constants by Pulsed Electron Spin Resonance: Addition of Phosphinoyl and 2-Hydroxy-2-propyl Radicals to Several Alkenes, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107 (18), pp 3326–3334, [doi:10.1021/jp021790x]
- ⁷⁰ T. N. Makarov, A. N. Savitsky, K. Möbius, D. Beckert, H. Paul, 2005, Multifrequency Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Investigations after Photolysis of Phosphine Oxide Photoinitiators. Dependence of Triplet Mechanism Chemically Induced Dynamic Electron Polarization on Microwave Frequency, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109 (10), pp 2254–2263, [doi:10.1021/jp0454725]
- ⁷¹ Leppard D G, Koehler M, Hug G U, inventors. Novel Acylphosphine Oxides. 9607662 A1. PCT Int. Appl. Patent. 1996 Mar 14
- ⁷² T. Sumiyoshi, W. Schnabel, A. Henne, P. Lechtken, 1985, On the photolysis of acylphosphine oxides: 1. Laser flash photolysis studies with 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, *Polymer*, Volume 26, Issue 1, January 1985, Pages 141-146, [doi:10.1016/0032-3861(85)90069-2]
- ⁷³ Kajiwara et al. - ESR Study on Polymerization with TMDPO - Macromolecules, Vol. 26, No. 7, 1993
- ⁷⁴ Ciba® IRGACURE® 819 Photoinitiator Datasheet
- ⁷⁵ Photoinitiators for UV Curing - Formulators' Guide for Coatings – Ciba
- ⁷⁶ Brian F. Dillman, 2013, The kinetics and physical properties of epoxides, acrylates, and hybrid epoxy-acrylate photopolymerization systems, PH.D. Thesis, University of Iowa
- ⁷⁷ Ouyang J, Chu CW, Chen FC, 2005, High-conductivity poly (3, 4-ethylenedioxy-thiophene):poly (styrene sulfonate) film and its application in polymer opto-electronic devices, *Advanced Functional Materials*, 2005; 15: 203–208, [doi:10.1002/adfm.200400016]
- ⁷⁸ Li D, Guo LJ., 2008, Organic thin film transistors and polymer light-emitting diodes patterned by polymer inking and stamping, *Journal of Physics D:Applied Physics*, 2008; 41:105–115, [doi:10.1088/0022-3727/41/10/105115]
- ⁷⁹ Vosgueritchian M, Lipomi DJ, Bao Z., 2012, Highly conductive and transparent PEDOT:PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes, *Advanced Functional Materials*, 2012; 22: 421 – 428, [doi:10.1002/adfm.201101775]
- ⁸⁰ Liu FJ., 2008, Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrene sulfonic acid)-polyaniline for super-capacitor, *Journal of Power Sources*, Volume 182, Issue 1, 2008, Pages 383-388, [doi:10.1016/j.jpowsour.2008.04.008]

-
- ⁸¹ Kristin M. Persson, Roger Karlsson, Karl Svennersten, Susanne Löffler, Edwin W. H. Jager, Agneta Richter-Dahlfors, Peter Konradsson, and Magnus Berggren, 2011, Electronic control of cell detachment using a self-doped conducting polymer, *Advanced Materials*, 2011; 23 : 4403–4408, [doi:10.1002/adma.201101724]
- ⁸² H. W. Heuer, R. Wehrmann, and S. Kirchmeyer, 2002, Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Poly(styrene sulfonate), *Advanced Functional Materials*, 12, 89-94 (2002), [doi:10.1002/1616-3028]
- ⁸³ Y. Xia, J. Ouyang, J., 2011, PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells, *J. Mater. Chem.*, 2011,21, 4927-4936, [doi:10.1039/C0JM04177G]
- ⁸⁴ Heywang, G., and F. Jonas. 1992. *Adv Mater* 4 (2):117.
- ⁸⁵ L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, 2000, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, *Advanced Materials* **12**, 481-494 (2000)
- ⁸⁶ Reuter, K., A. Karbach, H. Ritter, and N. Wrubbel. 2003, EP 1 440 974 A2 (Bayer AG)
- ⁸⁷ T. Johansson, L. A. A. Pettersson, and O. Inganäs, 2002, Conductivity of de-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Synthetic Metals*, Volume 129, Issue 3, August 2002, Pages 269-274, [doi:10.1016/S0379-6779(02)00086-3]
- ⁸⁸ X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. van der Auweraer, W. R. Salaneck, M. Berggren, 2006, The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Poly(styrenesulfonate) (PEDOT–PSS) Plastic Electrodes, *Chem. Mater.*, 2006, 18 (18), pp 4354–4360, [doi:10.1021/cm061032+]
- ⁸⁹ J. Parameswaranpillai, S. Thomas, Y. Grohens, 2015, Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities, in *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology, and Interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2014, pp. 1–6.
- ⁹⁰ Jae-Bok Lee, Kuldeep Rana, Byung Hwa Seo, Jin Young Oh, Unyong Jeong, Jong-Hyun Ahna, 2015, Influence of nonionic surfactant-modified PEDOT:PSS on graphene, *Carbon*, Volume 85, 2015, Pages 261-268, [doi:10.1016/j.carbon.2014.12.101]
- ⁹¹ W. M. Obeidat, A.-S. A. Sallam, 2014, Evaluation of Tadalafil Nanosuspensions and Their PEG Solid Dispersion Matrices for Enhancing Its Dissolution Properties, *AAPS PharmSciTech*, 2014, 15, 364-374, [doi:10.1208/s12249-013-0070-y]
- ⁹² C. V Adake, P. Bhargava, P. Gandhi, 2015, Effect of surfactant on dispersion of alumina in photopolymerizable monomers and their UV curing behavior for microstereolithography, *Ceramics International*, Volume 41, Issue 4, May 2015, Pages 5301-5308, [doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.066]
- ⁹³ F. Inam, A. Heaton, P. Brown, T. Peijs, M. J. Reece, 2014, Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic–carbon nanotube (CNT) nanocomposites, *Ceramics International*, Volume 40, Issue 1, Part A, January 2014, Pages 511-516, [doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.031]
- ⁹⁴ J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, J. Joo, 2002, Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synthetic Metals*, Volume 126, Issues 2–3, 14 February 2002, Pages 311-316, [doi:10.1016/S0379-6779(01)00576-8]
- ⁹⁵ Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang, 2012, Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5325-5332, [doi:10.1039/C1EE02475B]

-
- ⁹⁶ L. A. A. Pettersson, S. Ghosh, O. Inganas, 2002, Optical anisotropy in thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate), *Organic Electronics*, Volume 3, Issues 3–4, December 2002, Pages 143-148, [doi:10.1016/S1566-1199(02)00051-4]
- ⁹⁷ J. Ouyang, T.F. Guo, Y. Yang, H. Higuchi, M. Yoshioka, T. Nagatsuka, 2002, High-Performance, Flexible Polymer Light-Emitting Diodes Fabricated by a Continuous Polymer Coating Process, *Adv. Mater.* 14 (2002), No.12, 915.
- ⁹⁸ B.H. Fan, X.G. Mei, J. Ouyang, 2008, Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution, *Macromolecules*, 41 (2008) 5971-5973, [doi:10.1021/ma8012459]
- ⁹⁹ D.J. Lipomi, J.A. Lee, M. Vosgueritchian, B.C.K. Tee, J.A. Bolander, Z. Bao, 2012, Electronic Properties of Transparent Conductive Films of PEDOT:PSS on Stretchable Substrates, *Chem. Mater.*, 2012, 24 (2), pp 373–382, [doi:10.1021/cm203216m]
- ¹⁰⁰ F.J. Lim, K. Ananthanarayanan, J. Luther, G.W. Ho, 2012, Influence of a novel fluorosurfactant modified PEDOT:PSS hole transport layer on the performance of inverted organic solar cells, *J. Mater. Chem.*, 2012,22, 25057-25064, [doi:10.1039/C2JM35646E]
- ¹⁰¹ S. K. M. Jonsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier van der Gon, W. R. Salaneck, M. Fahlman, 2003, The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films, *Synthetic Metals*, Volume 139, Issue 1, 8 August 2003, Pages 1-10, [doi:10.1016/S0379-6779(02)01259-6]
- ¹⁰² Y. Xia, J. Ouyang, 2009, Salt-Induced Charge Screening and Significant Conductivity Enhancement of Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), *Macromolecules*, 42 (12), pp 4141–4147, [doi:10.1021/ma900327d]
- ¹⁰³ X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, van der Gon A.W. Denier, F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. de Schryver, W.R. Salaneck, 2003, Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 41 (2003) 2561, [doi:10.1002/polb.10659]
- ¹⁰⁴ J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi, G.B. Street, 1983, Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolarons, *Phys. Rev. B* 28, 2140, [doi:10.1103/PhysRevB.28.2140]
- ¹⁰⁵ S.-S. Yoon, D.-Y. Khang, J., 2016, Roles of Nonionic Surfactant Additives in PEDOT:PSS Thin Films, *J. Phys. Chem. C*, 120 (51), pp 29525–29532, [doi:10.1021/acs.jpcc.6b12043]
- ¹⁰⁶ Z. Fan, D. Du, Z. Yu, P. Li, Y. Xia, J. Ouyang, 2016, Significant Enhancement in the Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS Films through a Treatment with Organic Solutions of Inorganic Salts, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (35), pp 23204–23211, [doi:10.1021/acsami.6b07234]
- ¹⁰⁷ C. Gong, H. Bin Yang, Q. L. Song, Z. S. Lu, C. M. Li, 2012, Mechanism for dimethylformamide-treatment of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) layer to enhance short circuit current of polymer solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 100, May 2012, Pages 115-119, [doi:10.1016/j.solmat.2011.12.006]
- ¹⁰⁸ Jongwoon Parka, Ari Leeb, Yunchan Yimc, Eunmi Han, 2011, Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, Volume 161, Issues 5–6, Pages 523-527, [doi: 10.1016/j.synthmet.2011.01.006]
- ¹⁰⁹ I. Cruz-Cruz, M. Reyes-Reyes, M. A. Aguilar-Frutis, A. G. Rodriguez, R. López-Sandoval, 2010, Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT:PSS thin films, *Synthetic Metals*, Volume 160, Issues 13–14, July 2010, Pages 1501-1506, [doi:10.1016/j.synthmet.2010.05.010]

-
- ¹¹⁰ David, N.A, 1972, The pharmacology of dimethylsulfoxide, *Ann. Rev. Pharm.*, 12:353-374, [doi:10.1146/annurev.pa.12.040172.002033]
- ¹¹¹ Kharasch, N., B.S. Thyagarajan, 1983, Structural Basis for biological activities of dimethyl sulfoxide. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 411:391-402, [doi:10.1111/j.1749-6632.1983.tb47334.x]
- ¹¹² MacGregor, W.S, 1967, The chemical and physical properties of DMSO, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 141(1):1-2, [doi:10.1111/j.1749-6632.1967.tb34860.x]
- ¹¹³ Rammler, D.H. and A. Zaffaroni, 1967, Biological implications of DMSO based on a review of its chemical properties, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 141:13-23, [doi:10.1111/j.1749-6632.1967.tb34861.x]
- ¹¹⁴ Szmant, H.H, 1967, Physical properties of dimethyl sulfoxide and its function in biological systems, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 141(1):21-3, [doi:10.1111/j.1749-6632.1975.tb25340.x]
- ¹¹⁵ Lennart Krook, 1986, Cornell Veterinarian, Volume 76
- ¹¹⁶ Rubin, L.F, 1975, Toxicity of dimethyl sulfoxide, alone and in combination, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 243:98-103, [doi:10.1111/j.1749-6632.1975.tb25348.x]
- ¹¹⁷ Kolb, K.H., G. Jaenicke, M. Kramer and P.E. Shulze, 1967, Absorption, distribution and elimination of laelled dimethyl sulfoxide in man and animals, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 141(1):85-95, [doi:10.1111/j.1749-6632.1967.tb34869.x]
- ¹¹⁸ Fox, R.B. and W.K. Fox, 1983, Dimethyl sulfoxide prevents hydroxyl radical mediated depolymerisation of hyaluronic acid, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 411:14-18, [doi: 10.1111/j.1749-6632.1983.tb47280.x]
- ¹¹⁹ O.P. Dimitriev, D.A. Grinko, Yu.V. Noskov, N.A. Ogurtsov, A.A. Pud, 2009, PEDOT:PSS films: Effect of organic solvent additives and annealing on the film conductivity, *Synthetic Metals*, 159(21):2237-2239, [doi:10.1016/j.synthmet.2009.08.022]
- ¹²⁰ J. Ouyang, Q. Xu, C.-W. Chu, Y. Yang, G. Li, J. Shinar, 2004, On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment, *Polymer*, Volume 45, Issue 25, November 2004, Pages 8443-8450, [doi:10.1016/j.polymer.2004.10.001]
- ¹²¹ J. Huang, P. F. Miller, J. S. Wilson, A. J. deMello, J. C. de Mello, D.D. C. Bradley, 2005, Investigation of the Effects of Doping and Post-Deposition Treatments on the Conductivity, Morphology, and Work Function of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(styrene sulfonate) Films, *Adv. Funct. Mater.*, Volume 15, Issue 2, 290, [doi:10.1002/adfm.200400073]
- ¹²² Jean Juillard, 1977, Dimethylformamide: purification, tests for purity and physical properties, *International Union of Pure & Appl. Chem.*, Vol. 49, pp. 885-892. Pergamon Press, 1977 Printed in Great Britain
- ¹²³ Dimethylformamide pp. 11-15 (1991) by the International Programme on Chemical Safety (IPCS)
- ¹²⁴ Zhimeng Yu, Yijie Xia, Donghe Du, Jianyong Ouyang, 2016, PEDOT:PSS Films with Metallic Conductivity through a Treatment with Common Organic Solutions of Organic Salts and Their Application as a Transparent Electrode of Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8 (18), pp 11629–11638, [doi:10.1021/acsami.6b00317]
- ¹²⁵ Vivian R. Dayeh, Stephanie L. Chow, Kristin Schirmer, Denis H. Lynn, Niels C. Bols, 2004, Evaluating the toxicity of Triton X-100 to protozoan, fish, and mammalian cells using fluorescent dyes as indicators of cell viability, *Ecotoxicol Environ Saf.* 2004 Mar;57(3):375-82, [doi:10.1016/S0147-6513(03)00083-6]
- ¹²⁶ Jong Seob Choi, Jin Heong Yim, Dong Won Kim, Jong Ki Jeon, Young Soo Ko, Youngjo Kim, 2009, Effects of various imidazole-based weak bases and surfactant on the conductivity and transparency of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films, *Synthetic Metals*, Volume 159, Issues 23–24, December 2009, Pages 2506-2511, [doi:10.1016/j.synthmet.2009.08.049]

-
- ¹²⁷ Krzysztof Fic, Grzegorz Lota, Elzbieta Frackowiak, 2010, Electrochemical properties of supercapacitors operating in aqueous electrolyte with surfactants, *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 25, 30 October 2010, Pages 7484-7488, [doi:10.1016/j.electacta.2010.02.037]
- ¹²⁸ Teen-HangMeen, Kan-Lin Chen, Yu-Hao Chen, Wen-Ray Chen, Dei-Wei Chou, Wen-How Lan, and Chien-Jung Huang, 2013, The Effects of Dilute Sulfuric Acid on Sheet Resistance and Transmittance in Poly(3,4-thylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2013 (2013), Article ID 843410, 6 pages, [doi:10.1155/2013/843410]
- ¹²⁹ Jin Young Oh, Minkwan Shin, Jae Bok Lee, Jong-Hyun Ahn, Hong Koo Baik, Unyong Jeong, 2014, Effect of PEDOT Nanofibril Networks on the Conductivity, Flexibility, and Coatibility of PEDOT:PSS Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6 (9), pp 6954–6961, [doi:10.1021/am500769k]
- ¹³⁰ J.-P. Fouassier, 1995, Photoinitiation, Polymerization and Photocuring - Fundamentals and Applications, *Hanser*, [ISBN: 1569901465 9781569901465]
- ¹³¹ P. F. Jacobs, 1992, Fundamental of stereolithography, *Proc. Of Solid Fabrication Symposium*, pp.196-211
- ¹³² D 695 – 96 An American National Standard Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics
- ¹³³ Francesco Greco, Alessandra Zucca, Silvia Taccola, Arianna Mencias, Toshinori Fujie, Hiroki Haniuda, Shinji Takeoka, Paolo Darioab, Virgilio Mattoli, 2011, Ultra-thin conductive free-standing PEDOT/PSS nanofilms, *Soft Matter*, 2011, 7, 10642, [doi:10.1039/C1SM06174G]
- ¹³⁴ Qu J, Ouyang L, Kuo, Martin, 2016, Stiffness, strength and adhesion characterization of electrochemically deposited conjugated polymer films, *Acta Biomater*, 31: 114–121, [doi:10.1016/j.actbio.2015.11.018]
- ¹³⁵ Federico Giuliano, 2014, Nanoindentazione di film sottili di PEDOT:PSS su substrato rigido, Tesi di laurea, Alma Mater Studiorum Università di Bologna
- ¹³⁶ Peter J. F. Harris, Eduardo Hernández, Boris I. Yakobson, 2004, Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century, *Chemphyschem*, 3, 463-464, [ISBN 0-521-55446-2]
- ¹³⁷ Curran SA, Ajayan PM, Blau WJ, Carrol DL, Coleman JN, Dalton AB, Davey AP, Drury A, McCarthy B, Maier S, Strevens, 1998, Composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics, *Adv Mater*, 10, 1091
- ¹³⁸ Andrews R, Wiesenberger MC, 2004, Carbon nanotube polymer composites, *Current opinion in solid state and materials science*, vol 8. pp 31–37 [doi:10.1016/j.cossms.2003.10.006]
- ¹³⁹ Jeongyeon Lee, and Wonchang Choi, 2015, Surface Modification of Sulfur Cathodes with PEDOT:PSS Conducting Polymer in Lithium-Sulfur Batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 162 (6) A935-A939, [doi: 10.1149/2.0651506jes]
- ¹⁴⁰ Lidija, Teodor, Maryam, 2009, Biochip functionalization using electrowetting-on-dielectric digital microfluidics for surface plasmon resonance imaging detection of DNA hybridization, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 24, Issue 7, 15 March 2009, Pages 2218-2224, [doi:10.1016/j.bios.2008.11.031]
- ¹⁴¹ Thom A. Coney and William J. Masica, 1969, Effect of flow rate on the dynamic contact angle for wetting liquids, *Tech Library Kafb*
- ¹⁴² Alyson C. Sagle, Hao Ju, Benny D. Freeman, Mukul M. Sharma, 2009, PEG-based hydrogel membrane coatings, *Polymer*, Volume 50, Issue 3, Pages 756-766 [doi:10.1016/j.polymer.2008.12.019]

-
- ¹⁴³ Guoxin, Yingjun, Jun, Shujiang, 2008, Synthesis and Characterization of Injectable Photocrosslinking Poly (ethylene glycol) Diacrylate based Hydrogels, *Polymer Bulletin* 61, 91–98, [doi:10.1007/s00289-008-0932-8]
- ¹⁴⁴ Alexander K, Shaun D, Anastasia, Sabrina, Arune, Boris N, Roger J, 2013, Two-photon polymerization of polyethylene glycol diacrylate scaffolds with riboflavin and triethanolamine used as a water-soluble photoinitiator, *Regenerative Medicine*, vol. 8, No. 6, 725–738, [doi: 10.2217/rme.13.60]
- ¹⁴⁵ Samuel Clark, Robert, Jürgen, Matthias, Rolf, 2005, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Biomaterials*, Volume 26, Issue 11, Pages 1211-1218, [doi:10.1021/acs.chemrev.7b00074]
- ¹⁴⁶ Samuel Clark Ligon, Robert Liska, Jürgen Stampfl, Matthias Gurr, and Rolf Mülhaupt, 2017, Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, *Chem. Rev.* 2017, 117, 10212–10290, [doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074]
- ¹⁴⁷ Jingjing, Fang, Jun, 2012, Hydrophilic silicone hydrogels with interpenetrating network structure for extended delivery of ophthalmic drugs, *Polymers for Advanced Technologies*, 1099-1581 [doi:10.1002/pat.2038]
- ¹⁴⁸ Dany J. Munoz-Pinto, Andrea Carolina Jimenez-Vergara, Yaping Hou, Heather N. Hayenga, Alejandra Rivas, Melissa Grunlan, Mariah S. Hahn, 2012, Osteogenic Potential of Poly(Ethylene Glycol)–Poly(Dimethylsiloxane) Hybrid Hydrogels, *Tissue Eng Part A*. 2012 Aug; 18(15-16): 1710–1719 [doi:10.1089/ten.tea.2011.0348]
- ¹⁴⁹ Akhilesh K. Gaharwar, Sandhya A. Dammu, Jamie M. Canter, Chia-Jung Wu, and Gudrun Schmidt, 2011, Highly Extensible, Tough, and Elastomeric Nanocomposite Hydrogels from Poly(ethylene glycol) and Hydroxyapatite Nanoparticles, *Biomacromolecules* 2011, 12, 1641–1650, [doi:10.1021/bm200027z]