Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Modifica di materiali per strutture alveolari ottenute mediante stampa 3D



Relatori

Prof.ssa Roberta Maria Bongiovanni Dott.ssa Sara Dalle Vacche Prof. Mauro Corrado

Candidato

Alberto Spessa

Ottobre 2021

Indice

1.	Introduzione1			
	1.1.	Premessa		
	1.2.	Le strutture sandwich	3	
		1.2.1. La rigidezza flessionale	6	
		1.2.2. Il vetro sottile	8	
		1.2.3. Tempra chimica	10	
		1.2.4. Strutture sandwich in vetro sottile	11	
	1.3.	La stampa stereolitografica (SLA)	14	
		1.3.1. I parametri di stampa	18	
		1.3.2. Digital Light Projection	20	
		1.3.3. Materiali utilizzati	22	
		1.3.4. Applicazioni	23	
	1.4.	Adesione di fotopolimeri	25	
		1.4.1. I silani	27	
		1.4.2. Metodi di deposizione	29	
		1.4.3. Tecniche per misurare l'adesione	30	
2.	Sezior	Sezione sperimentale		
	2.1.	Materiali		
	2.2.	Strumenti e metodologie	35	
		2.2.1. Preparazione dei campioni	35	
		2.2.2. Caratterizzazione dei substrati	37	
		2.2.3. Caratterizzazione della resina	38	
		2.2.4. Prove di adesione	39	
3.	Risultati			
	3.1.	Preparazione dei campioni		
	3.2.	Prove di adesione	49	
		3.2.1. Immersione in acqua	49	
		3.2.2. Test di single lap-shear	50	
4.	Conclusioni			

5.	Riferimenti bibliografici			
	5.1.	Bibliografia	67	
	5.2.	Sitografia	70	
Lista dei simboli				
Appendice73				

1. Introduzione

1.1. Premessa

Negli ultimi decenni si è potuto assistere, in ambito edilizio ed architettonico, ad una crescita notevole dell'utilizzo del vetro, materiale che possiede delle ottime proprietà estetiche ed ottiche, quali prima tra tutte la trasparenza. Sempre più spesso ingegneri e architetti, durante la progettazione e la costruzione di edifici, cercano di massimizzare la quantità di vetro presente, sia per via dell'indubbio valore estetico ma anche per la maggiore quantità di luce naturale disponibile (Forzano, 2018). In particolare, il vetro trova crescente impiego come materiale strutturale, nella realizzazione di elementi quali ad esempio travi, colonne o facciate. Nell'ottica di massimizzare la quantità di luce che può entrare all'interno di un ambiente, i recenti sviluppi in campo ingegneristico hanno permesso di aumentare la trasparenza delle facciate degli edifici, ampliando la dimensione delle vetrate e riducendo l'ingombro dato dalle strutture di supporto (Kothe et al., 2021). L'incremento nelle dimensioni delle lastre di vetro utilizzate porta, di conseguenza, un aumento del peso complessivo dell'elemento, rendendo complicate le operazioni di trasporto e posa in opera. Una delle soluzioni che sono state proposte da parte di alcuni ricercatori delle Università Tecniche di Delft e Dresda, è quella di rimpiazzare le lastre di vetro monolitiche con delle strutture sandwich (Figura 1.1). Quest'ultime vengono realizzate utilizzando dei pannelli di vetro sottile temprato chimicamente, tra i quali viene interposto un nucleo in materiale polimerico.



Figura 1.1: Prototipi e rendering di strutture sandwich in vetro sottile per applicazioni architettoniche (Immagini tratte da Pfarr D. *et al.*, 2021, with permission from John Wiley and Sons, Köhler M. *et al.*, 2020, open access article).

Il vetro sottile è una particolare tipologia di vetro che viene impiegato principalmente nella realizzazione di schermi per dispositivi elettronici, quali ad esempio smartphone o tablet. Il

motivo dell'utilizzo di questo tipo di vetro è da ricercarsi nelle notevoli proprietà meccaniche che possiede: elevata resistenza all'impatto, ottima resistenza al graffio, buone qualità ottiche e leggerezza sono solo alcune delle caratteristiche degne di nota. Proprio queste proprietà rendono il vetro sottile interessante anche per un eventuale utilizzo in architettura e, in particolare, nella realizzazione delle facciate degli edifici. Il vetro sottile permette difatti di ridurre la quantità di materiale utilizzata, e quindi il peso complessivo della struttura, rendendola più semplice da maneggiare. Lo spessore ridotto conferisce alla lastra finale una flessibilità piuttosto elevata; quest'ultima, sebbene sia molto apprezzata nel campo tecnologico, non lo è in ambito architettonico e per poter essere utilizzato necessita di un ulteriore supporto. Il nucleo polimerico agisce in questa direzione: collegando saldamente le due lastre di vetro sottile, produce un aumento del valore di rigidezza flessionale del pannello, parametro responsabile della resistenza di un componente quando questo viene sottoposto ad un momento flettente. Questo fenomeno è comunemente conosciuto come "Effetto Sandwich" ed è responsabile dell'incremento della resistenza meccanica del materiale.

Nonostante i molti vantaggi, il punto debole di questi componenti è l'interfaccia presente tra il nucleo centrale ed il vetro: per raggiungere delle ottime resistenze meccaniche deve essere presente un'elevata adesione, altrimenti si assiste al cedimento della struttura sotto carichi di bassa entità. Per garantire ciò, diversi gruppi di ricerca hanno proposto alcune soluzioni. C. Kothe *et al.* (2021) all'interno del loro lavoro valutano gli effetti e le resistenze di diversi tipi di adesivi trasparenti. Tra i vari di adesivi studiati, il Loctite 3345 ed il Technicoll 9430-1 risultano essere quelli raccomandati dagli autori per l'adesione tra vetro e polimeri quali PLA o PETG, in quanto possiedono dei vantaggi notevoli rispetto alle altre tipologie di sistemi testati, quali rapida reticolazione, resistenza all'invecchiamento ed elevata resistenza meccanica (Kothe *et al.*, 2021). Altri lavori, come quello di M. Guidi (2019), propongono invece l'utilizzo del Delo[®] Photobond[®] AD494, poiché quello che, all'interno di questa classe di adesivi fotoreticolabili, garantisce il raggiungimento dei più alti valori di adesione nell'accoppiamento tra polimetilmetacrilato e vetro sottile (Guidi, 2019).

Questo lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di migliorare l'adesione tra un vetro sottile temprato chimicamente ed il nucleo del pannello realizzato, attraverso stampa 3D, utilizzando una resina metacrilica fotopolimerizzabile. Nello specifico, tale obiettivo viene raggiunto effettuando una modifica superficiale del materiale vetroso mediante deposizione di un agente di adesione a base silano, il quale migliora la compatibilità tra il vetro ed il sistema metacrilato. Inoltre, il fatto di impiegare una resina fotoreticolabile per la realizzazione del core polimerico permette di stampare la struttura tridimensionale del core direttamente sulla superficie della lastra di vetro sottile. In questo modo si può evitare, almeno su una faccia della struttura, l'utilizzo di un adesivo in quanto la resina stessa durante la fotoreticolazione forma dei legami stabili e forti con la superficie vetrosa funzionalizzata. Lo scritto si suddivide in diverse sezioni. La prima introduce i concetti teorici alla base dei pannelli sandwich e della stampa 3D stereolitografica, oltre che illustrare il meccanismo con il quale i silani riescono a creare dei legami covalenti piuttosto resistenti tra materiali altamente incompatibili gli uni con gli altri. La seconda parte riassume i materiali e le metodologie che sono state utilizzate in laboratorio nella preparazione e caratterizzazione dei campioni, mentre nella sezione successiva vengono riportati ed illustrati i risultati raggiunti. L'ultimo capitolo, infine, riporta le conclusioni che possono essere tratte da questo lavoro e i possibili aspetti che potrebbero essere ulteriormente approfonditi in futuro.

1.2. Le strutture sandwich

Le strutture cosiddette "sandwich" sono una tipologia di componenti realizzati stratificando tra loro materiali uguali o dissimili, in modo tale da ottenere elementi aventi prestazioni meccaniche, quali rigidezza e resistenza, solitamente superiori a quelle che si potrebbero raggiungere con i materiali tradizionali, associate ad un peso piuttosto contenuto.

Generalmente i pannelli sandwich sono composti da due strati esterni piani sottili, chiamati *facce*, ed una struttura a bassa densità, denominata *core*, la quale costituisce la parte interna dell'accoppiamento (Xiong *et al.*, 2019). Uno schema rappresentativo di una tipica struttura sandwich è riportato in Figura 1.2. Il ruolo che svolge il core è duplice: da un lato serve per distanziare le due facce aumentando il momento di inerzia complessivo della struttura e dall'altro non permette lo scorrimento relativo tra le due superfici esterne. In questo modo è possibile ottenere un elemento rigido e robusto, capace di trasferire lo sforzo applicato da un lato all'altro della struttura (Guidi, 2019). Tra le facce esterne ed il nucleo viene solitamente applicato un sottile strato di adesivo, affinché le parti della struttura risultino saldamente connesse le une con le altre. Come sarà discusso in seguito, la corretta adesione tra i due componenti del pannello è un requisito fondamentale affinché si possano raggiungere delle ottime prestazioni meccaniche.



Figura 1.2: Struttura di un generico pannello sandwich avente nucleo con architettura a nido d'ape. (Immagine tratta da *it.t-composites.net*, URL visitato ad agosto 2021)

Dal punto di vista meccanico, il principale vantaggio che si ottiene grazie alla realizzazione di una struttura di questo tipo è un incremento notevole nel valore di rigidezza flessionale, senza che questo sia associato ad un aumento del peso complessivo del componente. Il fenomeno appena descritto è caratteristico delle strutture sandwich e non sarebbe ottenibile utilizzando il materiale in forma monolitica (Xiong *et al.*, 2019).

Una delle caratteristiche principali di questo genere di elementi è quello di ridistribuire sull'intero pannello il carico che viene applicato sulla sola superfice esterna, come se fosse una struttura omogenea (Renò, 2020). Dato questo particolare comportamento meccanico, le strutture a sandwich sono del tutto paragonabili a delle travi con profilo ad I, nelle quali le parti estremali chiamate *flange* sostengono la maggior parte dell'azione flettente derivante dall'applicazione dei carichi mentre l'elemento centrale serve per distribuire gli sforzi e mantenere intatta la struttura (Birman e Kardomateas, 2018). A differenza però di quanto accade nelle travi a I, dove il carico viene concentrato su un unico supporto centrale, nelle

strutture a sandwich si ha una distribuzione della sollecitazione su una superficie più ampia (Zenkert, 1995).

Analizzando le distribuzioni delle sollecitazioni a cui è soggetta una struttura sandwich sottoposta a carico flessionale è possibile ritrovare dei profili di sforzo caratteristici, i quali vengono riportati in Figura 1.3. In particolare, nell'immagine vengono illustrati i dati sperimentali ottenuti da D. Pfarr *et al.* (2021) su una struttura sandwich in vetro sottile temprato chimicamente avente nucleo in materiale polimerico realizzato mediante fabbricazione additiva. Nonostante la particolarità del pannello testato, le distribuzioni degli sforzi ottenute sono del tutto analoghe a quelle descritte a livello teorico all'interno del lavoro di D. Zenkert (1995), nel quale veniva presa in considerazione una generica struttura sandwich.



Figura 1.3: Profili di sforzo normale e di taglio presenti lungo la sezione della struttura sandwich, riportata in maniera schematica nell'immagine a sinistra (Immagine presa da Pfarr, D. *et al.*, 2021, con modifiche, with permission from John Wiley and Sons).

L'aspetto principale che viene messo in evidenza nella Figura 1.3 è la differenza tra le sollecitazioni presenti nel core e quelle a cui invece sono soggette le facce esterne. In particolare, queste ultime risultano essere maggiormente sollecitate a trazione e compressione mentre il nucleo si rivela essere prevalentemente sottoposto a sforzo di taglio. Date queste diverse sollecitazioni, le caratteristiche che vengono richieste ai materiali costituenti la struttura saranno differenti. I materiali impiegati nella realizzazione delle facce esterne dovranno possedere degli elevati valori di resistenza a trazione e compressione, oltre che un elevata rigidezza, elevato valore di resistenza all'impatto e ottima resistenza all'ambiente con il quale vengono in contatto. Facendo riferimento al nucleo, le proprietà maggiormente ricercate sono una bassa densità, in modo tale da alleggerire la struttura complessiva, un elevato valore di resistenza di taglio e, nel caso in cui la struttura venga utilizzata con funzione di isolamento, anche un basso valore di conducibilità termica (Zenkert, 1995). Per quanto riguarda i materiali utilizzati, tipicamente i metalli vengono impiegati nella fabbricazione delle facce esterne mentre per il core si scelgono polimeri o altri materiali a bassa densità, come ad esempio il legno. È anche possibile realizzare dei pannelli utilizzando lo stesso materiale sia per le facce esterne che per il nucleo. In questo caso è però necessario variare la densità del materiale nella

zona del nucleo, ad esempio realizzando una schiuma, affinché si possa avere un effettivo alleggerimento della struttura finale (Xiong *et al.*, 2019).

Il nucleo del pannello sandwich può essere realizzato seguendo differenti architetture, le quali conferiranno delle proprietà diverse al componente finale. Una prima distinzione e suddivisione può essere fatta in core omogenei e core non omogenei. I primi sono generalmente realizzati con delle schiume ad elevata densità, posseggono una certa isotropia e forniscono un supporto uniforme su tutta la superficie esterna. I secondi invece sostengono la struttura in maniera differente, fornendo dei supporti localizzati grazie a delle strutture con geometria specifica all'interno del pannello (Guidi, 2019). Nella categoria dei core non omogenei è possibile poi effettuare un'ulteriore suddivisione in:

- Supporti bidirezionali;
- Supporti unidirezionali;
- Supporti puntuali.

I core con supporto bidirezionale sono anche conosciuti come core a *nido d'ape* (Figura 1.4a). In questo caso il nucleo ha delle celle chiuse, le quali si sviluppano lungo la direzione perpendicolare alla superficie del sandwich. Le più utilizzate e diffuse posseggono delle celle con sezione esagonale, da cui il nome "a nido d'ape", ma è anche possibile trovare delle architetture con celle aventi sezione quadrata o rettangolare.

I supporti unidirezionali (Figura 1.4b) vengono generalmente denominati *corrugati* e sono costituiti da una struttura ripiegata lungo una specifica direzione. Questi tipi di strutture si rivelano essere particolarmente utili nello scambio termico, in quanto e possibile creare dei flussi di calore lungo la direzione di piega. Il principale svantaggio è lo scarso supporto che forniscono alla struttura in quanto questo si presenta molto elevato nella direzione di piega ma al contempo stesso piuttosto basso nella direzione trasversale, comportando l'insorgenza di anisotropia nella resistenza della struttura sandwich. Per ovviare al problema si possono realizzare delle stratificazioni, alternando orientamenti differenti delle strutture corrugate. Sebbene in questo modo si riesca ad ottenere un aumento dell'isotropia, si ha al contempo stesso un aumento della quantità di materiale utilizzato e di conseguenza un incremento notevole del peso complessivo della struttura.

I più recenti sviluppi in questo ambito hanno portato allo sviluppo di quelli che vengono chiamati *truss core*, o *core a travatura* (Figura 1.4c), ovvero dei supporti puntuali nei quali le facce vengono supportate dai punti di intersezione di elementi snelli aventi geometria variabile. Quest'ultimi vanno a formare una struttura elementare, la quale si ripete nello spazio con una configurazione precisa, generando un pattern ben definito. Con questa architettura si ottengono delle celle aperte all'interno del sandwich, le quali garantiscono un supporto adeguato sebbene la quantità di materiale utilizzato sia molto ridotta. Nonostante queste strutture offrano notevoli vantaggi, la realizzazione di questo tipo di architetture non è così semplice e richiede delle tecnologie di fabbricazione piuttosto complesse.



Figura 1.4: Differenti architetture del core di un pannello sandwich (Immagine tratta da Guidi M., 2019, con modifiche)

1.2.1. La rigidezza flessionale

Per comprendere il perché dell'elevato valore di resistenza meccanica delle strutture sandwich è necessario analizzare i modelli teorici che stanno dietro questo genere di componenti. All'interno del lavoro di D. Zenkert (1995), il quale riprende in maniera sintetica gli studi precedentemente condotti da H.G. Allen e F.J. Plantema, è possibile trovare la trattazione analitica dei concetti fondamentali alla base di queste strutture, tra cui quello di rigidezza flessionale. Quest'ultima, comunemente indicata con la lettera D, viene definita come il prodotto tra il modulo elastico della struttura E ed il momento di inerzia I ed è un parametro che rappresenta la capacità del pannello di opporsi ad un determinato momento flettente che viene applicato.

Per semplificare la trattazione è possibile prendere in esame una sezione di un pannello sandwich del tutto simmetrico, illustrata in Figura 1.5, avente due facce con lo stesso spessore e realizzate con lo stesso materiale.



Figura 1.5: Tipica sezione di un pannello sandwich "simmetrico" avente facce esterne dello stesso spessore (Immagine di Zenkert D., 1995, con modifiche, with permission from the author).

Secondo la trattazione esposta da Zenkert, il valore di rigidezza flessionale D in una struttura di questo tipo può essere calcolato utilizzando la seguente equazione (1.1):

$$D = \frac{E_f t_f^3}{6} + \frac{E_f t_f d^2}{2} + \frac{E_c t_c^3}{12} = 2D_f + D_0 + D_c$$
(1.1)

nella quale E ed t rappresentano rispettivamente il modulo elastico e lo spessore del materiale in questione e d la distanza tra gli assi neutri delle due face esterne. In base ai pedici presenti, i valori di E, t o D sono riferiti alle facce esterne (f), al core (c) oppure alla struttura complessiva (O).

Una volta definita l'equazione completa per il calcolo della rigidezza flessionale, è possibile semplificarla utilizzando diverse approssimazioni. Una prima considerazione che può essere fatta riguarda gli spessori delle facce e del nucleo: tipicamente le superfici esterne sono più sottili rispetto all'interno della struttura e dunque $t_f \ll t_c$. La seconda osservazione riguarda invece il valore di modulo elastico. Normalmente il materiale utilizzato come core serve per alleggerire la struttura e possiede un valore di modulo elastico E_c decisamente inferiore rispetto a quello del materiale che costituisce le facce del pannello E_f . Date queste due condizioni, l'equazione (1.1) può essere approssimata con la seguente formula:

$$D = \frac{E_f t_f d^2}{2} \tag{1.2}$$

Un'osservazione interessante che può essere fatta sul calcolo della rigidezza flessionale è che la maggior parte del valore di D è data proprio dal contributo riportato nell'equazione (1.2), il quale si riferisce alla flessione delle facce esterne rispetto all'asse centrale della struttura. Questo termine è presente solamente se tra core e superficie è presente un ottima adesione, la quale permette un efficace trasferimento degli sforzi di taglio tra i due componenti del pannello. Nel caso in cui avvenisse lo scollamento tra i due componenti o se non fosse presente alcuna adesione, il termine descritto dalla equazione (1.2) verrebbe omesso dal calcolo della rigidezza flessionale. Quest'ultima risulterebbe dunque pari alla somma di D_f e D_c , i quali rappresentano rispettivamente la flessione delle facce esterne e del core rispetto al loro asse neutro. È dunque proprio la corretta interazione tra i differenti componenti della struttura che comporta dei valori di rigidezza flessionale così elevati. Il fatto che il maggior contributo al valore di rigidezza flessionale sia dato dall'interazione tra i differenti componenti del pannello prendo il nome di "effetto sandwich" (Zenkert, 1995).

Dalla Tabella 1.1 si può capire meglio quale sia l'effettivo aumento del valore di rigidezza flessionale dato dall'utilizzo di una struttura sandwich rispetto al corrispondente materiale monolitico. È possibile notare come mediante la realizzazione di un pannello alveolare, il valore di rigidezza flessionale aumenta significativamente rispetto al materiale tal quale. L'incremento non è legato all'utilizzo di materiali diversi ma è dato solamente da una diversa architettura del componente. Per esempio, se si utilizza la stessa quantità di materiale presente nel monoblocco per realizzare le due facce esterne, inserendo all'interno una struttura polimerica avente densità ridotta, il valore di rigidezza flessionale subisce un aumento di ben dodici volte rispetto al componente monolitico. Aumentando poi ulteriormente lo spessore del sandwich l'effetto si intensifica, nonostante il peso complessivo della struttura rimanga simile a quello del componente di base (Zenkert, 1995).

Prendendo in considerazione invece il valore di resistenza a flessione è possibile notare un andamento simile a quello descritto in precedenza con il variare dello spessore della struttura alveolare. Dal punto di vista della resistenza della struttura è però necessario fare un'ulteriore

precisazione. I valori che vengono riportati in Tabella 1.1 fanno riferimento al caso in cui il cedimento della struttura sia dovuto al raggiungimento del carico a rottura delle facce esterne; quest'ultima però è solo una delle tipologie di rottura a cui può andare incontro il pannello sandwich. Il collasso può anche essere causato sia ad un cedimento del core interno sotto l'azione dello sforzo di taglio, nel caso non ci sia un adeguata resistenza, oppure, come precedentemente descritto, ad una delaminazione all'interfaccia nell'eventualità che ci sia una scarsa adesione tra i componenti della struttura (Zenkert, 1995). Per poter avere effettivamente l'effetto di rinforzo descritto in tabella occorre dunque che nessuna di queste due condizioni si verifichi e che sia la resistenza delle facce esterne a determinare l'eventuale rottura del pannello.

Tabella 1.1: Confronto tra valori normalizzati di peso, rigidezza flessionale e resistenza a flessione trauna struttura monolitica e strutture sandwich aventi differente spessore (Immagini e valori presi daZenkert D., 1995, con modifiche, with permission from the author).

		Peso	Rigidezza flessionale	Resistenza a flessione
Materiale monolitico	t	1	1	1
	± 2t t/2 ∫	~1	12	6
Struttura sandwich	4t	~1	48	12

1.2.2. Il vetro sottile

Con il termine *vetro sottile* si fa tipicamente riferimento a vetri che posseggono uno spessore ridotto, compreso in un range di valori che varia tra 0,1 e 2 mm (Albus e Robanus, 2014, Louter *et al.*, 2018). Per via delle particolari proprietà fisico-meccaniche viene largamente impiegato nell'industria elettronica, in particolare nella realizzazione di schermi per dispositivi, quali ad esempio smartphone e tablet.

Dal punto di vista composizionale, i vetri sottili maggiormente diffusi appartengono alla classe dei borosilicati, i quali posseggono un'elevata resistenza chimica, e degli alluminosilicati, che posseggono degli elevati valori di resistenza meccanica (Albus e Robanus, 2014). Quest'ultimi vengono realizzati utilizzando una miscela di silice e allumina affinché possano essere introdotti degli atomi di alluminio all'interno del network siliceo. L'ossido di alluminio non modifica le proprietà chimico-fisiche del vetro come accade per l'introduzione degli ossidi di metalli alcalini, quali Na₂O, CaO, etc., ma entra solamente all'interno del reticolo, sostituendo alcuni atomi di silicio.

In base al tipo di applicazione in cui dovrà essere impiegato, il vetro sottile può essere prodotto attraverso tecnologie differenti. La più semplice è il cosiddetto processo "float", messo a punto da A. Pilkington verso gli inizi degli anni Cinquanta del secolo scorso e largamente impiegato al giorno d'oggi per la produzione delle lastre di vetro. Il processo prevede la fusione della massa di vetro all'interno di una fornace e la successiva colata al di sopra di un bagno di stagno fuso; il vetro galleggia al di sopra del bagno metallico creando in questo modo una lastra avente spessore uniforme. Nonostante questo metodo sia relativamente semplice e ampiamente collaudato, altri due metodi risultano essere altrettanto validi per la realizzazione dei vetri sottili: il processo "Overflow" e il processo "Down-drawn" (Kothe *et al.*, 2021). Entrambi questi metodi prevedono una produzione verticale del vetro, come si può notare in Figura 1.6, e non orizzontale come invece accadeva nel processo float. Inoltre, non essendoci un lato che entra in contatto con lo stagno fuso, è possibile ottenere dei vetri che posseggono le stesse caratteristiche meccaniche da entrambi i lati e soprattutto si evita una contaminazione del vetro da parte del bagno metallico.



Figura 1.6: Rappresentazione del funzionamento dei due processi produttivi utilizzati nella fabbricazione del vetro sottile (Immagine tratta da Albus, J., Robanus, S., 2014, con modifiche, with permission from the authors).

Il metodo "Overflow" (Figura 1.6a) consiste nel versare il vetro fuso all'interno di un serbatoio avente forma a V e continuare finché non si supera il limite ed il vetro comincia a colare sulle pareti del contenitore. In questo modo il vetro fuso fluisce lungo le pareti in platino del serbatoio fino a che i due flussi provenienti dai due lati del contenitore non si congiungono al fondo della geometria a V. Attraverso l'utilizzo di questa tecnica è possibile ottenere un vetro sottile con un elevata omogeneità e superfici estremamente piane (Albus e Robanus, 2014). Il processo di "Down-drawn" (Figura 1.6b) risulta essere simile al precedente ma in questo caso la fuoriuscita del vetro fuso avviene da un'apertura presente sul fondo del serbatoio. Quando il vetro fluisce al di sotto del contenitore inizia il raffreddamento del fuso, un sistema di rulli provvede a definire il corretto spessore alla lastra ed un forno effettua il trattamento di ricottura sul vetro appena formato.

1.2.3. Tempra chimica

Una volta che il vetro è stato prodotto può essere sottoposto a trattamenti di rafforzamento, i quali producono un aumento significativo delle proprietà meccaniche finali del materiale. I meccanismi di rinforzo che vengono utilizzati nella maggior parte dei casi sono quelli di tempra, in quanto relativamente economici e semplici da applicare. I tipi di tempra a cui il vetro può essere sottoposto sono principalmente due: la tempra termica e la tempra chimica. Entrambi questi processi hanno come scopo finale quello di introdurre uno stato compressivo sulla superficie della lastra di vetro, che è equilibrato da uno stato di trazione negli strati interni, ma tra i due varia la tecnica utilizzata per generare le tensioni interne. Mentre con la tempra termica lo stato compressivo viene generato da un rapido raffreddamento, che comporta una contrazione differenziale del materiale tra strati superficiali e strati interni, la tempra chimica sfrutta una modifica della composizione superficiale del vetro.

Sebbene entrambe le tecniche di rafforzamento introducano notevoli tensioni residue all'interno del vetro, la tempra chimica è quella che viene maggiormente utilizzata nel caso di vetri sottili (Guidi, 2019), nonostante comporti costi molto più elevati ed una gestione del processo più complessa (Albus e Robanus, 2014). La motivazione è da ricercarsi nel rapido raffreddamento a cui viene sottoposta la lastra di vetro durante la tempra termica. Nel caso di vetri sottili, i valori di coefficiente di scambio termico richiesti per poter garantire una sufficiente differenza di temperatura tra la zona interna e quella superficiale, e dunque una contrazione differenziale, sarebbero infatti troppo elevati e difficilmente ottenibili in sistemi commerciali (Gy, 2008).

Il trattamento di tempra chimica si basa sullo scambio ionico superficiale, meccanismo che avviene quando un vetro viene immerso in una soluzione contenente ioni dispersi. Lo scambio ionico è un fenomeno che interessa principalmente la zona superficiale del vetro, e prevede il rimpiazzo degli ioni presenti nel reticolo amorfo con quelli provenienti dalla soluzione nella quale è immerso il vetro. Per effettuare lo scambio ionico vengono utilizzati dei bagni di sali fusi, la cui composizione cambia a seconda del tipo di ione che si vuole introdurre nel vetro. Tipicamente si effettua il rimpiazzo utilizzando degli ioni aventi raggio ionico maggiore; in questo modo si ha una compressione della struttura amorfa del vetro e la generazione di uno sforzo compressivo localizzato. Il sistema che viene maggiormente impiegato è un bagno di KNO₃; in questo caso quello che avviene è lo scambio di uno ione sodio Na⁺ presente nella lastra di vetro con uno ione potassio K⁺ presente nel bagno, in quanto aventi la stessa valenza. Per variare l'entità dello sforzo compressivo generato, è possibile utilizzare bagni salini differenti, in modo tale da introdurre ioni aventi raggio ionico maggiore. A seconda della natura degli ioni che vengono scambiati e del tempo di immersione, cambia la profondità di trattamento. Un tipico processo di tempra chimica mediante immersione del vetro all'interno di un bagno di KNO3 permette di raggiungere strati compressivi aventi spessore di circa 10 µm (Piergiovanni e Limbo, 2010). Uno schema delle distribuzioni di sforzi che vengono generate con il trattamento di tempra viene riportato in Figura 1.7.



Figura 1.7: Meccanismo di scambio ionico superficiale con inserzione degli ioni potassio nello strato superficiale (immagine sinistra) e schema delle tensioni interne presenti dopo il trattamento di tempra termica o chimica (immagine a destra). (Immagini tratte da Karlsson S. *et al.*, 2010, con modifiche, open access article).

Il trattamento di tempra chimica risulta essere molto più efficace su vetri sottili rispetto a quelli aventi spessore superiore. Il motivo principale è dato dalla composizione chimica del vetro: la presenza di un network costituito da silicio e alluminio permette di avere una maggiore facilità di inserimento degli ioni potassio, portando ad una profondità di trattamento maggiore rispetto ai vetri tradizionali sodico-calcici (Kothe *et al.*, 2021). Un altro fattore di cui tenere conto è il rapporto tra la massima profondità di sostituzione e lo spessore della lastra. Nella tempra chimica la massima profondità di trattamento risulta essere indipendente dallo spessore della lastra. Come conseguenza di questo, minore è lo spessore del vetro, maggiore sarà l'effettivo rinforzo realizzato sulla lastra, cosa diversa da quel che accade con la tempra termica, nella quale la massima profondità di rinforzo aumenta con l'aumentare dello spessore della lastra.

1.2.4. Strutture sandwich in vetro sottile

Come illustrato precedentemente, il vetro sottile possiede delle proprietà meccaniche notevoli, quali elevata resistenza, nell'ordine di 200-1000 MPa quando sottoposto a flessione (Louter *et al.*, 2018), e deformabilità, oltre che ad un peso piuttosto contenuto grazie allo spessore ridotto. Queste caratteristiche lo rendono interessante anche in ambiti differenti da quello elettronico nel quale viene tipicamente impiegato, come ad esempio in campo architettonico per la realizzazione di vetrate o facciate di edifici. In particolare, la capacità di flettersi facilmente offre una maggiore libertà in ambito progettuale, permettendo la realizzazione di vetrate aventi una certa curvatura, ed il peso ridotto consente di avere una maggiore facilità durante le fasi di trasporto e montaggio dei componenti (Louter *et al.*, 2018).

Se utilizzato da solo, il vetro sottile possiede uno spessore molto ridotto ed è troppo flessibile per poter sostituire le tradizionali vetrate: servirebbero spessori maggiori ma verrebbe compromessa la leggerezza del componente finale. Risulta quindi necessario trovare delle soluzioni affinché si possa limitare l'elevata deformabilità della lastra e renderla dunque adatta a questo genere di utilizzo. Un approccio recentemente studiato da diversi gruppi di ricerca è quello che viene illustrato all'interno del lavoro di C. Louter *et al.* (2018). Secondo quanto

riportato nell'articolo, per ovviare al problema possono essere realizzati dei pannelli sandwich, nei quali il vetro sottile viene utilizzato per le facce esterne mentre il supporto interno viene dato da un core in materiale polimerico. La struttura in polimero fornisce un sostegno per le facce in vetro sottile e, al contempo stesso, permette di aumentare la rigidezza della struttura complessiva, facendo sì che questa possa essere utilizzata nella realizzazione di vetrate. Al giorno d'oggi esistono già molte applicazioni di questo genere di strutture, le quali solitamente sono realizzate utilizzando un nucleo metallico al posto di uno polimerico, poiché permette di avere una maggiore resistenza. Gli ambiti nei quali vengono solitamente adoperate sono quelli dove è richiesta un'elevata illuminazione degli spazi interni ma al contempo stesso elevata resistenza meccanica. Esempi architettonici nei quali trovano impiego pannelli sandwich sono presenti in Figura 1.8 e Figura 1.9.



Figura 1.8: Vetrate realizzate con pannelli sandwich per i nuovi padiglioni del Nelson Atkins Museum of Arts (Immagini tratte da Renò C., 2020, e www.stevenholl.com, URL visitato a settembre 2021).



Figura 1.9: A sinistra, rendering della pensilina del Berkeley Hotel (Londra) realizzata con una struttura sandwich avente core a nido d'ape. A destra, particolare della struttura interna del pannello. (Immagini tratte da Renò C., 2020).

Tipicamente per la realizzazione del core vengono impiegate delle topologie a celle aperte, in modo tale da ottimizzare il peso del componente e non impattare più di tanto sulla trasparenza del vetro. Nonostante la presenza del pattern polimerico provochi la diminuzione della trasparenza del pannello, come si può vedere dalla Figura 1.10, è comunque possibile sfruttare la geometria interna per creare dei particolare effetti luminosi quando la struttura sandwich viene colpita dalla luce solare (Kothe *et al.*, 2021, Renò, 2020).



Figura 1.10: Rendering della vista attraverso un pannello sandwich avente nucleo realizzato in materiale polimerico trasparente (Immagine di Renò C., 2020).

Come ampiamente riportato all'interno del lavoro di C. Renò (2020), data la traslucenza del pannello finale, questo tipo di strutture può trovare largo impiego nella realizzazione di diversi elementi architettonici. La possibilità di creare particolari effetti luminosi ed aumentare la luce naturale che entra negli ambienti fa sì che questi pannelli possano essere utilizzati nella realizzazione di facciate, coperture, elementi decorativi oppure, data l'elevata flessibilità del vetro sottile, pannelli ricurvi (Renò, 2020). Alcuni rendering riguardanti queste possibili applicazioni vengono riportati in Figura 1.11.



Figura 1.11: Rendering delle possibili applicazioni in cui possono essere sfruttati i pannelli sandwich in vetro sottile (Immagini tratte da Renò C., 2020).

Per poter realizzare delle strutture interne aventi geometrie così complesse è necessario fare ricorso a tecnologie di fabbricazione additiva, le quali garantiscono una maggiore libertà di progettazione. Alcuni prototipi di pannelli sandwich, aventi core tridimensionali con differente geometria, sono stati realizzati mediante stampa 3D presso la Delft University of Technology, nell'ambito di diversi progetti di tesi di laurea (Figura 1.12) (Louter *et al.*, 2018). Akilo, ad esempio, ha realizzato mediante FDM (Fused Deposition Modeling) un nucleo a travatura piramidale mentre Neeskens ha progettato un core che fornisce supporto solamente dove la struttura ne ha maggiormente bisogno. Quest'ultimo, in particolare, prevede un'ottimizzazione della topologia del core in base al tipo di carico che dovrà essere sopportato, ottenendo di conseguenza una riduzione della quantità di polimero impiegata e del peso complessivo del pannello (Kothe *et al.*, 2021).



Figura 1.12: Immagini dei pannelli tridimensionali costituenti il nucleo della struttura sandwich aventi architettura con supporti puntuali (sinistra) o supporti bidirezionali (destra) (Immagini tratte da Louter C. *et al.*, 2018, open access article).

1.3. La stampa stereolitografica (SLA)

La stereolitografia, anche conosciuta come fotopolimerizzazione in vasca, è uno dei processi maggiormente utilizzati per la stampa 3D di materiali polimerici ed è stato il primo metodo sviluppato, commercialmente disponibile, di additive manufacturing (Calignano *et al.*, 2017).

L'utilizzo della stereolitografia come tecnica di fabbricazione additiva venne proposto per la prima volta dal giapponese Hideo Kodama negli anni Settanta del secolo scorso. Fu difatti Kodama che inventò il moderno approccio alla stampa layer-by-layer stereolitografica, ipotizzando l'utilizzo della luce ultravioletta per la polimerizzazione di strati sovrapposti di resine fotosensibili. Il moderno metodo stereolitografico venne però messo a punto solamente nel 1984 dall'ingegnere statunitense Charles Hull, il quale coniò il termine stereolitografia e depositò il brevetto ufficiale due anni più tardi (Hull, 1986). A più di trent'anni dall'invenzione del primo sistema di stampa stereolitografica, sono state sviluppate nuove tecnologie, capaci di superare le varie problematiche presenti e portare ad un miglioramento del prodotto finito. I processi recentemente emersi hanno permesso, ad esempio, di ampliare sia la gamma di resine

impiegate che lo spettro di lunghezze d'onda utilizzate nel processo di fotopolimerizzazione (UV, VIS o anche IR).

La stampa 3D stereolitografica è generalmente nota come SLA, acronimo di *Stereolithography Apparatus*. Attraverso questo termine si fa riferimento alla più nota tecnica di stampa 3D di fotopolimeri, ovvero quella in cui la reazione di fotoreticolazione è innescata da un fascio laser focalizzato che scansiona la superficie del bagno di resina.

Per realizzare l'oggetto tridimensionale si parte dalla definizione un file CAD (Computer-Aided Design) il quale è necessario al fine di fornire il modello tridimensionale del pezzo da realizzare. Mediante l'utilizzo di un apposito software, il file CAD viene sottoposto ad un'operazione chiamata "slicing" con la quale il modello tridimensionale viene idealmente tagliato lungo una precisa direzione, chiamata direzione z, perpendicolare alla piattaforma di stampa. Lo slicing è un passaggio fondamentale in quanto vengono definiti i differenti strati bidimensionali (sul piano xy) che saranno poi fotoreticolati dalla stampante. Insieme alla definizione dei singoli strati è presente l'aggiunta dei supporti di stampa al modello tridimensionale. Questi ultimi non sono altro che parti aggiuntive, le quali hanno il preciso compito di sostenere qualsiasi punto che risulti sospeso nell'oggetto da realizzare e verranno rimossi al termine della fase di stampa. Una volta effettuati questi passaggi preliminari, la geometria dei vari layer viene quindi inviata alla stampante, la quale procede con l'illuminazione del bagno di resina mediante fascio laser. Quest'ultimo viene focalizzato a seconda della risoluzione desiderata grazie ad un sistema di galvanometri e movimentato al di sopra della resina liquida attraverso l'utilizzo di uno specchio. Sono i fotoni incidenti sulla resina liquida a dare il via alla reazione di fotopolimerizzazione, producendo un indurimento localizzato della resina secondo il pattern definito dal file CAD. Una volta che il laver è solidificato, la piattaforma di sostegno si sposta lungo la direzione z e il pezzo viene ricoperto da un nuovo layer di resina liquida; il processo si ripete strato dopo strato fino a quando non si ottiene il componente finito. Un tipico schema di funzionamento della stampante è illustrato in Figura 1.13.

Una volta che l'oggetto è stato realizzato deve essere sottoposto a due ulteriori trattamenti, i quali gli conferiscono le proprietà meccaniche finali. Innanzitutto, deve essere effettuato un lavaggio con un solvente, in modo tale da rimuovere la resina liquida in eccesso che non è stata reticolata durante la stampa. Solitamente per questa fase viene impiegato l'alcol isopropilico (Mele *et al.*, 2020) ma il tipo di solvente dipende fortemente dal tipo di resina utilizzata nella stampa. Il secondo step a cui va incontro il pezzo stampato è quello che prende il nome di post-curing". Durante la fase di stampa la reticolazione della resina non avviene in modo completo, altrimenti i tempi del processo si allungherebbero notevolmente; è dunque necessario un trattamento finale in forno, il cui scopo è quello di aumentare il grado di reticolazione della resina. Questo trattamento viene condotto inserendo il pezzo all'interno di un forno, nel quale vengono applicati simultaneamente calore ed irraggiamento. Mentre le alte temperature favoriscono il movimento delle molecole non ancora reticolate all'interno del polimero, la luce presente fa sì che si completi la reticolazione dell'oggetto, e che si riescano dunque a raggiungere le proprietà meccaniche desiderate (Ngo *et al.*, 2018, Mele *et al.*, 2020).

Solitamente il fascio laser impiegato possiede una lunghezza d'onda di 355 nm (Quan *et al.*, 2020) ma alcuni sistemi vedono l'utilizzo di lunghezze d'onda differenti, poiché risultano più efficaci nella reticolazione di determinati tipi di resine. L'utilizzo di laser a UV limita di molto l'impiego della tecnica, in quanto sono presenti notevoli problemi di sicurezza e salute derivanti

dall'utilizzo della radiazione ultravioletta. Per questo motivo, scegliere delle sorgenti che operino con lunghezze d'onda nel range del visibile, intorno ai 400-420nm, permette di ridurre i rischi legati alla sicurezza della tecnica.

La stampante impiegata nei processi stereolitografici può avere due architetture differenti, a seconda del movimento della piattaforma lungo l'asse z; una rappresentazione delle due possibili configurazioni viene riportata in Figura 1.13. Nel caso di un architettura top-down l'irraggiamento avviene nella parte superiore del bagno e la piattaforma con l'oggetto in accrescimento trasla verso il fondo del serbatoio, sprofondando all'interno della resina liquida. Nella configurazione bottom-up si ha invece il caso inverso: la radiazione luminosa proviene dal fondo del serbatoio mentre la piattaforma si sposta verso l'alto, fuoriuscendo dal bagno di resina. In quest'ultimo caso sarà necessario che il contenitore impiegato come serbatoio per la resina liquida possegga una finestra trasparente alla radiazione utilizzata, in modo tale da permettere il corretto irraggiamento del polimero.



Figura 1.13: Schema di funzionamento dell'architettura (a) top-down e (b) bottom-up (Immagine tratta da Mele M., *et al.*, 2020, con modifiche, with permission from Elsevier).

I principali vantaggi e svantaggi di entrambe le configurazioni vengono riportati sinteticamente in Tabella 1.2 (Mele *et al.*, 2020). Nonostante con la configurazione top-down la stampa sia più rapida, in quanto non ci deve essere il distacco di ogni singolo strato dal fondo del serbatoio, uno dei principali problemi è il corretto livellamento del materiale di stampa. Il fatto che la piattaforma si muova verso il basso comporta che la resina debba ricoprire l'intera superficie del pezzo ad ogni singolo layer stampato, producendo uno strato il più possibile uniforme. Questo può essere facilitato dall'utilizzo di una sbarra livellante, tuttavia la viscosità e la tensione superficiale della resina devono essere costantemente controllati. Inoltre, essendo la resina liquida sempre a contatto con l'ossigeno presente nell'aria, la reazione di fotoreticolazione potrebbe risultare inibita, comportando una più bassa resa del processo (Zakeri *et al.*, 2020).

Dall'altro lato la configurazione bottom-up ha il grande vantaggio di necessitare di un serbatoio più piccolo e di una quantità inferiore di resina. Gli atri vantaggi che si riscontrano utilizzando questo tipo di architettura sono una minore rugosità su ogni strato stampato, in quanto è legata alla finitura superficiale della finestra su cui avviene la reticolazione, e l'assenza di inibizione

da parte dell'ossigeno presente nell'ambiente (Melchels *et al.*, 2010). Tuttavia, una delle principali limitazioni risiede nella finestra trasparente attraverso la quale passa il fascio luminoso utilizzato per la fotopolimerizzazione. Quest'ultima deve essere pulita e/o rimpiazzata frequentemente, poiché dopo un certo numero di cicli produttivi tende a perdere le sue particolari proprietà ottiche, comportando un abbassamento della resa del processo. Inoltre, il fatto che il polimero aderisca alla finestra trasparente ad ogni singolo irraggiamento fa sì che debba essere applicata una forza affinché avvenga il distacco del layer. La forza applicata, sebbene di piccola entità, potrebbe danneggiare la struttura già stampata, sottoponendo il componente con proprietà meccaniche non ancora ottimali a stress che potrebbero favorire l'insorgere di difetti.

	Top-Down	Bottom-Up
Vantaggi	 Processo più rapido Minori stress e forze applicate Minore richiesta di supporti di stampa 	 Minore quantità di resina richiesta Maggiore controllo sullo spessore della resina in ogni singolo layer Minore inibizione del processo da parte di O₂
Svantaggi	 Necessità di un maggior quantitativo di resina Basso controllo sullo spessore della resina nel singolo strato 	 Necessità di rimpiazzare la finestra frequentemente I componenti devono essere realizzati ad un determinato angolo di stampa

Tabella 1.2: Vantaggi e svantaggi delle differenti tipologie di architetture utilizzate nella stampa stereolitografica (Mele M., *et al.*, 2020, with permission from Elsevier).

Un'ulteriore precisazione deve essere fatta riguardo l'angolo di stampa utilizzato. Mentre nel caso della tecnica top-down l'orientamento del pezzo è del tutto ininfluente, tranne per quanto riguarda il tempo impiegato nella stampa, nel caso di stampanti bottom-up diventa un parametro cruciale. L'operazione di distacco del singolo strato dal fondo del serbatoio comporta l'applicazione di sforzi notevoli sul materiale, il quale potrebbe subire delle distorsioni poiché non ancora del tutto consolidato. Risulta quindi necessario stampare l'oggetto con una determinata angolazione; in questo modo si ridurrà la dimensione della sezione stampata e di conseguenza anche gli sforzi applicati al materiale. Se l'inclinazione dell'oggetto in stampa comporta notevoli vantaggi, al contempo stesso produce numerose problematiche: il numero di supporti richiesti in fase di stampa aumenta e lo stesso accade con la quantità di tempo necessaria alla realizzazione del pezzo, portando ad un incremento dei costi produttivi (Redwood *et al.*, 2017).

1.3.1. I parametri di stampa

Per quanto riguarda i parametri che possono essere controllati durante il processo di stampa, questi possono essere suddivisi in due categorie:

- i parametri tecnici, ovvero tutti quelli riguardanti la regolazione delle strumentazione, come ad esempio l'intensità della radiazione luminosa, la velocità di scansione o lo spessore del singolo strato;
- i parametri intrinseci della resina, come la profondità di penetrazione della radiazione luminosa o la dose critica di irraggiamento.

Numerosi studi sono stati condotti negli anni per comprendere al meglio in quale modo avvenga il processo di fotopolimerizzazione, come la reticolazione si propaga all'interno della resina quando questa viene colpita dalla radiazione luminosa e quali sono i fattori che governano l'intero processo. Modelli analitici come il *Frontal Photopolymerization Model*, ampiamente illustrato nel lavoro di J.T. Cabral e J.F. Douglas (2005), sono stati sviluppati per poter descrivere l'estensione della reazione di reticolazione, correlandola con la dose di irraggiamento ricevuta dalla resina. Semplificando la trattazione è possibile comprendere con maggiore facilità come avvenga la reticolazione della resina nei processi stereolitografici e, di conseguenza, quali sono i parametri di cui tenere conto durante la fase di stampa.

Innanzitutto, il fascio laser incidente sul bagno di resina risulta soggetto a fenomeni di assorbimento e attenuazione da parte della resina stessa, i quali riducono l'intensità secondo la nota legge di Lambert-Beer. L'intensità risulta quindi massima sulla superficie del bagno mentre tende a diminuire quando ci si sposta a valori di profondità crescenti. Poiché la reticolazione avviene solamente se l'energia fornita è sufficiente a far transire la resina dallo stato liquido allo stato solido, superando il punto di gel, potrà essere individuata una profondità massima alla quale la radiazione incidente raggiunge questo valore di soglia. Il limite critico di energia al di sotto del quale non c'è fotoreticolazione viene definito come E_{crit} mentre il valore di profondità a cui si raggiunge questo limite sarà indicato come curing depth (C_d). In aggiunta all'attenuazione presente all'interno della resina, è anche importante prendere in considerazione il fascio laser utilizzato per irraggiare la resina. Nelle stampanti SLA il fascio laser impiegato è definito Gaussiano (Zakeri et al., 2020), poiché l'intensità possiede una distribuzione gaussiana all'interno del laser, come illustrato in Figura 1.14. Il valore di intensità risulta quindi essere massimo in corrispondenza dell'asse z del fascio mentre diminuisce in ugual misura lungo le direzioni x e y. Questo profilo di intensità si riflette direttamente nel pattern di reticolazione che viene definito all'interno della resina liquida; quando al fascio incidente si aggiunge anche il movimento traslatorio dello stesso, la geometria che si ottiene per la zona reticolata è quella di un cilindro parabolico (Figura 1.14) (Zakeri et al., 2020).



Figura 1.14: (a) Distribuzione gaussiana dell'energia all'interno del fascio laser incidente e (b) Attenuazione della radiazione luminosa all'interno dello strato di resina. In generale la zona blu scura rappresenta un valore maggiore di intensità mentre quella blu chiara un valore inferiore. (Immagine tratta da Zakeri S. *et al.*, 2020, con modifiche, open access article).

I due valori che definiscono la profondità e l'ampiezza della zona fotoreticolata, rispettivamente C_d e C_w , vengono calcolati come illustrato di seguito. Questi due valori risultano fondamentali nella definizione della risoluzione laterale e verticale che si può raggiungere con un determinato processo di stampa. Per il calcolo della profondità di reticolazione C_d si utilizza la versione di Jacob della legge di Lamber-Beer (equazione (1.3)), la quale tiene conto della distribuzione gaussiana delle intensità all'interno del fascio incidente:

$$C_d = D_p \ln\left(\frac{E_{max}}{E_{crit}}\right) \tag{1.3}$$

dove D_p rappresenta la profondità di penetrazione per la quale l'intensità del raggio incidente è ridotta fino al 37% del suo valore alla superficie. La curing width è invece calcolata mediante l'equazione (1.4):

$$C_w = w_0 \sqrt{\frac{2C_d}{D_p}} \tag{1.4}$$

nella quale w_0 rappresenta il raggio del fascio laser impiegato e C_d la profondità di reticolazione.

Mentre i parametri E_{crit} e D_p sono caratteristici della resina impiegata, E_{max} dipende direttamente dall'intensità del fascio laser incidente, la quale può essere modificata attraverso la definizione dei parametri di stampa. Questi ultimi rientrano all'interno dell'equazione (1.5), impiegata nel calcolo del valore di E_{max} .

$$E_{max} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{P}{w_0 v_s}} \tag{1.5}$$

dove *P* rappresenta la potenza del laser, w_0 il raggio del fascio impiegato e v_s la velocità di scansione del laser sul bagno di resina.

Dall'equazione (1.3) si può notare come a parità di resina impiegata, la profondità di reticolazione dipende unicamente dall'intensità del fascio incidente. In particolare, aumentando

il valore di E_{max} , per esempio con un aumento della potenza fornita o una diminuzione dello spot size, si ha un incremento del valore di profondità di reticolazione (Zakeri *et al.*, 2020).

La conoscenza dei parametri di fotoreticolazione della resina è piuttosto importante, in quanto permette di ottimizzare le condizioni di stampa del componete desiderato. Nello specifico, sapere con precisione quale sia il valore di C_d è utile durante il processo di definizione dello spessore del singolo layer da stampare. Affinché si possa ottenere una struttura sufficientemente resistente, nella quale i differenti layer siano interconnessi tra di loro, è infatti necessario che il valore di C_d sia leggermente maggiore dello spessore del singolo layer. La ridotta zona di sovrapposizione che si viene a creare tra i differenti strati stampati, subisce così un doppio irraggiamento: il primo durante la reticolazione del primo layer ed il secondo durante la polimerizzazione del layer di resina successivo. Questo ulteriore irraggiamento subito comporta un grado di reticolazione finale della resina maggiore, ottenendo così una migliore adesione tra i differenti strati fotopolimerizzati (Calignano *et al.*, 2017).

1.3.2. Digital Light Projection

La *Digital Light Projection* (DLP) è la principale variante della stampa stereolitografica tradizionale. Negli ultimi tempi è diventata sempre più conosciuta e utilizzata, soprattutto per via dei vantaggi che comporta rispetto alla classica SLA. La differenza principale risiede nella presenza di un proiettore, il quale prende il nome di Digital Mirror Device (DMD), al posto del fascio laser impiegato per condurre la fotoreticolazione della resina. Il DMD, riportato in Figura 1.15, non è altro che un dispositivo costituito da una serie di milioni di specchi aventi dimensioni pari a circa un quinto dello spessore di un capello, i quali vengono orientati singolarmente da un sistema elettronico (Quan *et al.*, 2020). È proprio questo sistema che controlla l'orientazione dei singoli micro-specchi, deviando o meno la radiazione luminosa verso il bagno di resina. In questo modo risulta possibile proiettare l'intero strato bidimensionale da reticolare attraverso un unico step di illuminazione.



Figura 1.15: Esempio di un dispositivo DMD ed immagini SEM dei singoli specchi che costituiscono il dispositivo (Immagini tratte da Jiang C. *et al.*, 2016, con modifiche, open access article).

Con questo sistema di irraggiamento i tempi di costruzione dell'oggetto sono drasticamente ridotti, poiché dipendono solamente dallo spessore del layer e dal tempo di esposizione e non da altri parametri quali ad esempio il numero di strutture presenti, poiché queste vengono fotopolimerizzate simultaneamente (Melchels *et al.*, 2010). Il fatto di utilizzare dei dispositivi semiconduttori per focalizzare la radiazione luminosa in un determinato punto non permette però l'utilizzo di lunghezze d'onda nel range degli UV, in quanto non sarebbero sopportate dalla strumentazione (Quan *et al.*, 2020). A differenza di come accade nel caso della SLA, nella DLP vengono quindi utilizzate lunghezze d'onda nel range del visibile, solitamente intorno ai 405 nm.

Il notevole vantaggio ottenuto in termini di tempo di produzione viene però contrastato da una risoluzione di stampa nel pezzo finito non così ottimale come quella raggiunta mediante SLA, come evidenziato in Figura 1.16. Il motivo è da ricercarsi proprio nel sistema utilizzato nell'illuminazione della resina: nella tecnica SLA la risoluzione viene data dallo spot size del laser impiegato mentre nella DLP è controllata dalla dimensione dei pixel nei quali viene scomposta l'immagine da proiettare.



Figura 1.16: Confronto tra la risoluzione di stampa tra le due tecniche stereolitografiche principali (SLA e DLP) (Immagine tratta www.formlabs.com, URL visitato ad aprile 2021)

Affinché si possano ottenere delle ottime risoluzioni, e di conseguenza una migliore finitura superficiale nel pezzo finale, è quindi necessario cambiare le condizioni di stampa, riducendo l'area di proiezione (Quan *et al.*, 2020). La tecnica DLP può dunque raggiungere delle precisioni estremamente elevate, dovendo però sottostare ad un compromesso per quanto riguarda le dimensioni dei componenti ottenibili. Per questo motivo, applicazioni come quelle nel settore orafo o dentistico sono decisamente più adatte a questo tipo di sistema rispetto ad ambiti come la prototipazione o la stampa di pezzi di grosse dimensioni.

1.3.3. Materiali utilizzati

I materiali polimerici che vengono impiegati nei processi stereolitografici, sono generalmente dei composti che necessitano della radiazione luminosa per dare luogo alla reazione di polimerizzazione. Le resine fotopolimerizzabili sono la classe di composti che viene impiegata per questo tipo di applicazione; tuttavia, la scarsa varietà di resine commercialmente disponibili è uno dei fattori limitanti per questa tecnica di stampa (Melchels *et al.*, 2010).

I primi sistemi utilizzati erano delle resine a basso peso molecolare, appartenenti alla classe degli acrilati e degli epossidi. Questo tipo di monomeri portava all'ottenimento di componenti con un'elevata rigidezza e fragilità; per migliorare le proprietà meccaniche degli oggetti realizzati sono stati introdotti nuovi tipi di resine, ottenute variando le formulazioni di base e ottenendo così dei sistemi ibridi acrilato-epossido (Calignano *et al.*, 2017). Ultimamente si è assistito allo sviluppo di nuove tipologie di resine, grazie alle quali si è potuta ampliare sempre di più la gamma di componenti realizzabili con questa tecnologia. Resine contenenti elastomeri o particelle ceramiche di allumina e idrossiapatite sono solo alcuni esempi dei sistemi recentemente sviluppati. Nonostante le molte possibilità disponibili, epossidi e acrilati risultano essere tutt'ora i polimeri fotoreticolabili maggiormente utilizzati nelle applicazioni commerciali (Mele *et al.*, 2020).

Come viene riportato nel lavoro di S. Zakeri (2020), le resine convenzionalmente utilizzate in ambito stereolitografico sono composte da: un fotoiniziatore ($\sim 5\%$ wt), monomeri ($\sim 25\%$ wt) e oligomeri ($\sim 70\%$ wt). A questa composizione di base possono poi essere aggiunti altri componenti come ad esempio dei coloranti, delle cariche riempitive oppure altri additivi di processo e/o di prodotto.

La scelta del tipo di iniziatore da utilizzare dipende da molti fattori differenti come, ad esempio, il tipo di resina da reticolare, la tipologia di radiazione incidente e l'atmosfera di polimerizzazione. I fotoiniziatori che possono essere impiegati sono di due tipologie differenti: radicalici o cationici. Ciò che differenzia una categoria dall'altra è il tipo di specie che viene generata grazie all'assorbimento della radiazione luminosa incidente. Quando la molecola assorbe l'energia trasportata dai fotoni, promuove il passaggio di alcuni elettroni allo stato eccitato, uno stato altamente energetico e fortemente instabile. Una delle possibilità che l'iniziatore ha per diseccitarsi, e ritornare allo stato fondamentale, è quella di utilizzare l'energia per modificare la propria struttura chimica, generando così la specie reattiva che darà il via alla reazione di polimerizzazione.

Gli iniziatori di tipo radicalico sono solitamente utilizzati nella fotoreticolazione di monomeri acrilati o metacrilati, in quanto una volta formato il radicale questo attacca molto velocemente il doppio legame presente nel monomero. Questo processo risulta fortemente inibito dalla presenza di ossigeno, il quale tende a spegnere il radicale reattivo legandosi ad esso e bloccando in parte la reazione di reticolazione. Al contrario, i fotoiniziatori di tipo cationico quando vengono irraggiati dalla luce formano delle specie acide e non dei sistemi radicalici. Le specie acide così prodotte reagiscono velocemente con monomeri specifici, come ad esempio gli epossidi, dando il via alla reazione di polimerizzazione. Il meccanismo non prevede la formazione di radicali e perciò non subisce alcun tipo di inibizione da parte dell'ossigeno; tuttavia, specie come l'acqua presente nell'aria, possono reagire con la specie acida, riducendo la resa del processo. Il fotoiniziatore più adatto deve anche essere selezionato in base al tipo di tecnologia utilizzata. Per esempio, i fotoiniziatori cationici non riescono ad essere attivati in maniera efficace dalle lunghezze d'onda e dalle intensità utilizzate nella DLP mentre riescono a dare una maggiore efficienza quando irraggiati con lunghezze d'onda nel campo dell'UV, impiegate per esempio in una stampante SLA (Quan *et al.*, 2020).

Monomeri e oligomeri rappresentano invece i componenti principali delle resine per stereolitografia. Gli oligomeri sono delle molecole aventi un peso molecolare intermedio, costituite da alcune unità monomeriche; sono questi componenti che determinano le proprietà fisiche e chimiche finali che la resina assumerà una volta fotoreticolata (Zakeri et al., 2020). Avendo un peso molecolare maggiore rispetto ai singoli monomeri, posseggono una viscosità più elevata, la quale deve però essere limitata per facilitare l'operazione di stampa. I monomeri possono essere di vario genere, a seconda della composizione della resina impiegata, e hanno il preciso compito di fungere da diluenti (Fink, 2019). Introducendoli nella composizione è possibile, infatti, ridurre la viscosità della resina, adattandola al meglio alle caratteristiche della stampante o del pezzo da realizzare, e allo stesso tempo controllare le proprietà del componente fotoreticolato. La scelta del tipo di oligomeri/monomeri da inserire deve essere fatta tenendo anche conto del ritiro che il polimero subisce durante la fase di reticolazione. Acrilati e metacrilati vanno incontro ad un ritiro notevole, il quale può essere contenuto scegliendo delle specie che presentino un notevole ingombro sterico all'interno della catena come, ad esempio, degli anelli aromatici. Sistemi a base epossidica presentano invece delle percentuali di ritiro minori rispetto agli acrilati, per via della reazione di apertura di anello che avviene durante la fotopolimerizzazione dei monomeri (Fink, 2019).

1.3.4. Applicazioni

Dal punto di vista pratico, la stereolitografia e le tecniche di stampa 3D che ne derivano hanno trovato applicazione in molti settori differenti tra loro: dall'ambito industriale a quello biomedicale, dall'industria elettronica fino alla valorizzazione del patrimonio artistico-culturale.

Analogamente a quanto accadde con altre tecniche di additive manufacturing, la prima applicazione per cui venne impiegata la stampa 3D di fotopolimeri fu lo sviluppo e la realizzazione di prototipi. Inizialmente si escluse la possibilità di realizzare componenti finiti con questa tecnologia di stampa, in quanto le proprietà meccaniche ottenibili nel pezzo finale non erano eccellenti ed inoltre la quantità di resine disponibili sul mercato era abbastanza limitata. Di conseguenza l'introduzione della stereolitografia avvenne nella fase di prototipazione, durante la fase di studio e sviluppo di un componente o di un nuovo prodotto da introdurre sul mercato. L'utilizzo di prototipi risulta infatti utile sia in fase progettuale, per verificare concretamente il design e per testare le proprietà meccaniche della struttura, sia dal punto di vista commerciale per mostrare il prodotto finito ad un possibile acquirente (Salonitis, 2014). Solo con gli sviluppi successivi e con l'ampliamento della gamma di resine disponibili, la fotoreticolazione 3D poté essere impiegata nella produzione di componenti finiti.

Una delle maggiori limitazioni della stereolitografia è la massima dimensione dei componenti realizzabili, la quale risulta direttamente collegata con la dimensione del serbatoio contenente il bagno di resina. La stampa di pezzi di grosse dimensioni richiederebbe strumentazioni notevoli e un tempo di stampa elevato, soprattutto se non si vuole rinunciare alla risoluzione nella definizione dei particolari. Inoltre, tempi di stampa più lunghi si riflettono direttamente

sul costo finale del pezzo, rendendo questo processo produttivo economicamente svantaggioso. La situazione si ribalta invece nel caso di produzione di componenti di piccola dimensione: il notevole vantaggio che si acquisisce nella libertà progettuale e nella riduzione dei processi di post-produzione fanno passare il costo elevato della stereolitografia in secondo piano (Melchels *et al.*, 2010). Proprio per questi motivi, questa tecnologia ha trovato maggiore sviluppo soprattutto dove è richiesta la produzione di componenti di piccole dimensioni o in tutti quegli ambiti dove è richiesta una certa libertà nel design del pezzo.

Nel settore biomedicale la stereolitografia ha avuto un notevole impatto a partire dalla sua invenzione; in questo ambito, la realizzazione di componenti fatti su misura del paziente risulta particolarmente importante, tanto da ridurre l'impatto del prezzo della tecnologia. I modelli CAD tridimensionali necessari alla stampa possono essere facilmente ottenuti da analisi quali la risonanza magnetica e la tomografia a raggi X computerizzata. In questo modo è possibile riprodurre con estrema precisone parti anatomiche e strutture corporee, da utilizzare nella pianificazione di operazioni chirurgiche complesse o nell'insegnamento dell'anatomia di base (Calignano *et al.*, 2017, Salonitis, 2014). Oltre che per gli scopi appena elencati, la definizione di strutture tridimensionali anatomicamente precise risulta utile nella realizzazione di protesi o impianti *custom-made*, progettati per le specifiche esigenze del paziente. In particolare, tra tutti i differenti settori è quello dentale che maggiormente trae vantaggi dall'utilizzo di questa tecnologia. La ridotta dimensione dei componenti da realizzazione di impianti, corone o protesi ortodontiche che si adattino al meglio al paziente (Calignano *et al.*, 2017).

Nonostante le possibili applicazioni della stampa stereolitografica nel settore biomedicale siano moltissime, non viene ancora sfruttata pienamente e il suo utilizzo risulta essere piuttosto ridotto (Melchels *et al.*, 2010). I motivi sono diversi ma quello principale è sicuramente da ricercarsi nella scarsità di resine disponibili, le quali non sempre possono essere utilizzate a contatto con i tessuti biologici poiché posseggono una scarsa biocompatibilità. Inoltre, anche il costo elevato della strumentazione rende complicato l'utilizzo della fotopolimerizzazione 3D durante le fasi di ricerca e sperimentazione clinica (Quan *et al.*, 2020). Tuttavia, la costante innovazione ha portato allo sviluppo di resine fotoreticolabili che siano biodegradabili e biocompatibili, le quali potrebbero essere largamente impiegate nella produzione di scaffold per la rigenerazione cellulare. Un esempio di questo tipo di applicazione viene riportato nel lavoro di A. Ovsianikov *et al.* (2011).

Un altro settore che ha visto un notevole incremento nell'utilizzo di sistemi stereolitografici nella fase produttiva è il settore della gioielleria. In questo caso la fotoreticolazione 3D viene impiegata nella fase preparatoria, e vede l'utilizzo di particolari tipi di resine per la realizzazione degli stampi in cera, impiegati successivamente nei processi di colata a cera persa del metallo fuso (Salonitis, 2014). Il vantaggio della stereolitografia di produrre facilmente geometrie molto complesse con un'elevata risoluzione ne ha favorito l'utilizzo in questo settore. Infatti, la definizione dei dettagli durante il processo di realizzazione dello stampo permette di ridurre il numero di lavorazioni meccaniche necessarie dopo la colata, comportando un notevole risparmio, sia in termini di tempo che dal punto di vista economico. Sempre in ambito artistico, la stampa stereolitografica viene largamente impiegata nella conservazione e nel restauro di opere d'arte, sia per la realizzazione di packaging su misura per il trasporto o la conservazione di manufatti artistici che per la produzione di sostegni impiegati durante le fasi di restauro.

Nel corso degli ultimi anni gli enormi sviluppi fatti sull'ottenimento di elevate risoluzioni anche sulla scala micro e nanometrica hanno permesso l'applicazione della stereolitografia alla produzione di dispositivi microstrutturati. In particolare, tecniche di stampa come la fotopolimerizzazione a due fotoni (TPP) hanno reso possibile la realizzazione di numerosi dispositivi impiegabili in ambiti come la fluidica (esempio riportato in Figura 1.17) o l'elettronica, quali microstrasduttori o scambiatori di calore su scala microscopica (Calignano *et al.*, 2017).



Figura 1.17: Esempio di dispositivo microfluidico realizzato mediante stereolitografia TPP. A sinistra il modello tridimensionale del filtro microporoso mentre a destra un immagine FESEM del componente realizzato. (Immagine tratta da Perrucci F. *et al.*, 2018, with permission from Elsevier).

1.4. Adesione di fotopolimeri

Nei capitoli precedenti sono state introdotte ed illustrate delle possibilità innovative per la realizzazione di strutture sandwich in vetro sottile, le quali possono potenzialmente sostituire elementi architettonici in vetro strutturale. Per poter ottenere degli elevati valori di rigidezza flessionale, e dunque delle elevate proprietà meccaniche, risulta necessario garantire la massima adesione tra le facce esterne ed il nucleo del pannello.

Solitamente quando si realizza un componente di questo genere, l'interfaccia che separa le facce esterne dalla struttura interna risulta essere il punto più debole e, di conseguenza, quello che andrà per primo incontro a rottura (Birman e Kardomateas, 2018). Quando un pannello sandwich viene caricato meccanicamente, il cedimento si verifica poiché l'adesivo presente tra i due elementi non è più in grado di sopportare lo scorrimento relativo tra le facce esterne ed il nucleo centrale del pannello. L'adesivo giunge così a rottura per taglio all'interfaccia e si ha la perdita della connessione tra i due componenti della struttura. La mancanza di una connessione stabile tra core e facce esterne riduce drasticamente il valore di resistenza del pannello, in quanto viene a mancare il cosiddetto "effetto sandwich", e la struttura va incontro a cedimento. Riuscire a raggiungere degli ottimi valori di adesione tra i materiali polimerici che costituiscono il nucleo, ovvero i polimeri fotoreticolabili, e le superfici in vetro sottile è un obiettivo fondamentale affinché il pannello realizzato riesca a resistere a sollecitazioni meccaniche importanti.

Nel capitolo precedente sono stati descritti i principali sistemi impiegati nella stampa 3D stereolitografica; in particolare, i polimeri che rientrano all'interno della famiglia delle resine epossidiche e acriliche sono quelli che vengono maggiormente utilizzati nella fotopolimerizzazione (Mele *et al.*, 2020). Questo tipo di sistemi reticola grazie a gruppi di natura epossidica e (met)acrilica, i quali producono un reticolo polimerico attraverso, rispettivamente, reazioni di apertura d'anello e addizione al doppio legame. Questi gruppi funzionali posseggono una natura apolare e di conseguenza risultano essere incompatibili con i gruppi -OH altamente polari presenti sulla superficie delle lastre di vetro. Diventa quindi necessario trovare la soluzione più adatta per rendere maggiormente compatibili le due interfacce, in modo tale che ci possa essere le formazione di un legame stabile e duraturo tra i due materiali.

Al fine di migliorare la compatibilità e le proprietà superficiali dei materiali che vengono in contatto, numerosi metodi di modifica chimica e fisica sono stati proposti. All'interno del lavoro di Zhang et al. (2013) sono riportati alcuni dei differenti metodi che sono stati, o vengono tutt'ora utilizzati, nell'ambito del miglioramento dell'adesione tra una generica resina polimerica ed un substrato vetroso. Una delle tecniche maggiormente diffuse, si basa sulla modifica della composizione chimica della resina attraverso l'aggiunta di gruppi funzionali polari alle catene polimeriche. Nonostante questo metodo sia abbastanza efficace nel migliorare l'adesione, grazie all'aumento di compatibilità tra polimero e vetro, il processo di funzionalizzazione della resina è piuttosto gravoso e complesso. Un altro approccio impiegato prevede invece una modifica superficiale del substrato vetroso mediante l'utilizzo di metodi fisici, quali trattamenti al plasma, irraggiamento ad alta energia oppure scarica "corona". Sebbene questo genere di processi siano facilmente attuabili, il controllo risulta essere particolarmente difficile, rendendo complicato l'ottenimento di un trattamento omogeneo della superficie. In aggiunta alle metodologie appena elencate, alcuni gruppi di ricerca hanno proposto l'utilizzo di resine ibride organiche-inorganiche, le quali riescono a garantire degli ottimi valori di adesione. Tuttavia, la sintesi di questo tipo di resine richiede molto tempo, rendendole svantaggiose a livello economico e limitandone di fatto la diffusione e l'applicazione (Zhang et al., 2013).

Una valida alternativa alle tecniche descritte, largamente diffusa, è sicuramente la modifica chimica della superficie vetrosa mediante silanizzazione. L'utilizzo dei silani come agenti di adesione è cominciato verso gli anni Quaranta del secolo scorso, quando iniziarono ad essere introdotti sul mercato i primi materiali compositi a matrice polimerica rinforzati con delle fibre di vetro. Nonostante il problema dell'adesione tra materiali dissimili fosse già ben noto, il miglioramento della forza adesiva si rivelò necessario per garantire una lunga durata ai materiali compositi realizzati (Plueddemann, 1991). Per legare fortemente tra loro le due interfacce vennero sviluppati gli agenti di adesione a base silano, anche chiamati silane coupling agents (SCA), ovvero dei composti ibridi organici-inorganici capaci di formare un legame chimico covalente tra i due materiali a contatto. Da allora lo studio degli agenti di adesione a base silano è notevolmente aumentato e, al giorno d'oggi, sono presenti sul mercato numerose formulazioni in grado di adattarsi ai moltissimi substrati da legare. L'introduzione dei silani non provoca solamente un miglioramento dell'adesione del polimero; al contempo, infatti, produce numerosi effetti sulle due superfici con le quali viene in contatto, come ad esempio un miglioramento della bagnabilità del polimero sul substrato oppure una modifica delle proprietà reologiche (Plueddemann, 1991). Sfortunatamente questo tipo di agenti di adesione risulta essere fortemente suscettibile all'umidità, ed in presenza di acqua si assiste alla rottura dei legami all'interfaccia. La diretta conseguenza della rottura del legame covalente tra il polimero ed il vetro è il distaccamento del coating, o comunque il fallimento dell'adesivo. Migliorare la stabilità all'idrolisi e ridurre la quantità di acqua presente all'interfaccia potrebbe portare ad ottenere dei migliori risultati dal punto di vista della resistenza all'adesione, sia nella realizzazione di compositi che nella deposizione di rivestimenti (Zakir *et al.*, 2016)

1.4.1. I silani

Il meccanismo di adesione di un *silane coupling agent* (SCA) è strettamente legato alla sua struttura chimica, illustrata in Figura 1.18. Al centro della molecola si trova un atomo di silicio a cui sono legati un gruppo organico R, che può essere funzionale o meno, e un gruppo idrolizzabile X, tipicamente di natura alcossidica (metossi-, etossi-, etc...). Solitamente tra l'atomo di silicio ed il gruppo funzionale R è presente una catena idrocarburica, chiamata "linker", composta dalla ripetizione di alcuni gruppi CH₂. La lunghezza di questa catena non è un parametro trascurabile in quanto è responsabile delle proprietà termiche finali del silano; generalmente viene impiegato un linker di natura propilica in modo da trovare un compromesso tra una buona stabilità termica ed una relativa facilità di sintesi (Forzano, 2018). Mentre il gruppo organofunzionale R deve essere scelto con cura, affinché ci sia un'elevata compatibilità con il polimero che deve essere legato. A seconda della natura del polimero è possibile quindi avere differenti gruppi organofunzionali (ad esempio epossidici, (met)acrilici, amminici, etc...) che siano compatibili con la funzionalità presente nella resina e che possano quindi legarsi covalentemente con essa durante la fase di reticolazione.

$$R - (CH_2)_n - Si - X$$

Figura 1.18: Struttura generica di un agente di adesione a base silano

Dal punto di vista chimico, i sistemi che vengono realizzati e utilizzati nell'ambito della fotoreticolazione sono basati sulla chimica degli acrilati; la presenza del doppio legame all'interno di queste molecole risulta fondamentale affinché possa avvenire la reazione di reticolazione (Deflorian e Fedel, 2014). Di conseguenza i silani aventi funzionalità R di natura acrilica o metacrilica sono quelli maggiormente utilizzati come primers e promotori di adesione nel caso di resine fotoreticolabili (Plueddemann, 1991).

All'interno della categoria dei silani, l'utilizzo degli alcossisilani come SCA è stato largamente studiato, in quanto comportano un significativo miglioramento dell'adesione tra il vetro ed il polimero (Priola *et al.*, 1990). In particolare, i trialcossisilani organofunzionali vengono ampiamente impiegati per via della loro capacità di formare uno strato omogeneo sul substrato, massimizzando il numero di funzionalità organiche introdotte sulla superficie vetrosa. Tra i differenti alcossisilani disponibili, quelli aventi gruppi metossi- legati all'atomo di silicio risultano avere la più alta cinetica di idrolisi del legame comportando notevoli vantaggi nella fase di deposizione sul substrato.

Il meccanismo di reazione di un SCA può essere suddiviso in quattro stadi differenti, brevemente descritti di seguito:

- Inizialmente avviene l'idrolisi dei gruppi alcossidici legati all'atomo di silicio, con conseguente formazione dei pendagli ossidrilici OH e liberazione del rispettivo alcol.
- Una volta formati i gruppi OH, le diverse molecole di silano possono andare incontro a condensazione formando una catena silossanica, nella quale le molecole di silano sono legate insieme mediante ponti di tipo Si-O-Si.
- Il terzo stadio della reazione è quello che coinvolge la superficie da trattare. I gruppi silanolici Si-OH superficiali presentati dal silano e dalla superficie vetrosa si legano insieme mediante numerosi legami ad idrogeno, i quali bloccano l'organosilano sulla superficie vetrosa.
- Durante l'ultimo step di reazione si ha la formazione di un legame covalente fra silano e superficie vetrosa mediante il rilascio di una molecola di acqua. Questo step solitamente avviene fornendo calore e portando il sistema ad una temperatura superiore a quella ambiente, al fine di facilitare la reazione di condensazione.

In Figura 1.19 è presente una rappresentazione grafica del meccanismo di interazione tra il silano ed il substrato vetroso con il quale viene a contatto.



Figura 1.19: Meccanismo di deposizione di un generico silano su una superficie vetrosa (Immagine tratta da Arkles B., 2014, con modifiche, open access article).

Particolare attenzione deve essere rivolta alle reazioni di idrolisi e condensazione, la cui cinetica risulta essere dipendente dal valore di pH della soluzione nella quale avvengono. In condizioni ottimali la reazione di idrolisi deve essere favorita mentre la cinetica di quella di condensazione deve essere piuttosto ridotta: in questo modo è possibile evitare la condensazione del silano durante la dispersione, favorendo una distribuzione più omogenea al di sopra della superficie

da trattare. Le condizioni più idonee di pH non sono univoche e dipendono dai differenti gruppi X e R legati all'atomo di silicio (Plueddemann, 1991). Tipicamente per silani che non posseggono un gruppo amminico, il pH ottimale si ritrova intorno a valori di circa 3-5 (Wei *et al.*, 2020). La regolazione del pH della soluzione permette dunque di rendere stabile il silano idrolizzato all'interno della soluzione per un tempo maggiore, ampliando la finestra temporale durante cui è possibile effettuare il trattamento di silanizzazione ed ottenere una corretta deposizione.

1.4.2. Metodi di deposizione

Esistono molteplici metodi di deposizione degli agenti di adesione a base silano, i quali possono essere più adatti ad un particolare tipo di applicazione o substrato. Per quanto riguarda il trattamento di superfici piane in vetro, le tecniche maggiormente impiegate sono: la deposizione da soluzione alcolica o da soluzione acquosa, la deposizione da fase vapore (PVD) oppure la dispersione del silano all'interno della resina che sarà poi sottoposta a reticolazione (Arkles, 2014).

La deposizione da soluzione alcolica è uno dei metodi più semplici da attuare. Essa consiste nella realizzazione di una soluzione di acqua ed etanolo contenente una certa percentuale di silano nella quale immergere i substrati da trattare. Una volta tenuti in immersione per il tempo necessario ad avere la formazione dei legami tra il silano ed i gruppi ossidrilici superficiali, i pezzi vengono estratti e risciacquati in etanolo, in modo da eliminare l'agente di adesione in eccesso. Il manufatto così trattato subisce poi un trattamento ad alta temperatura affinché possa avvenire la condensazione del silano. Il fatto di dover immergere i campioni all'interno di una soluzione risulta particolarmente utile nel caso in cui il trattamento debba essere applicato a manufatti aventi geometria complessa oppure di grossa dimensione, come ad esempio delle lastre di vetro, nonostante in quel caso serva una quantità di silano più importante. Tecnica del tutto analoga a quella appena descritta è la deposizione da soluzione acquosa, con la differenza che in questo caso la soluzione in cui il silano viene disperso non contiene etanolo. Questa metodologia di trattamento, nonostante risulti essere più vantaggiosa a livello ambientale in quanto comporta solamente l'utilizzo di acqua ed evita l'emissione di VOC, presenta alcune limitazioni. Alcune tipologie di silano difatti non posseggono un'elevata stabilità all'interno della soluzione acquosa, rendendo complessa l'operazione di deposizione, poiché si riduce la finestra temporale in cui si ha la dispersione completa del promotore di adesione. Entrambi questi tipi di soluzione (alcolica ed acquosa) possono essere impiegati nella realizzazione di bagni in cui immergere il substrato oppure applicati direttamente sulla superficie del materiale da trattare mediante delle tecniche spray.

Una tecnica differente è invece quella di deposizione da fase vapore. Questo genere di processo prevede l'inserimento del componente da trattare all'interno di una camera di reazione, nella quale il silano viene dapprima fatto passare in fase gas, o mediante riscaldamento del crogiolo nel quale è contenuto, oppure attraverso l'applicazione di vuoto, e poi depositato sulla superficie. L'oggetto da silanizzare viene solitamente riscaldato ad una temperatura compresa tra i 50°C e i 120°C in modo tale da promuovere la reazione di condensazione del silano su di esso. Il vantaggio dell'utilizzo di questa tecnica è sicuramente il controllo elevato della quantità depositata. È infatti possibile deporre sulla superficie un singolo monolayer di molecole di silano, ottenendo così un miglioramento dal punto di vista dell'adesione (Hamada *et al.*, 1994).

Nonostante questo procedimento sia relativamente veloce per alcuni tipi di formulazione, per altre risulta essere piuttosto lungo e può richiedere in alcuni casi fino a 24 ore; per questo motivo la tecnica viene raramente utilizzata e vengono preferiti altri metodi di deposizione.

Un'ulteriore possibilità rispetto a quelle appena elencate, è quella di disperdere il silano direttamente all'interno della resina polimerica che dovrà essere poi depositata e reticolata. Uno dei vantaggi dell'utilizzo di questa soluzione è la riduzione notevole dei tempi di trattamento, in quanto non è presente l'operazione di silanizzazione del substrato. Tuttavia, l'operazione di dispersione non è così semplice: è difatti necessario che durante la reticolazione si abbia la corretta migrazione del silano verso l'interfaccia, altrimenti non è possibile garantire una buona adesione della resina. Inoltre, l'acqua prodotta durante le fasi di condensazione del silano potrebbe non essere allontanata completamente dalla resina provocando non pochi problemi (Forzano, 2018).

1.4.3. Tecniche per misurare l'adesione

Per caratterizzare le proprietà adesive di una determinata superficie, o di un accoppiamento adesivo-aderendo, è necessario utilizzare differenti tecniche, in modo tale da poter avere una caratterizzazione completa ed esaustiva. Esistono numerose prove di adesione, le quali dipendono dal sistema che deve essere analizzato; alcune di esse restituiscono delle informazioni puramente qualitative mentre altre, come ad esempio il lap-shear test oppure il test di pull-out, restituiscono una misura quantitativa dell'adesione del polimero. I metodi appena elencati non danno informazioni utili sul meccanismo fisico che si cela dietro la perdita di adesione, cosa che può essere indagata attraverso tecniche di caratterizzazione come ad esempio XPS, ToF-SIMS o angolo di contatto. Solo combinando i risultati provenienti dai diversi test effettuati è possibile ottenere un'analisi completa del meccanismo di adesione (Awaja *et al.*, 2009).

Nel lavoro di review condotto da F. Awaja *et al.* (2009) vengono illustrate le molteplici tecniche impiegate nella caratterizzazione dell'adesione. In particolare, vengono riportati i vari metodi di tipo distruttivo che possono essere impiegati nella valutazione della forza necessaria per la rottura e la delaminazione del rivestimento dal substrato. Tra le tecniche maggiormente diffuse troviamo il peel test, il lap-shear test ed il test di pull-out; quest'ultimo in particolare viene utilizzato prevalentemente nello studio dell'adesione di fibre di varia natura all'interno di una matrice. Di seguito vengono brevemente descritti i primi due tipi di test, in quanto sono quelli che vengono utilizzati per testare l'adesione di un rivestimento.

Il peel test, è un tipo di prova che viene utilizzata per valutare l'adesione di un coating o un nastro adesivo su un determinato substrato mediante applicazione di una forza che promuove lo "scollamento" dalla superficie su cui è adeso. Oltre a valutare la tenacia alla delaminazione è possibile fare un riscontro visivo, controllando la quantità di materiale polimerico che è rimasto adeso al substrato durante il distaccamento.

Un'altra categoria di test largamente impiegata per caratterizzare gli adesivi è quella dei test di lap-shear. Queste prove meccaniche sono abbastanza semplici da realizzare e permettono di ottenere delle condizioni di sollecitazione che si avvicinano molto a quelle a cui sarà poi soggetto il componente una volta messo in opera (DeVries e Borgmeier, 2003). In questo tipo di analisi due materiali in parte sovrapposti vengono giuntati mediante una certa quantità di

adesivo e caricati all'interno di una macchina per la prova di trazione, la quale applicherà un carico crescente sul provino. Una raffigurazione dei tipici provini impiegati nelle prove di lapshear è riportata in Figura 1.20. Il tipo di sollecitazione applicata sul giunto durante questo tipo di prova, è ben lontana dall'essere uniformemente distribuita. Tuttavia, il risultato della prova è un valore medio di stress di taglio sopportato dalla giunzione e viene solitamente calcolato attraverso la seguente equazione (1.6):

$$\tau_{nom} = \frac{F_{max}}{A} \tag{1.6}$$

nella quale $\bar{\tau}$ rappresenta il valore di sforzo di taglio medio all'interfaccia, F_{max} il carico massimo che il campione sopporta prima di giungere a rottura e A l'area del giunto che è stato realizzato (Swentek e Wood, 2014).

Nonostante il test venga condotto per sollecitare l'adesivo con uno sforzo puramente di taglio, molto spesso la rottura avviene a causa di uno sforzo di "scollatura", dovuto al fatto che i provini non sono perfettamente allineati. La differenza tra lo sforzo di taglio e lo sforzo di scollamento (o *cleavage*) viene rappresentata schematicamente in Figura 1.20. Per questo motivo gli sforzi tendono a concentrarsi maggiormente verso le estremità del giunto, causando una rottura prematura del pezzo e rendendo non del tutto preciso il valore di sforzo di taglio critico che viene restituito come risultato dalla prova di lap-shear (DeVries e Borgmeier, 2003).



Figura 1.20: A sinistra: raffigurazione di un tipico provino utilizzato nel test di single lap-shear. L'adesivo viene depositato nella zona di sovrapposizione tra i due aderenti. A destra: differenza tra le sollecitazioni di taglio e di scollamento (o *cleavage*) durante la prova di lap shear ((Immagine tratta da Awaja F. *et al.*, 2009, con modifiche, with permission from Elsevier, e www.adhesivestoolkit.com, URL visitato ad agosto 2021).
2. Sezione sperimentale

2.1. Materiali

La resina che è stata adoperata in questo lavoro di tesi è commercialmente conosciuta come *Clear Photoreactive Resin for Formlabs 3D printers* (Formlabs Inc., Somerville, MA, USA); si tratta di una resina metacrilica fotosensibile trasparente, scelta in quando indicata dal fornitore per l'utilizzo con la stampante 3D a disposizione. Per comodità il nome commerciale della resina viene abbreviato e da qui in avanti si farà riferimento ad essa utilizzando il termine "Clear".

Tra le molteplici resine commercializzate da Formlabs, la Clear è stata scelta in quanto reputata la più adatta all'applicazione finale. La trasparenza permette infatti di progettare e realizzare un core che non impatti in maniera eccessiva sull'aspetto estetico finale del pannello sandwich, riducendo il meno possibile la trasparenza del vetro. Inoltre, il fatto che appartenga alla categoria delle resine "standard", e che quindi non abbia delle proprietà fisiche e meccaniche particolari, facilita le operazioni di post trattamento, richiedendo tempi brevi e temperature contenute. Trattandosi di un prodotto commercializzato e protetto da brevetto, non si hanno informazioni sulla natura dei composti presenti all'interno della formulazione o sulle percentuali dei singoli componenti. Tuttavia, dalla scheda dati fornita dall'azienda (Safety data Sheet, Formlabs) si sono potute ricavare alcune informazioni sulla composizione della resina Clear. I composti presenti nella formulazione vengono riportati in Tabella 2.1.

Nome del composto	Quantità %
Monomeri metacrilati	$\geq 25 \div \leq 50$
Oligomeri metacrilati	$\geq 75 \div \leq 90$
Difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfinossido	<1

Tabella 2.1: Composizione della resina Clear (Safety data Sheet, Formlabs)

Mentre il ruolo dei monomeri e degli oligomeri metacrilati è quello di formare in network polimerico, il Difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfinossido (DPTBP), la cui struttura è riportata in Figura 2.1, svolge il ruolo di fotoiniziatore per la reazione di reticolazione. Quando il DPTBP assorbe la radiazione luminosa, la generazione delle specie radicaliche avviene secondo un meccanismo di Norrish tipo I. L'energia trasportata dalla radiazione elettromagnetica provoca la scissione omolitica del legame tra il carbonio del gruppo chetonico e l'atomo di fosforo, generando due specie radicaliche che daranno poi il via alla reazione di polimerizzazione. La reazione di rottura omolitica fotoindotta del DPTBP è riportata in Figura 2.2a.



Figura 2.1: Struttura chimica del DPTBP

Analizzando lo spettro di assorbimento del DPTBP (in Figura 2.2b) si può notare che:

- La maggior parte dell'assorbimento è localizzato nella regione dell'UV, con un picco massimo intorno ai 380 nm;
- Nella regione del visibile, in un range di lunghezze d'onda compreso tra i 400 ed i 420 nm, è presente un debole assorbimento della radiazione luminosa da parte del fotoiniziatore (zona evidenziata dal tratteggio).

Questo particolare andamento dello spettro conferisce al fotoiniziatore delle caratteristiche specifiche. Innanzitutto, avendo la maggior parte dell'assorbimento nell'UV, la colorazione propria del fotoiniziatore risulta limitata ed è dunque possibile impiegarlo nella reticolazione di sistemi polimerici trasparenti. Inoltre, il debole assorbimento nella regione del blu permette di avere la generazione delle specie radicaliche anche in presenza di una luce visibile, semplificando le condizioni di reticolazione (Park *et al*, 2018).



Figura 2.2: a) Reazione di formazione delle specie radicaliche mediante irraggiamento del fotoiniziatore con la radiazione luminosa (UV o Visibile) e b) spettro di assorbimento del DPTBP con ingrandimento sulla zona del blu-violetto. (Immagini tratte da Park H.K. *et al.*,2018, con modifiche, open access article).

I substrati su cui è stata depositata la resina sono di due tipi: vetrini da laboratorio e vetro sottile sottoposto a trattamento di tempra chimica. I vetrini da laboratorio sono dei normali vetri float sodico-calcici, aventi larghezza e lunghezza pari rispettivamente a 25,4 mm e 76,2 mm e

spessore di 1 mm. I vetri sottili a disposizione, prodotti dalla AGC (AGC Glass Europe, Louvain-la-Neuve, Belgio), sono dei vetri allumino-silicati quadrati aventi lato di 30 cm e spessi 1,1 mm, rafforzati mediante un trattamento di tempra chimica. Questo genere di vetri viene commercializzato dall'azienda produttrice sotto il sotto il nome di *Falcon Glass*.

L'agente di adesione impiegato durante la fase di silanizzazione del vetro è il 3-(acrilossi) propiltrimetossi silano, fornito da Alfa Aesar (Thermo Fisher GmbH, Kandel, Germania). Si tratta di un silano avente funzionalità acrilica, in modo tale da permettere una buona adesione tra la resina Clear e il vetro. La struttura chimica del silano è riportata in Figura 2.3. Dal punto di vista chimico, il doppio legame presente nella terminazione acrilica è quello che verrà attaccato dalle specie radicaliche durante la fase di fotopolimerizzazione della resina e permette al silano di poter essere reticolato con il polimero acrilico.



Figura 2.3: Struttura chimica del 3-(acrilossi)propiltrimetossi silano

In generale, i silani aventi tre gruppi alcossidici legati all'atomo di silicio vengono preferiti in quanto massimizzano il numero di funzionalità introdotte sul materiale trattato, producendo un network silossanico compatto (Plueddemann, 1991). Più nello specifico, questo particolare tipo di SCA è stato scelto, rispetto al corrispondente silano metacrilato, per la maggiore stabilità nella soluzione acquosa e poiché la funzionalità acrilica presente comporta una reattività superiore nei confronti della resina utilizzata. Infatti, nonostante entrambi siano ugualmente capaci di legarsi ai monomeri metacrilati, il gruppo metile schermerebbe parzialmente il doppio legame presente nel silano, riducendone la reattività durante la reazione di fotopolimerizzazione (Matinlinna *et al.*, 2006).

2.2. Strumenti e metodologie

Le metodologie impiegate all'interno di questo lavoro di tesi sono di tipo sperimentale e si pongono come obiettivo finale quello di caratterizzare la resina metacrilata ed il vetro, e valutare in maniera qualitativa e quantitativa l'adesione che viene raggiunta grazie alla deposizione del silano.

2.2.1. Preparazione dei campioni

Deposizione del silano

La deposizione del silano è stata effettuata mediante funzionalizzazione del substrato vetroso in soluzione acquosa acida contenente lo 0,2% v/v di silano. Questo metodo di silanizzazione

è stato scelto in quanto permette di ottenere dei buoni valori di adesione, mantenendo al contempo basso il costo produttivo (Forzano, 2018). La procedura viene di seguito riassunta:

- In un contenitore si pone una quantità nota di acqua distillata e si acidifica la soluzione attraverso l'utilizzo di acido acetico affinché il pH finale sia intorno a 4.
- Si procede con l'aggiunta del silano alla soluzione in quantità tale da ottenere una concentrazione pari allo 0,2% v/v. La soluzione deve quindi essere agitata per mezzo di un ancoretta magnetica per almeno 30 minuti in modo tale da favorire la corretta idrolisi e dispersione del silano, evitando la formazione di agglomerati che porterebbero ad una deposizione non ottimale dell'agente di adesione.
- Raggiunta la corretta dispersione, la miscelazione viene bloccata e si immergono i vetri per cinque minuti all'interno della soluzione.
- Trascorso il tempo necessario i vetri vengono rimossi e risciacquati con acqua distillata.
- Infine, i campioni così preparati vengono inseriti in forno a 115°C per 1 ora in modo da fare avvenire la condensazione del silano sul substrato vetroso.

Preparazione dei film

Per alcune prove di caratterizzazione è stato necessario realizzare dei film sottili, ottenuti depositando la resina Clear al di sopra di una superficie liscia (vetrino da laboratorio) per mezzo di una barra stendifilm manuale calibrata (TQC Sheen Italia s.r.l., Seregno, Italia). Quest'ultima è composta da una barra di acciaio su cui viene arrotolato un filo di diametro noto; il passo della filettatura è l'elemento che determina lo spessore del film che viene steso. Per la deposizione si procede ponendo una piccola quantità di polimero al di sopra del vetro e, facendo scorrere la barra calibrata da 50 µm sul supporto applicando una leggera pressione, si stende la resina formando così un film avente spessore uniforme.

Reticolazione della resina

Per la fase di reticolazione della resina è stata utilizzata una lampada *Dymax ECE 5000 Flood* (Dymax Corporation, Torrington, CT, USA) la quale è in grado di fornire un irraggiamento nel range di lunghezze d'onda degli UV-A (320-400 nm) in un area di circa 12,7 cm x 12,7 cm (Manuale Dymax, MAN048). Per come è realizzata la lampada, non è possibile regolare la potenza di irraggiamento. Tuttavia, quest'ultima può essere controllata variando la distanza tra il campione e la sorgente luminosa. La potenza viene misurata mediante un radiometro *UV Power Puk II* (EIT, LLC., Leesburg, USA) il quale viene inserito sotto la lampada per un tempo di dieci secondi, al termine del quale restituisce l'intensità della radiazione incidente su di esso. La lampada dispone inoltre di un contenitore portacampione con finestra di quarzo al cui interno è possibile immettere un flusso di azoto. In questo modo si rende l'atmosfera di reticolazione inerte, non bloccando o riducendo l'irraggiamento del campione da parte della lampada. Il flusso di azoto è necessario per la fotoreticolazione di determinate formulazioni, nelle quali deve essere evitata l'inibizione del processo da parte dell'ossigeno presente nell'aria. Poiché resine aventi funzionalità acriliche o metacriliche devono essere reticolate in condizioni inerti, la fotopolimerizzazione della resina Clear avviene sotto flusso di azoto.

L'indurimento della resina durante la reticolazione UV è stato valutato secondo quanto riportato nella normativa ASTM D1640-14. Delle varie tipologie di tempi indicati nella normativa si è scelto di utilizzare principalmente il *Dry-Through Time* (anche chiamato *Dry-To-Handle Time*) ovvero il tempo necessario affinché, esercitando la massima forza con il pollice di una mano perpendicolarmente al supporto, non rimangano segni sulla superficie del rivestimento. Anche quello che viene indicato come *Dry-To-Touch Time* è stato impiegato per comprendere il tempo ottimale di irraggiamento della resina al fine di ottenerne la completa fotoreticolazione. Per i campioni di resina Clear le condizioni di reticolazione sotto lampada UV scelte prevedono un tempo di irraggiamento di 1 minuto in atmosfera inerte con una potenza di circa 80 mW/cm², con l'aggiunta di 10 secondi di inertizzazione con azoto precedenti all'irraggiamento.

Stampa 3D

La stampa 3D è stata impiegata all'interno di questo lavoro, sia per la realizzazione di componenti su misura impiegati nelle successive caratterizzazioni meccaniche, sia per la reticolazione diretta della resina Clear sul supporto in vetro. In entrambi i casi, la stampante utilizzata è la Form 2 (Formlabs Inc., Somerville, MA, USA), una stampante SLA bottom-up che opera la fotoreticolazione della resina attraverso un fascio laser blu-violetto, avente lunghezza d'onda di 405 nm. Per quanto riguarda la fase di modellazione tridimensionale degli oggetti e la definizione delle proprietà di stampa (supporti, orientazione e spessore del singolo layer), sono stati usati i software AutoCAD e PreForm. Per le operazioni finitura dei pezzi, quali lavaggio in alcol isopropilico e trattamento di post-curing, sono state impiegati rispettivamente la Form Wash e la Form Cure, due componenti accessorie sempre commercializzate da Formlabs. In particolare, la Form Cure effettua un post-curing mediante contemporaneo riscaldamento ed irraggiamento con radiazione avente lunghezza d'onda di 405 nm, uguale a quella impiegata durante la fase di stampa.

2.2.2. Caratterizzazione dei substrati

Angolo di contatto statico

Al fine di analizzare le proprietà superficiali dei substrati vetrosi utilizzati, e valutare la corretta deposizione del silano, è stata condotta una misura di angolo di contatto statico. Questo genere di prova consiste nel deporre una goccia di liquido, come acqua o esadecano, al di sopra della superficie di un determinato materiale e calcolare attraverso l'apposito software grandezze come l'angolo di contatto o l'energia superficiale. Lo strumento utilizzato per questo tipo di analisi è il FTA 1000 Drop Shape Instrument (First Ten Ångstroms, Cambridge, UK). Per il calcolo del valore dell'angolo di contatto statico, ovvero l'angolo che si forma tra la superficie del materiale e la superficie della goccia di liquido, possono essere utilizzati diversi metodi analitici. Ciascun metodo interpola in maniera differente il profilo assunto dalla goccia depositata, in modo tale da poter poi ricavare il valore di angolo di contatto che si forma con una baseline, definita dalla superficie del materiale analizzato. Il metodo di fitting utilizzato per le prove condotte prende il nome di "non-spherical fit" ed è stato scelto poiché riesce ad approssimare piuttosto bene il contorno della goccia di liquido depositata.

Le prove di angolo di contatto statico sono state condotte utilizzando come liquido l'acqua (grado di purezza HPLC) su vetrino da laboratorio, prima e dopo l'applicazione del silano sulla superficie. Non è stato possibile effettuare le stesse misurazioni su quello temprato chimicamente, poiché possiede delle dimensioni troppo elevate per lo strumento in questione. Per ciascun campione analizzato sono stati raccolti cinque valori di angoli di contatto in punti differenti, i quali vengono riassunti in un valore medio.

2.2.3. Caratterizzazione della resina

%Gel

Il termine %Gel indica una prova sperimentale di tipo gravimetrico che viene impiegata per valutare il grado di reticolazione di una resina dopo essere stata sottoposta ad indurimento. Durante la prova si valuta la perdita di peso che il campione subisce dopo immersione in un determinato solvente, il cui compito è quello di dissolvere il monomero residuo non reticolato.

I campioni di resina Clear vengono posti all'interno di una retina metallica di peso noto; quest'ultima ha lo scopo di contenere il materiale evitandone la perdita all'interno del recipiente utilizzato. Una volta pesati e registrato il peso (P₁) si procede con la loro immersione nel bagno di solvente scelto per 24 ore. Passato questo tempo vengono estratti dal bagno, lavati con il medesimo solvente e lasciati asciugare a temperatura ambiente sotto cappa per 42 ore. Al termine di questa operazione i campioni sono inseriti in forno per due ore a 90°C in modo tale da allontanare le ultime tracce di solvente rimasto. Il riscaldamento in forno viene ripetuto fino a quando non si nota una stabilizzazione del peso del campione, indice del fatto che la maggior parte del solvente è stata rimossa, dopodiché si effettua nuovamente la registrazione del peso dei campioni (P₂).

Per il calcolo del %Gel si utilizza la seguente equazione (2.1):

$$\% Gel = \left(\frac{P_2}{P_1}\right) \cdot 100 \tag{2.1}$$

dove P_1 è il peso del campione prima della prova e P_2 il peso registrato al termine dei trattamenti in forno.

Analisi FTIR

L'efficacia del processo di fotopolimerizzazione della resina può essere valutata mediante spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR), che analizza il grado di conversione dei doppi legami carbonio-carbonio del monomero metacrilato dopo la fase di reticolazione. Per condurre l'analisi si è impiegato uno spettrofotometro FTIR Nicolet iS 50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, US). Quello che si ottiene dallo strumento è uno spettro nel quale vengono riportate le intensità di assorbimento nell'IR in funzione del numero d'onda. In particolare, il confronto tra spettri acquisiti in tempi differenti, rispettivamente prima e dopo la fase di polimerizzazione della resina, permette di analizzare la differenza nell'assorbimento del legame C=C e di correlarla con il grado di reticolazione. Quest'ultimo, definito come η , viene calcolato utilizzando la seguente equazione (2.2):

$$\eta = \left(1 - \frac{A_{1638cm^{-1}}^t / A_{1725cm^{-1}}^t}{A_{1638cm^{-1}}^0 / A_{1725cm^{-1}}^0}\right) \cdot 100$$
(2.2)

nella quale $A_{1638cm^{-1}}^t/A_{1725cm^{-1}}^t$ è il rapporto tra l'assorbanza del legame C=C e quella del legame C=O al tempo t e $A_{1638cm^{-1}}^0/A_{1725cm^{-1}}^0$ rappresenta lo stesso rapporto al tempo zero.

Mentre il picco a 1638 cm⁻¹, riferito al doppio legame carbonio-carbonio del metacrilato, diminuisce di intensità durante l'avanzamento della polimerizzazione, quello a 1725 cm⁻¹, relativo al gruppo carbonile, rimane costante durante la reticolazione. Per questo motivo viene utilizzato per normalizzare il picco caratteristico C=C e permettere così il confronto di spettri differenti. In questo modo differenze di spessore, le quali darebbero delle variazioni nel valore di assorbanza, non vengono tenute in considerazione nel calcolo del grado di conversione, che risulta unicamente dipendente dalle condizioni di reticolazione imposte.

2.2.4. Prove di adesione

Al fine di valutare sia qualitativamente che quantitativamente l'adesione tra la resina Clear ed il substrato vetroso, ed ottenere così una caratterizzazione il più completa possibile, sono stati condotti diversi tipi di prove di adesione, quali prova di immersione in acqua e lap-shear test.

Immersione in acqua

La prova di immersione in acqua distillata risulta essere un metodo piuttosto semplice per valutare la corretta adesione della resina al substrato vetroso, e di conseguenza l'efficacia del processo di silanizzazione effettuato. L'acqua simula una condizione limite per l'adesione del film di resina e accelera un eventuale distaccamento del film nel caso in cui non si sia raggiunta un'adesione ottimale. La prova impiegata in questo caso si compone di due step distinti:

- Una prima immersione in acqua distillata a temperatura ambiente per un periodo di tempo di 16 giorni;
- Una seconda immersione in acqua distillata a 60°C per un periodo di tempo di 4 ore. Questo secondo step ha lo scopo di accelerare il processo di distacco nel caso non sia avvenuto durante la prima fase della prova di immersione.

Durante entrambi i periodi i campioni vengono ispezionati regolarmente secondo quanto descritto nella normativa ASTM D870-15, in modo da valutare l'eventuale insorgenza di bolle d'aria al di sotto del rivestimento oppure il distaccamento parziale dello stesso. L'adesione può essere considerata buona se i campioni superano entrambe le sequenze di prova senza che avvenga il distacco del film di resina.

Test di single lap-shear

Per ottenere una misura quantitativa dell'adesione raggiunta tra il vetro silanizzato e la resina Clear reticolata su di esso, si è proceduto con delle prove di single lap-shear, attraverso le quali è possibile ricavare il valore di resistenza al taglio all'interfaccia. La seguente prova è stata condotta utilizzando una macchina per prove di trazione Instron 3366 (ITW Test and Measurement Italia s.r.l. Instron CEAST Division, Pianezza, Italia), equipaggiata con una cella di carico da 10 kN. Il test è stato eseguito sia su provini ottenuti manualmente, reticolando la resina sotto lampada UV, che su provini realizzati utilizzando la stampante 3D Form 2, in modo tale da comparare i valori di adesione raggiunti nei due casi.

I campioni preparati manualmente sono stati realizzati seguendo la procedura riportata nel lavoro di S. Forzano (2018) il quale a sua volta aveva ripreso la tecnica descritta nell'articolo di I. Swentek e J.T. Wood (2014). I passaggi necessari per la preparazione dei campioni vengono riportati in seguito ed illustrati in Figura 2.4.

- Per prima cosa si procede con la preparazione della maschera in politetrafluoroetilene (PTFE). Da un foglio di PTFE con spessore di 100 µm si ritaglia un rettangolo, avente lato maggiore con dimensione di poco superiori alla larghezza del vetrino (25,4 mm), e su di esso si pratica nella zona centrale, mediante fustellatrice, un foro di diametro noto. Inoltre, sulla maschera vengono realizzati quattro intagli, perpendicolari a due a due, in modo da facilitare la rimozione della stessa una volta avvenuta la reticolazione.
- Su un supporto viene adagiato un vetrino da laboratorio e su di esso si deposita in posizione centrale la maschera in PTFE precedentemente realizzata, avendo cura che questa sporga lateralmente rispetto al vetrino. Nel foro lasciato libero dalla maschera polimerica viene quindi depositata, mediante pipetta, una piccola quantità di resina ed un secondo vetrino viene adagiato al di sopra di essa. Per facilitare l'operazione vengono utilizzati altri vetrini come spessori.
- Dopo che è stato realizzato l'accoppiamento, il tutto viene inserito all'interno della lampada UV per la fase di indurimento, utilizzando le condizioni di reticolazione precedentemente descritte. In questo caso non è necessario utilizzare un'atmosfera inerte in quanto la quasi totalità della superficie della resina non entra in contatto con l'ossigeno e di conseguenza la fotopolimerizzazione non subisce una significativa inibizione. Per mantenere il corretto allineamento dei campioni durante il passaggio sotto lampada, dei pesi in vetro vengono posti al di sopra del campione. Il peso applica una leggera pressione sul giunto realizzato, facilitando l'espulsione di eventuali bolle d'aria e permettendo un controllo più efficace dello spessore finale del giunto, affinché questo sia il più possibile pari allo spessore della maschera in PTFE.
- Una volta completata la reticolazione si rimuove la maschera e si prepara il provino per la macchina di trazione. Alle due estremità vengono incollati mediante adesivo cianoacrilato due mezzi vetrini, in modo tale da bilanciare lo spessore ed ottenere un campione simmetrico. Sempre sulle estremità vengono aggiunti quattro inserti in gomma, utilizzando anche in questo caso il cianoacrilato come adesivo. Il compito della gomma è quello di ridurre lo scivolamento del campione durante la prova, aumentando il grip tra le pinze metalliche della macchina di trazione e il vetro (Swentek e Wood, 2014); inoltre, la gomma previene la rottura dei campioni quando le ganasce vengono strette.



Figura 2.4: a) Rappresentazione delle fasi necessarie per la preparazione dei provini per il test di single lap-shear procedendo con la reticolazione della resina sotto lampada UV e b) foto di un provino pronto per essere testato nella macchina per prove di trazione.

Dopo che il provino viene inserito tra le ganasce e vengono azzerati carico e corsa, la prova viene fatta partire ed il software inizia a registrare i valori di carico applicato in funzione dell'allungamento del provino. La velocità di movimento relativo delle pinze per le prove condotte è di 5 mm/min e viene mantenuta tale per tutti i provini testati. Tutte le prove sperimentali di single lap-shear condotte in questo lavoro sono state eseguite a temperatura ambiente, non controllando eventuali variazioni di temperatura e umidità, sebbene non sia escluso un eventuale effetto di quest'ultima sull'efficacia del silano.

Nonostante il software restituisca molte informazioni utili per la definizione delle proprietà meccaniche del materiale testato, ai fini del calcolo della resistenza di taglio all'interfaccia è necessaria solamente la massima forza esercitata dallo strumento prima che il provino giunga a rottura (F_{max}). Da questo, conoscendo il valore dell'area di giunzione, si può ricavare facilmente lo sforzo di taglio nominale (τ_{nom}) applicato al giunto grazie all'equazione (1.6). Per il calcolo del valore di area del giunto è stato utilizzato ImageJ, un software Java-based che tra le molteplici funzioni permette di calcolare l'area di una porzione di immagine, prendendo un segmento di dimensioni note come riferimento. Attraverso il software è stato possibile quantificare con maggiore precisione l'area di un cerchio di diametro 4 mm) i contributi attribuibili a difetti presenti, quali bolle d'aria o increspature della resina. In alcuni casi i valori di area sono rimasti invariati rispetto a quelli teorici, in quanto i provini non presentavano evidenti difetti.

Il test di single lap-shear è stato condotto anche su giunti realizzati mediante stampante 3D, utilizzando la Form 2 per la fotoreticolazione diretta della resina Clear sui vetrini. In questo modo è possibile avere un confronto tra le resistenze di taglio all'interfaccia osservate in

laboratorio e quelle che sono raggiunte attraverso l'utilizzo della SLA. Purtroppo, dato il principio di funzionamento della stampante, non è possibile riprodurre fedelmente il procedimento per la preparazione dei provini per lap-shear precedentemente descritto. La tecnica di fabbricazione additiva impiegata consente infatti di effettuare la stampa su un solo supporto e di conseguenza l'adesione della resina potrà avvenire solamente su un substrato vetroso e non su due come accadeva invece durante il processo sotto lampada UV. È quindi necessario in questo caso cambiare il setup sperimentale, tendendo in considerazione che la sollecitazione presente all'interfaccia resina-vetro deve essere il più simile possibile ad uno sforzo di taglio puro. Risulta difatti fondamentale che l'intero carico applicato al giunto sia trasferito some sforzo di taglio all'interfaccia, così come avviene nei test di lap-shear, senza che quindi siano presenti momenti flettenti che cambierebbero le condizioni di rottura del provino.

Per i provini realizzati mediante stampante 3D si è scelto di realizzare un cilindro in resina clear avente diametro noto sulla superficie del vetro e sollecitarlo mediante accoppiamento con un afferraggio che presenti una geometria complementare, capace applicare lo sforzo di taglio sul cilindro. Inoltre, per far sì che il campione finale sia simmetrico, vengono stampati degli spessori e aggiunti dei vetrini, così come accadeva con i provini descritti in precedenza. In questo caso, come spessore viene utilizzato un intero vetrino, in quanto garantisce un maggiore supporto al substrato su cui è adeso il cilindro di resina durante la sollecitazione meccanica. Il setup sperimentale scelto viene presentato in Figura 2.5.



Figura 2.5: a) Immagini dei provini per test di single lap-shear realizzati mediante stampa 3D e dell'accoppiamento che si realizza una volta che vengono inseriti all'interno della macchia di trazione. Nell'immagine in alto viene messa in evidenza la trasparenza del cilindro di resina Clear. b) Rappresentazione schematica della sezione del provino: in grigio viene rappresentato il cilindro realizzato in resina Clear.

Per poter reticolare il giunto in resina direttamente sulla superficie del vetrino silanizzato, quest'ultimo è stato fissato alla piattaforma di stampa mediante del normale nastro adesivo, prestando attenzione a non coprire la zona in cui sarà polimerizzata la resina durante la stampa. Prima di procedere con la fotoreticolazione si è impostato un offset lungo la direzione z, pari allo spessore del vetrino (1 mm): in questo modo la superficie del vetrino diventa la "nuova" piattaforma di stampa sulla quale avviene la reticolazione. Il cilindro in resina Clear è stato stampato senza nessuna inclinazione, appoggiando direttamente la superficie circolare sulla piattaforma di stampa, con uno spessore del layer pari a 100 μ m. Una volta terminata la fase di fotoreticolazione, i vetrini su cui sono adesi i componenti in resina vengono sottoposti ad un lavaggio di 10 minuti in alcol isopropilico e ad un trattamento di post-curing a 60°C per 15 minuti, così come indicato dal produttore.

Le componenti aggiuntive necessarie per realizzare il corretto setup sono state realizzate invece utilizzando la resina Rigid 4000 (Formlabs Inc., Somerville, MA, USA). Si è scelto questo tipo di resina in quanto presenta degli elevati valori di resistenza e snervamento, i quali la rendono idonea per la realizzazione di componenti rigide che devono sopportare carichi elevati. I componenti sono stati stampati impostando uno spessore del layer di 100 μ m e con un orientazione di 45° rispetto alla piattaforma di stampa. Come suggerito da Formlabs, al termine della stampa i pezzi in Rigid 4000 vengono lavati in alcol isopropilico per 15 minuti e poi sottoposti a trattamento di post-curing in forno a 80°C gradi per 15 minuti.

3. Risultati

3.1. Preparazione dei campioni

Angolo di contatto

La misura dell'angolo di contatto statico con acqua (θ_w) è stata condotta per valutare l'avvenuta silanizzazione del vetro. Quando il silano interagisce con il materiale da trattare, si ha la formazione sulla superficie di uno strato di molecole fisisorbito, il quale modifica l'energia superficiale del substrato in questione, producendo di conseguenza una variazione del valore di angolo di contatto.

La prova è stata eseguita solamente sui vetri float in quanto il vetro temprato chimicamente possiede delle dimensioni elevate, le quali non ne permettono l'inserimento all'interno dello strumento. I risultati della prova vengono riportati in Tabella 3.1 ed in Figura 3.1.

Vetro	Vetro Trattamento	
Vetro float	-	$35,11 \pm 3,46$
Vetro float	Silanizzazione in acqua, 0,2% v/v	$71,\!83\pm2,\!37$

Tabella 3.1: Risultati prova angolo di contatto statico



Figura 3.1: A destra un'istantanea di una goccia d'acqua su vetro float non silanizzato mentre a sinistra la stessa goccia d'acqua ma su vetro silanizzato con 3-(acrilossi)propiltrimetossi silano. In blu viene rappresentata la baseline della goccia, scelta dal software per il successivo calcolo del valore di angolo di contatto.

Il valore di angolo di contatto statico ottenuto sul vetrino da laboratorio (vetro float) non silanizzato risulta essere pari a 35,11°. Tipicamente per un vetro float il valore di θ_w risulta essere inferiore a 10° e molto spesso è talmente piccolo da non poter essere misurato con gli strumenti a disposizione (Arkles *et al.*, 2009). Il fatto che il valore di angolo di contatto sia coì elevato può essere dovuto alle contaminazioni presenti sulla superficie, nonostante il vetrino fosse sigillato nella confezione in cui viene commercializzato.

Per quanto concerne invece il vetro che ha subito il trattamento di silanizzazione, il valore di angolo di contatto statico ottenuto è di 71,83°. Quest'ultimo è confrontabile con il valore indicato in letteratura per un vetro funzionalizzato con metacrilossipropiltrimetossi silano, composto molto simile dal punto di vista chimico all'agente di adesione utilizzato all'interno di questo lavoro, il quale si attesta intorno ai 70° (Arkles et al., 2009). La concordanza tra i risultati ottenuti sperimentalmente ed i valori presenti in letteratura, è una conferma della corretta deposizione del silano sulla superficie vetrosa. Inoltre, il fatto che il valore ottenuto sia del tutto comparabile con quello riscontrato sperimentalmente da S. Forzano (2018), il quale ha utilizzato lo stesso agente di adesione misurando un valore di θ_w pari a 67,63° ± 4,07°, è un'ulteriore conferma dell'efficacia del trattamento di silanizzazione scelto.

%Gel

Mediante la tecnica di %Gel è possibile valutare, in maniera quantitativa, qual è la percentuale di monomero residuo non reticolato sul totale della resina indurita, in modo tale da poter avere un'indicazione sull'efficacia del processo di fotoreticolazione effettuato.

La prova è stata inizialmente condotta su due campioni differenti di resina Clear sottoforma di film. Questi sono stati polimerizzati sotto lampada UV seguendo le condizioni di reticolazione indicate precedentemente, utilizzando in entrambi i casi l'acetone come solvente. Oltre alle 2 ore di riscaldamento, i campioni sono stati inseriti in forno a 90°C per un'ulteriore ora e poi a 70°C per un'altra ora. I risultati ottenuti al termine dei vari riscaldamenti in forno sono riassunti in Tabella 3.2.

Campioni	Peso iniziale P ₁ [g]	Peso finale P ₂ [g]	%Gel
1	$0,0160 \pm 0,0002$	$0,\!0142\pm0,\!0004$	$88,6 \pm 2,7$
2	$0,\!0178\pm0,\!0002$	$0,0168 \pm 0,0003$	$94,6 \pm 1,7$

Tabella 3.2: Risultati ottenuti mediante la prova di %Gel su campioni di resina Clear

La prova è stata poi ripetuta su un provino ottenuto mediante stampa 3D, realizzato con la stessa geometria utilizzata nelle successive prove meccaniche e sottoposto ai trattamenti di postcuring come indicato da Formlabs. Essendo quest'ultimo un pezzo massivo, per aumentarne l'area superficiale esposta al solvente è stato ridotto in piccole parti attraverso l'uso di un bisturi. La prova è stata condotta in acetone ed in questo caso, oltre alle 2 ore descritte in precedenza, i campioni sono stati tenuti in forno per altre 3 ore a 90°C, controllando il peso di ora in ora. I risultati ottenuti vengono riportati nella Tabella 3.3 seguente:

Campioni	Peso iniziale P ₁ [g]	Peso finale P ₂ [g]	%Gel
1	$0,1095 \pm 0,0002$	$0,1081 \pm 0,0001$	$98,7 \pm 0,2$
2	$0,1132 \pm 0,0003$	$0,1116 \pm 0,0002$	$98,6 \pm 0,3$

 Tabella 3.3: Risultati ottenuti mediante la prova di %Gel su campioni di resina Clear induriti utilizzando la stampante Formb2

Dai risultati si evidenzia come la percentuale di resina fotoreticolata nei campioni polimerizzati sotto lampada UV si aggira intorno al 90%, non raggiungendo valori più elevati, mentre nel caso di quelli reticolati mediante Form 2 la percentuale di polimero indurito supera il 98%.

Questa differenza può essere dovuta all'aggiuntivo trattamento di post-curing che i campioni prodotti mediante stampa SLA hanno subito in seguito alla fotoreticolazione nella stampante, trattamento non applicato ai campioni polimerizzati sotto lampada UV. Lo scopo del processo di post-curing è proprio quello di aumentare il grado di conversione dei doppi legami presenti nel fotopolimero, aumentando di conseguenza il grado di reticolazione dello stesso e le sue proprietà meccaniche (Maassen *et al.*, 2021).

Analisi FTIR

Attraverso l'analisi FTIR (spettroscopia IR a trasformata di Fourier) è possibile ottenere delle informazioni sul grado di avanzamento della reazione di fotopolimerizzazione, attraverso la valutazione dei picchi di assorbimento caratteristici della resina. Nello specifico si osserva il picco a 1638 cm⁻¹, ovvero quello relativo al doppio legame carbonio-carbonio caratteristico dei metacrilati, il quale viene normalizzato rispetto al picco a 1725 cm⁻¹. In questo modo vengono rimosse eventuali diminuzioni dell'intensità dovute ad una variazione di spessore del campione. Gli spettri ottenuti dall'analisi FTIR eseguita sulla resina Clear prima e dopo l'irraggiamento per 1 minuto con una potenza di circa 80 mW/cm² vengono riportati in Figura 3.2. Nella figura è possibile osservare sia lo spettro complessivo ottenuto dallo strumento, sia un ingrandimento del range di numeri d'onda all'interno del quale sono compresi i picchi caratteristici precedentemente citati.



Figura 3.2: In alto: spettro FTIR eseguito su resina Clear prima e dopo aver subito fotopolimerizzazione. La zona evidenziata in giallo rappresenta il range di numeri d'onda dove sono presenti i picchi caratteristici del sistema metacrilato. In basso: Ingrandimento della zona compresa tra 2000 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹, con indicazione dei due picchi caratteristici impiegati nel calcolo del grado di conversione

Dai grafici ottenuti si può calcolare, mediante l'equazione (2.2) il grado di conversione η dei doppi legami delle specie metacriliche, il quale si attesta intorno al 74%. Questo valore risulta essere confrontabile con quelli ricavati sperimentalmente da D.N. Lastovickova *et al.* (2021) all'interno del loro lavoro sia per la resina reticolata manualmente che per quella fotopolimerizzata utilizzando la Form 2. Tuttavia, per quanto simili, i due valori non sono del tutto sovrapponibili. Infatti, sebbene la resina da loro utilizzata abbia una composizione chimica analoga a quella della resina Clear, possiede in aggiunta un pigmento grigio, il quale ha sicuramente un'influenza sul valore di assorbimento della radiazione luminosa. Inoltre, le condizioni di reticolazione manuale utilizzate nel caso descritto in questo lavoro di tesi sono diverse da quelle impiegate nell'articolo di D.N. Lastovickova *et al.* (2021), sia come tempo di irraggiamento che come lunghezze d'onda.

Sebbene i valori ottenuti attraverso l'analisi FTIR a prima vista possano sembrare piuttosto bassi, bisogna tenere in considerazione la natura della resina analizzata. Essendo quest'ultima una resina prodotta affinché sia fotopolimerizzata mediante stampante SLA, i monomeri e gli oligomeri presenti all'interno presentano molteplici funzionalità, in quanto devono poter garantire degli indurimenti piuttosto rapidi (Voet *et al.*, 2018). Durante la fase di reticolazione solo alcune funzionalità reagiscono, poiché sufficienti a produrre un adeguato indurimento della resina, mentre le rimanenti vengono bloccate all'interno del reticolo polimerico generato. Alla luce di questa considerazione, i valori ottenuti sono piuttosto ragionevoli in quanto, come dimostrato anche dall'analisi del %Gel, si possono raggiungere dei valori di reticolazione elevati, nonostante la percentuale di gruppi funzionali che reagiscono non sia così alta come ci si aspetta.

3.2. Prove di adesione

3.2.1. Immersione in acqua

La prova di immersione in acqua fornisce un'indicazione qualitativa dell'adesione della resina al vetro e di conseguenza dell'efficacia del silano utilizzato. In questo lavoro, inoltre, uno degli scopi per cui si è deciso di effettuare la prova di immersione è quello di avere una comparazione indicativa, relativamente semplice, dell'adesione della resina su due tipi di vetro differenti: un normale vetro float e un vetro che ha subito un trattamento di tempra chimica. In particolare, si è voluto vedere se il trattamento di tempra chimica produca una variazione notevole della quantità degli ossidrili superficiali del vetro, effetto che si ripercuote direttamente sul trattamento di silanizzazione e sull'adesione della resina.

I risultati ottenuti della prova di immersione in acqua vengono riassunti nella Tabella 3.4; in essa vengono riportati i diversi provini testati e il tempo necessario al distaccamento della resina per entrambi gli step di immersione. Il termine NO indica l'assenza di distaccamento e di conseguenza il superamento della prova.

Tabella 3.4: Risultati della prova di immersione in acqua per entrambe le fasi del test. Nella tabella vengono riportate le ore dopo cui è avvenuto il distacco del film di resina dal vetro oppure il termine NO nel caso in cui questo non si sia verificato

Vetro	Trattamento	Note	Immersione 16 giorni @ T _{amb}	Immersione 4h @ T=60°C
Float	-	-	5 ore	-
Flact	Silanizzazione in	Campione 1	NO	NO
Float	acqua, 0,2% v/v	Campione 2	NO	NO
Temprato		Campione 1	4,5 ore	-
chimicamente		Campione 2	8 ore	-
Temprato chimicamente	Silanizzazione in acqua, 0,2% v/v	-	NO	NO

Una volta finito il secondo step di immersione si è provato ad accelerare ulteriormente il distaccamento, inserendo i provini di vetro float silanizzato in acqua distillata a 80°C per altre 3 ore. Al termine della prova il rivestimento risulta non essere più adeso in diversi punti; tuttavia, nemmeno in condizioni così severe è avvenuto il distaccamento completo.

I risultati ottenuti mettono in evidenza come il trattamento di silanizzazione del vetro sia fondamentale per garantire l'adesione della resina al supporto vetroso. Dalla Tabella 3.4 si nota infatti come la presenza del silano comporti una migliore adesione, tant'è che il distacco in acqua non avviene durante il tempo della prova. Il motivo è da ricercarsi soprattutto nella natura chimica del silano: la funzionalità acrilica presente permette di legarsi fortemente con la resina, mentre l'atomo di silicio va incontro, mediante idrolisi e condensazione, alla formazione di un ponte silossanico con il vetro (Plueddemann, 1991). Nel caso specifico del campione 2, realizzato con il vetro temprato chimicamente non silanizzato, l'operazione di curing è stata condotta ad una potenza di 80 mW/cm² ma per un tempo di 2 minuti (il doppio rispetto agli altri campioni). È possibile notare come sia presente un aumento del tempo necessario al distacco, il quale passa dalle 4,5 ore del campione 1 alle 8 ore del campione 2. Una singola prova non è tuttavia indicativa di un'effettiva correlazione tra l'aumento del tempo di irraggiamento e l'incremento dell'adesione.

Per quanto riguarda la differenza tra vetro float e temprato chimicamente, dai risultati in Tabella 3.4 non sembrano esserci sostanziali differenze, poiché il rivestimento ha superato la prova in entrambi i campioni e non si è notato un distacco prematuro in uno dei due tipi di vetri. Dato questo risultato, si è deciso di condure le successive prove di adesione della resina Clear utilizzando dei classici vetrini da laboratorio al posto del vetro temprato chimicamente, in quanto più facilmente maneggiabili e reperibili.

3.2.2. Test di single lap-shear

In aggiunta ai risultati puramente qualitativi che sono stati osservati attraverso il test di immersione in acqua, sono state condotte delle prove meccaniche di lap-shear, in modo tale da poter quantificare con dei valori numerici l'adesione all'interfaccia vetro-resina raggiunta con

il trattamento di silanizzazione precedentemente descritto. Il vetro temprato chimicamente a disposizione possiede delle dimensioni troppo elevate per poter essere utilizzato e caricato all'interno della macchina di trazione. Inoltre, sempre per via delle dimensioni notevoli risulterebbe impossibile inserirlo all'interno della stampante per poter realizzare il giunto da testare. Poiché la precedente prova di immersione ha messo in luce come non sembrino esserci grandi differenze tra un tipo di vetro ed un altro per quanto riguarda l'efficacia del trattamento di silanizzazione, tutte le prove di lap-shear effettuate sono state condotte utilizzando dei normali vetri float.

Per ogni provino testato sono stati annotati il valore di carico massimo sopportato, il valore dell'area del giunto realizzato ed il tipo di rottura che si è verificato. In particolare, quest'ultima è stata valutata attraverso quanto descritto all'interno della normativa ASTM D5573-99, distinguendo i vari tipi di rottura che si possono verificare quando un accoppiamento di questo genere viene sollecitato. I tipi di rottura a cui si è assistito più spesso vengono riportati in Figura 3.3.



Figura 3.3: Rappresentazione delle principali modalità di rottura del provino di single lap-shear (Immagine tratta dalla normativa ASTM D5573-99, con modifiche)

I primi giunti analizzati sono quelli realizzati mediante reticolazione della resina sotto lampada UV, aventi un diametro all'incirca pari a 4 mm. I test di single lap-shear sono stati condotti sia su vetrini silanizzati che su classici vetrini float non trattati. In questo modo è stato possibile avere un'ulteriore prova dell'efficacia del trattamento di funzionalizzazione del substrato vetroso, data dall'incremento del valore di adesione ottenuto con la silanizzazione. I risultati ottenuti testando giunti aventi diametro pari a 4 mm realizzati su vetri float non trattati vengono riassunti in Tabella 3.5 e Figura 3.4.

Campione	Tipo di rottura	F _{max} [N]	Area [mm ²]	τ _{nom} [MPa]
2	Adesiva	151,65	11,81	12,84
4	Adesiva	119,46	12,17	9,82
5	Adesiva	135,73	11,88	11,42
Media	-	135,61	11,95	11,36
Massimo	-	151,65	12,17	12,84
Dev_std	-	16,09	0,19	1,51

Tabella 3.5: Risultati della prova di single lap-shear su provini reticolati sotto lampada UV realizzati su vetro float non silanizzato, aventi diametro del giunto pari a 4mm: vengono riportati la modalità di rottura del campione, il carico massimo sopportato dal provino prima della rottura F_{max} , l'area del giunto ed il valore di sforzo di taglio nominale τ_{nom} .



Figura 3.4: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei soli provini reticolati sotto lampada UV realizzati su vetro float non silanizzato, con diametro del giunto di 4 mm.

Dei numerosi campioni che sono stati preparati per questa prova, solo tre sono stati effettivamente testati, in quanto gli altri sono giunti a rottura durante le fasi di preparazione e montaggio nello strumento. Questo fenomeno è indice di una scarsa adesione tra resina e vetrino, la quale non è sufficiente a sopportare nemmeno delle piccole forze applicate durante la manipolazione dei provini. Per questo motivo, il valore di adesione ottenuto dalla prova eseguita sui tre campioni va inteso come un valore massimo che può essere raggiunto, mentre il valore reale di resistenza al taglio all'interfaccia risulta essere inferiore a quello calcolato.

Si prosegue poi con i giunti realizzati utilizzando vetro float silanizzato, i quali posseggono un diametro sempre pari a 4 mm. I valori di resistenza di taglio all'interfaccia ottenuti in seguito alle prove sperimentali, calcolati solamente sui campioni che hanno subito rottura di tipo adesivo, vengono riassunti in Tabella 3.6 e Figura 3.5. In appendice, precisamente nella Tabella

A.1 ed in Figura A.1 e Figura A.2, sono riportati invece tutti i dati ottenuti su questi campioni, anche quelli nei quali il vetrino è giunto a rottura prima che cedesse l'adesione all'interfaccia.

Tabella 3.6: Risultati della prova di single lap-shear su provini reticolati sotto lampada UV aventi diametro del giunto pari a 4mm: vengono riportati la modalità di rottura del campione, il carico massimo sopportato dal provino prima della rottura F_{max} , l'area del giunto ed il valore di sforzo di taglio nominale τ_{nom} . In tabella sono presenti solamente i risultati dei provini che hanno subito una rottura adesiva all'interfaccia tra resina e vetro.

Campione	Tipo di rottura	F_{max} [N]	Area [mm ²]	τ _{nom} [MPa]
3	Adesiva	402,24	7,71	52,17
4	Adesiva	492,80	12,57	39,20
5	Adesiva	413,58	10,44	39,60
12	Adesiva	527,99	11,03	47,87
14	Adesiva	371,67	10,24	36,29
Media	-	441,66	10,40	43,03
Massimo	-	527,99	12,57	52,17
Dev_std	-	65,78	1,76	6,69



Figura 3.5: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei soli provini reticolati sotto lampada UV, con diametro del giunto di 4 mm, che hanno subito una rottura adesiva tra la resina ed il vetro.

Tenendo in considerazione solamente i campioni che hanno subito una rottura adesiva del giunto, si ottiene un valore medio di resistenza al taglio all'interfaccia (τ_{nom}) di 43,03 MPa,

con una deviazione standard di 6,69 MPa. Il valore così alto della deviazione standard è dato soprattutto dal valore di τ_{nom} raggiunto dal campione 3; questo giunto, in particolare, presenta numerose bolle d'aria al suo interno, date probabilmente da una non corretta preparazione del campione.

Nonostante la deviazione standard associata al valor medio sia piuttosto elevata, l'adesione che la resina mostra nei confronti del vetro silanizzato è notevole. Inoltre, se si tengono in considerazione tutti i provini testati, anche quelli nei quali si è rotto il vetro (i quali sono la maggioranza), si raggiunge un valore medio di τ_{nom} pari a 46,18 MPa. Questo valore è da intendersi come inferiore rispetto a quello reale in quanto in molti casi il giunto avrebbe retto anche a carichi superiori, i quali non sono però stati sopportati dal substrato su cui era adeso.

La resistenza al taglio all'interfaccia raggiunta risulta essere abbastanza elevata, soprattutto se confrontata con i risultati raggiunti in altri lavori che si concentrano sulla realizzazione di pannelli sandwich in vetro, sebbene quei casi il vetro non fosse stato sottoposto a silanizzazione. Il gruppo di ricerca che lavora allo sviluppo di strutture dello stesso genere presso la Delft University of Technology ha utilizzato prevalentemente adesivi acrilati appartenenti alla classe dei Delo[®] Photobond[®] (4494 o AD494) (Louter *et al.*, 2018 e Guidi, 2019). Questi due tipi di adesivi acrilati fotoreticolabili raggiungono dei valori di resistenza al taglio all'interfaccia di 4 MPa e di 9 MPa (Guidi, 2019 e Technical Datasheet, Delo), rispettivamente per il Delo[®] Photobond[®] 4494 e AD494. Strutture analoghe sono state studiate anche presso la Dresden University of Technology (Kothe *et al.*, 2021). In particolare, all'interno del lavoro di C. Kothe *et al.* (2021) vengono testati diversi tipi di adesivi, sia fotoreticolabili che non, i quali presentano dei valori di forza adesiva che si attestano tra i 2,5 MPa ed i 5,5 MPa. I valori raggiunti dall'accoppiamento tra la resina Clear ed il vetro silanizzato con il 3-acrilossipropiltrimetossi silano sono nettamente superiori a quelli riscontrati all'interno dei lavori precedentemente citati.

Successivamente sono stati testati i campioni realizzati mediante stampa 3D. Lo scopo di questo genere di prove meccaniche è quello di valutare quantitativamente l'adesione che viene raggiunta mediante stampa diretta della struttura tridimensionale sul substrato in vetro. I risultati ottenuti da questo test di lap-shear possono anche essere utilizzati come confronto con quelli ottenuti dalla reticolazione manuale, nonostante le forze in gioco nei due casi siano differenti. Una distribuzione puramente qualitativa degli sforzi in gioco viene riportata in Figura 3.6. Mentre nel giunto realizzato mediante irraggiamento UV, il ridotto spessore consente un efficace trasferimento dello sforzo di trazione all'interfaccia resina-vetro, lo stesso non accade nel cilindro realizzato con la Form 2. In quest'ultimo, infatti, a causa del maggiore spessore del giunto, il trasferimento dello sforzo dall'interfaccia tra afferraggio e giunto a quella tra resina e vetro diventa più complesso e non così ottimale. Se nel caso precedente è presente una distribuzione abbastanza uniforme del τ lungo la sezione del giunto, in quello realizzato attraverso stampa 3D non è così, e lo sforzo di taglio presenta un massimo nel punto in cui l'afferraggio entra in contatto con il cilindro di resina. A causa dell'intensificazione dello sforzo di taglio in questo punto, il valore di τ può superare il valore critico per cui avviene il distaccamento e, se questo accade, l'intero giunto va incontro a rottura. Nonostante il valore di sforzo di taglio di rottura sia abbastanza elevato, quello di τ_{nom} risulta inferiore, in quanto mediato sull'intera area del giunto. È quindi presumibile che, utilizzando questo tipo di setup per condurre le prove di lap-shear, si ottengano dei valori di sforzo di taglio inferiori rispetto a quelli ricavati precedentemente sui giunti reticolati con irraggiamento UV



Figura 3.6: Rappresentazione qualitativa degli sforzi di taglio in gioco durante la sollecitazione dei giunti nei provini di single lap-shear realizzati manualmente mediante lampada UV ed in quelli ottenuti mediante stampa 3D.

Per poter trovare le condizioni ottimali che permettano l'ottenimento di risultati confrontabili con quelli riscontrati sui giunti reticolati manualmente, diversi setup sperimentali sono stati testati. In particolare, la differenza tra i diversi sistemi analizzati è data da un cambiamento di parametri quali diametro ed altezza del cilindro di resina che viene stampato sul vetrino. Le differenti combinazioni analizzate vengono raggruppate in Tabella 3.7.

Denominazione	Forma del giunto	Diametro Ø [mm]	Altezza <i>h</i> [mm]
Α	Cilindrica	4	3,5
В	Cilindrica	4	1,5
С	Cilindrica	3	3

Tabella 3.7: Setup sperimentali utilizzati nella selezione dei provini di lap-shear ottimali.

Per ogni singolo setup sono stati realizzati tre provini, un numero sufficiente per indagare il setup scelto e al contempo stesso avere una conferma della ripetibilità delle prove. Oltre ad una semplice valutazione del valore di τ raggiunto, si è anche tenuto conto del tipo di rottura a cui il provino è andato incontro. La modalità di rottura del vetrino è difatti un'indicazione della

corretta modalità di sollecitazione del giunto da parte del setup sperimentale scelto. Per poter considerare ottimale il setup analizzato, risulta fondamentale che la rottura del provino avvenga in maniera adesiva, in quanto in questo modo si può essere piuttosto sicuri che lo sforzo applicato all'interfaccia sia il più simile possibile ad uno sforzo di taglio puro. Nel caso in cui la sollecitazione comporti l'applicazione di un momento flettente sul giunto, è possibile che si assista alla rottura di una parte del substrato vetroso, oltre che ad un distacco del cilindro di resina. I risultati relativi alle prove condotte sui differenti setup sperimentali vengono riportate nelle successive figure e tabelle. In particolare, all'interno delle tabelle sotto la voce "tipo di rottura", oltre a quelli precedentemente descritti, è presente la dicitura "vetro". Quest'ultima fa riferimento al caso in cui è presente il distacco di una scaglia di vetro dall'intorno del giunto a causa del momento flettente generato durante la sollecitazione.

Il setup A prevede la stampa di un cilindro di resina avente diametro pari a 4 mm e altezza di 3,5 mm, in modo tale che sporga leggermente rispetto all'afferraggio realizzato in Rigid 4000, utilizzato per le prove di single lap-shear. La serie di prove condotta con questo setup viene riassunta nella Tabella 3.8 e nella Figura 3.7. Il valore medio di resistenza a taglio all'interfaccia raggiunto è di 30,21 MPa, con una deviazione standard ad esso associato di 5,65 MPa. Sui tre provini testati, due sono giunti a rottura adesiva, nonostante in uno fosse probabilmente presente una componente flettente durante la sollecitazione.

Campione	Tipo di rottura	F _{max} [N]	Area [mm ²]	τ _{nom} [MPa]
A1	Stock break	300,08	12,57	23,87
A2	Adesiva	402,63	12,57	32,03
A3	Adesiva + vetro	436,56	12,57	34,73
Media	-	379,76	12,57	30,21
Massimo	-	436,56	12,57	34,73
Dev_std	-	71,06	0	5,65

Tabella 3.8: Risultati della prova di lap-shear del setup A (giunto Ø 4 mm, h 3,5 mm): vengono riportati la modalità di rottura del campione, il carico massimo sopportato dal provino prima della rottura F_{max} , l'area del giunto ed il valore di sforzo di taglio nominale τ_{nom} .



Figura 3.7: Andamento dello sforzo di taglio τ in funzione della corsa dei provini *l* aventi setup A (giunto Ø 4 mm, h 3,5 mm).

Per cercare di eliminare la componente flettente durante la prova di trazione, si è deciso di ridurre l'altezza del cilindro di resina, realizzando una geometria avente sempre lo stesso diametro (4 mm) ma che possedesse un'altezza di soli 1,5 mm. L'altezza ridotta dovrebbe facilitare il trasferimento del carico all'interfaccia, evitando un'intensificazione eccessiva dello sforzo nel punto di contatto tra l'afferraggio ed il cilindro di resina. I risultati relativi a questa serie di provini vengono riassunti in Tabella 3.9 ed in Figura 3.8. Nonostante il valor medio raggiunto sia relativamente elevato, l'unico provino che si è rotto in maniera adesiva presenta un valore di τ_{nom} pari a 13,20 MPa, il quale è inferiore ai risultati ottenuti con il setup A.

Campione	Tipo di rottura	F _{max} [N]	Area [mm ²]	τ _{nom} [MPa]
B1	Stock break	308,53	12,57	24,55
B2	Adesiva	165,93	12,57	13,20
B3	Stock break	282,45	12,57	22,47
Media	-	252,30	12,57	20,07
Massimo	-	308,53	12,57	24,55
Dev_std	-	75,93	0	6,04

Tabella 3.9: Risultati della prova di lap-shear del setup B (giunto Ø 4 mm, h 1,5 mm): vengono riportati la modalità di rottura del campione, il carico massimo sopportato dal provino prima della rottura F_{max} , l'area del giunto ed il valore di sforzo di taglio nominale τ_{nom} .



Figura 3.8: Andamento dello sforzo di taglio τ in funzione della corsa dei provini *l* aventi setup B (giunto Ø 4 mm, h 1,5 mm).

Poiché molto spesso i campioni vanno incontro ad una rottura del substrato, si è pensato di ridurre il valore di forza necessaria al distacco. È stato quindi realizzato un cilindro avente diametro di 3 mm e altezza di 3 mm, in quanto lo spessore ridotto non ha dato i risultati desiderati. Mediante la riduzione dell'area della giunzione è difatti possibile diminuire il carico massimo necessario al distacco, dato quanto riportato nell'equazione 1.6. I risultati ottenuti con questi parametri vengono riportati nella Tabella 3.10 e nella Figura 3.9 Attraverso l'utilizzo di questo setup effettivamente si è assistito ad una rottura adesiva in tutti e tre i casi testati, avendo una τ_{nom} media di 21,50 MPa ed una deviazione standard decisamente ridotta di 3,38 MPa. Stampare delle geometrie così ridotte comporta però notevoli rischi, soprattutto durante la fase di lavaggio in alcol isopropilico. Durante questa fase, nella quale i provini vengono messi in agitazione in un cestello metallico all'interno del bagno di solvente, c'è il rischio che ci sia un serio danneggiamento, con possibili ripercussioni sulle successive prove meccaniche.

Campione	Tipo di rottura	F _{max} [N]	Area [mm ²]	τ _{nom} [MPa]
C1	Adesiva + vetro	138,69	7,07	19,62
C2	Adesiva	179,61	7,07	25,41
C3	Adesiva + vetro	137,69	7,07	19,48
Media	-	152,00	7,07	21,50
Massimo	-	179,61	7,07	25,41
Dev_std	-	23,92	0	3,38

Tabella 3.10: Risultati della prova di lap-shear del setup C (giunto Ø 3 mm, h 3 mm): vengono riportati la modalità di rottura del campione, il carico massimo sopportato dal provino prima della rottura F_{max} , l'area del giunto ed il valore di sforzo di taglio nominale τ_{nom} .



Figura 3.9: Andamento dello sforzo di taglio τ in funzione della corsa dei provini *l* aventi setup C (giunto Ø 3 mm, h 3 mm).

Dai risultati ottenuti, il setup che permette di raggiungere valori più simili a quelli ottenuti mediante il test di lap-shear effettuato precedentemente, è quello identificato dalla lettera A. Nonostante a primo impatto sembri che le modalità di rottura presentate dal setup C siano migliori, in quanto tutti i campioni sono giunti a rottura adesiva, il fatto che due campioni su tre comportino il distaccamento di una parte di vetrino non è così ottimale. Questo difatti fa intuire che lo sforzo applicato al giunto non sia di taglio puro, ma contenga al suo interno una componente flettente responsabile del distacco della scaglia di vetro. Alla luce dei risultati ottenuti, il setup che si è scelto di utilizzare per le successive prove di single lap-shear è quello denominato A, il quale prevede la stampa di un cilindro di resina Clear avente diametro di 4 mm e altezza di 3,5 mm. Seguendo queste indicazioni sono stati realizzati 10 campioni i quali sono stati successivamente sottoposti a test di single lap-shear. I risultati ottenuti con questa partita di campioni vengono riportati in Tabella 3.11 ed in Figura 3.10 e Figura 3.11.

Campione	Tipo di rottura	F_{max} [N]	Area [mm ²]	τ _{nom} [MPa]
1	Adesiva	212,93	12,57	16,94
2	Adesiva	56,66	12,57	4,51
3	Adesiva	84,35	12,57	6,71
4	Adesiva	154,44	12,57	12,29
5	Stock break	272,24	12,57	21,66
6	Adesiva	152,09	12,57	12,10
7	Adesiva	262,17	12,57	20,86
8	Adesiva + vetro	124,41	12,57	9,90
9	Adesiva	196,17	12,57	15,61
10	Adesiva + vetro	112,92	12,57	8,98
Media	-	162,84	12,57	12,95
Massimo	-	272,24	12,57	21,66
Dev_std	-	72,30	0	5,75

Tabella 3.11: Risultati della prova di lap-shear dei campioni realizzati utilizzando il setup A (giunto Ø 4 mm, h 3,5 mm): vengono riportati la modalità di rottura del campione, il carico massimo sopportato dal provino prima della rottura F_{max} , l'area del giunto ed il valore di sforzo di taglio nominale τ_{nom} .



Figura 3.10: Andamento dello sforzo di taglio τ in funzione della corsa dei provini *l* dei campioni 1-5 realizzati utilizzando il setup A (giunto Ø 4 mm, h 3,5 mm).



Figura 3.11: Andamento dello sforzo di taglio τ in funzione della corsa dei provini *l* dei campioni 6-10 realizzati utilizzando il setup A (giunto Ø 4 mm, h 3,5 mm).

Diversamente da quanto atteso, il valore di τ_{nom} medio raggiunto è di 12,95 MPa. Quest'ultimo è nettamente inferiore a quello riscontrato con la precedente partita di campioni, realizzati utilizzando lo stesso setup sperimentale impiegato in questo caso. La motivazione dietro una differenza così notevole nel valore di τ_{nom} può essere dovuta a dei vetrini float non perfettamente puliti. Poiché i vetrini utilizzati come substrati per questi provini sono stati silanizzati più di venti giorni prima della stampa della resina Clear, è possibile che con il passare del tempo una piccola quantità di polvere si sia depositata sulla superficie, nonostante siano rimasti chiusi in un contenitore. Inoltre, sebbene sia stato seguito lo stesso procedimento per la preparazione dei provini, possono esserci state delle variazioni di alcuni parametri durante la fase preparatoria, come ad esempio una non corretta miscelazione della resina nel serbatoio della stampante.

4. Conclusioni

Questo lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di migliorare l'adesione tra una lastra di vetro sottile temprato chimicamente ed una struttura tridimensionale prodotta in resina metacrilata (Clear). In particolare, quest'ultima viene realizzata mediante stereolitografia, al fine di ottenere con relativa facilità una struttura alveolare con elevate prestazioni meccaniche. A tale scopo è stato impiegato un agente di adesione, il 3-(acrilossi)propiltrimetossi silano, affinché si instaurino dei legami covalenti tra il vetro e la resina durante la fase di fotopolimerizzazione della stessa. Differenti prove sperimentali sono state condotte con lo scopo di caratterizzare sia il processo di fotoreticolazione del polimero, sia la superficie del substrato vetroso, e di valutare l'effettiva adesione raggiunta dall'accoppiamento resina-vetro.

Innanzitutto, si sono indagate le condizioni di reticolazione della resina Clear mediante FTIR e %Gel. La reticolazione manuale sotto lampada UV per un minuto a 80 mW/cm² si è rivelata essere adeguata, in quanto permette di raggiungere valori di reticolazione piuttosto elevati. Nonostante la radiazione luminosa impiegata nella fotopolimerizzazione sia diversa da quella utilizzata nella stampante (365 nm contro 405 nm) e sia del tutto assente il trattamento di postcuring, la percentuale di resina indurita raggiunge valori relativamente alti, aggirandosi intorno al 90%. La resina reticolata mediante Form 2 presenta un valore superiore, maggiore del 98%, il quale è giustificato dal fatto che per la fase di stampa e post curing è stato seguito fedelmente il processo di reticolazione consigliato da Formlabs. Inoltre, l'analisi FTIR ha messo in evidenza come il 74% delle funzionalità metacrilate ha reagito durante la reticolazione sotto lampada UV, risultato in linea con quanto atteso per delle formulazioni prodotte per SLA e comparabile, sebbene con alcuni accorgimenti, con quanto ricavato sperimentalmente da D.N. Lastovickova *et al.* (2021).

Si è proseguito il lavoro con la caratterizzazione dei substrati, effettuando dei test di angolo di contatto statico con acqua su vetri non silanizzati e su quelli che sono stati sottoposti alla funzionalizzazione, affinché potesse essere valutata la corretta deposizione del silano. Il valore di 71,83° ottenuto sulla superficie trattata con l'agente di adesione, conferma l'efficacia del trattamento di silanizzazione in soluzione acquosa con lo 0,2% v/v di agente di adesione, in quanto concorde con i dati presenti in letteratura (Arkles, 2009). Purtroppo, le dimensioni elevate della lastra di vetro sottile temprato chimicamente non ne hanno permesso l'inserimento all'interno dello strumento per l'angolo di contatto e di conseguenza non è stato possibile effettuare delle misure su questo tipo di substrato vetroso. Tuttavia, i successivi test di immersione in acqua, condotti per valutare qualitativamente l'adesione della resina prima e dopo il trattamento di silanizzazione, mettono in evidenza un comportamento simile tra le superfici n vetro float e quelle temprate chimicamente.

I test di single lap-shear hanno permesso di valutare quantitativamente l'adesione raggiunta all'interfaccia resina-vetro. La prima evidenza sperimentale riscontrata è sicuramente l'efficacia dell'agente di adesione nell'incremento del τ_{nom} tra materiali che non presentano un'elevata compatibilità reciproca.

Infatti, grazie alla deposizione del 3-(acrilossi)propiltrimetossi silano, il valore di adesione che può essere raggiunto è di $43,03 \pm 6,69$ MPa, contro una resistenza al taglio media di soli 11,36 \pm 1,51 MPa nel caso in cui si utilizzi il vetro non funzionalizzato. È importante precisare che quest'ultimo deve essere considerato come un limite massimo raggiungibile dal sistema. Difatti, una grande percentuale dei campioni realizzati presentava dei valori di adesione decisamente inferiori, giungendo a rottura durante le fasi di preparazione e montaggio nella macchina di trazione sotto carichi irrisori.

Il valore di adesione raggiunto dopo la deposizione del silano è, al contrario, piuttosto elevato, soprattutto se confrontato con quelli ottenuti dai precedenti lavori di C. Kothe *et al.* (2021) e M. Guidi (2019), i quali trattavano strutture di questa natura. Questo valore risulta essere anche maggiore di quello ottenuto sperimentalmente nel lavoro di S. Forzano (2018), all'interno del quale veniva utilizzato lo stesso agente di adesione a base silano per aumentare l'adesione tra un rivestimento fotoreticolabile acrilato ed un substrato vetroso. Molti dei provini che sono stati testati durante le prove di lap-shear hanno subito una rottura del vetro, il quale ha ceduto prima che l'adesivo andasse incontro a rottura all'interfaccia. Il valore di τ_{nom} calcolato è quindi più basso di quello reale, poiché molto spesso la resistenza all'interfaccia risulta essere superiore rispetto a quella registrata durante la prova. Probabilmente ripetendo gli stessi test su giunti realizzati utilizzando dei vetri temprati chimicamente, le resistenze al taglio all'interfaccia ottenibili sarebbero superiori, dal momento che il substrato stesso presenta un maggior carico a rottura. Inoltre, i risultati che si otterrebbero su questi provini sarebbero più indicativi di un'effettiva adesione in una possibile applicazione finale.

Le prove di adesione sono state ripetute anche sui giunti realizzati mediante stampante 3D. Per questo test è stato necessario cambiare la geometria dei provini affinché la stampante potesse essere utilizzata per la fotoreticolazione del giunto di resina. Diversi setup sperimentali sono stati testati, al fine di valutare quale garantisse una sollecitazione il più possibile simile a quella applicata al giunto durante i test di single lap-shear. Il setup reputato migliore tra quelli proposti prevede la stampa diretta di un cilindro di resina Clear di diametro 4 mm e altezza 3,5 mm sulla superficie del vetrino, il quale viene poi accoppiato con un afferraggio complementare sempre realizzato mediante SLA. I risultati raggiunti in questo caso sono notevoli, sebbene altamente variabili. Il valore di τ_{nom} medio ricavato sul primo batch di provini si attesta intorno ai 30,21 MPa mentre sull'altra partita si raggiungono delle resistenze di taglio nominali di appena 12,95 MPa. Sicuramente il differente setup sperimentale adottato influisce significativamente sul valore di resistenza al taglio, poiché, come descritto in precedenza, potrebbero esserci dei fenomeni di intensificazione dello sforzo che causano una prematura delaminazione del giunto. Inoltre, la sensibile diminuzione della resistenza per il secondo batch potrebbe essere imputata al tempo trascorso fra la silanizzazione del vetro e l'applicazione della resina, molto più lungo rispetto a quello trascorso con la prima partita di provini.

Nonostante i valori di adesione raggiunti posseggano una distribuzione molto ampia, risultano essere tutti piuttosto elevati, soprattutto se confrontati con i lavori precedentemente citati e con i requisiti richiesti per una possibile applicazione finale. All'interno del lavoro di tesi di P. Forneris (2020) vengono riportate le analisi FEM (Finite Element Method), effettuate mediante il software Ansys[®], su un pannello sandwich avente geometria interna a travatura piramidale. Secondo quanto riportato, si è deciso di simulare una sollecitazione di 1 kN/m² sul pannello, poiché rappresentativa di un eventuale carico applicato dall'azione del vento e concorde con quanto riportato nelle normative dedicate. Analizzando il valore di τ a cui vengono sottoposti i

giunti della struttura sotto queste condizioni di carico, si raggiungono valori nell'intorno di 1 MPa, i quali possono anche raddoppiare in base all'angolazione degli elementi della travatura (Forneris, 2020). Questi valori sono nettamente inferiori a quelli ritrovati all'interno di questo lavoro, nonostante l'ampia variabilità dei risultati raggiunti. Prove future potranno essere condotte per indagare le cause dell'elevata variabilità dei risultati su questo genere di campioni.

5. Riferimenti bibliografici

5.1. Bibliografia

- Albus, J., Robanus, S., 2014, Glas in der Architektur: Neue Entwicklungen (1), *DETAIL-Building with Glass*, 2015/1+2.
- Arkles B., 2009, The role of polarity in the structure of silanes employed in surface modification, in "Silanes and Other Coupling Agents Vol. 5", (Mittal K.L. Ed.), Part 1, VSP, Leiden, pp. 51-64.
- Arkles B., 2014, Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries, Gelest Inc., Morrisville, USA.
- Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P.J., 2009, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science*, **34**, 948-968.
- Birman V., Kardomateas G.A., 2018, Review of current trends in research and applications of sandwich structures, *Composites Part B*, **142**, 221–240.
- Bonada J., Muguruza A., Fernandez-Francos X., Ramis X., 2017, Influence of exposure time on mechanical properties and photocuring conversion ratios for photosensitive materials used in Additive Manufacturing. *Proc. Manufacturing, Manufacturing Engineering Society International Conference*, Vigo, Spain, 28-30 June 2017, **13**, pp. 762-769.
- Cabral J.T., Douglas J.F., 2005, Propagating waves of network formation induced by light, *Polymer*, **46**, 4230-4241.
- Calignano F., Manfredi D., Ambrosio E.P., Biamino S., Lombardi M., Atzeni E., Salmi A., Minetola P., Iuliano L., Fino P., 2017, Overview on Additive Manufacturing technologies, *Proceedings of the IEEE*, **105**, No. 4.
- Deflorian F., Fedel M., 2014, UV-curable organic polymer coatings for corrosion protection of steel, in "Handbook of Smart Coatings for Materials Protection", (Makhlouf A.S.H., Ed.), Chap. 20, Elsevier, Cambridge, pp. 530-559.
- DeVries K.L., Borgmeier P.R., 2003, Testing of Adhesives, in "Handbook of Adhesive Technology" (Pizzi A., Mittal K.L., Eds.), Chap. 11, Marcel Dekker, USA, pp. 226-255.
- Fink J.K., 2019, Polymers, in "3D Industrial Printing with Polymers", Chap. 2, John Wiley & Sons, Hoboken.
- Forneris P., 2020, *Progettazione di pannelli compositi vetro-polimero per applicazioni strutturali*, Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino.
- Forzano S., 2018, *Polimeri fotoreticolati per rivestimenti idrorepellenti per vetro*. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino.
- Guidi M., 2019, *Thin glass cold bent sandwich panel*. MSc Thesis, Delft University of Technology.
- Gy R., 2008, Ion exchange for glass strengthening, *Materials Science and Engineering*, **B 149**, 159-165.
- Jiang C., Hu D., Lu Y., 2016, Digital Micromirror Device (DMD)-based high-cycle torsional fatigue testing micromachine for 1D nanomaterials, *Micromachines*, **7**, 49.
- Hamada H., Ikuta N., Nishida N., Maekawa Z., 1994, Effect of interfacial silane network structure on interfacial strength in glass fibre composites, *Composites*, **25** [7], 512-515.
- Hull C.W., 1986, *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*, European Patent application EP0171069 A2.
- Karlsson S., Jonson B., Stålhandske C., 2010, The technology of chemical glass strengthening a review, *Glass Technolology: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, **51** [2], 41-54.
- Kothe C, Bodenko A, Nicklisch F, Louter C., 2021, Thin glass in façades: Adhesive joints for thin glass composite panels with 3D printed polymer cores, *Civil Engineering Design*, 1–8.
- Köhler M., Pfarr D., Lohr K., Tasche S., Louter C., 2020, Materialuntersuchungen zu 3-D-gedruckten Kernen für Dünnglaspaneele, *Bautechnik*, **97** [10], 717–728.
- Louter C., Akilo M., Miri B., Neeskens T., Ribeiro Silveira R., Topcu Ö., van der Weijde I., Zha C., Bilow M., Turrin M., Klein T., O'Callaghan J., 2018, Adaptive and composite thin glass concepts for architectural applications, *Heron*, 63 [1/2], 199-218.
- Lastovickova D.N., Toulan F.R., Mitchell J.R., VanOosten D., Clay A.M., Stanzione III J.F., Palmese G.R., La Scala J.J., 2021, Resin, cure, and polymer properties of photopolymerizable resins containing bio-derived isosorbide, *Journal of Applied Polymers Science*, **138**, 50574.
- Maassen E.E.L, Anastasio R., Poto S., Cardinaels R., Sijbesma R.P., van Breemen L.C.A., Heuts J.P.A., 2021, Strain-induced post-curing of acrylate networks, *Journal of Polymer Science*, **59**, 1200–1208.
- Matinlinna J.P., Lassila L.V.J., Vallittu P.K., 2007, The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium, *Dental Materials*, **23**, 1173-1180.
- Melchels F.P.W., Feijen J., Grijpma D.W., 2010, A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering, *Biomaterials*, **31**, 6121-6130.
- Mele M., Campana G., D'Avino G., 2020, Life cycle impact assessment of desktop stereolithography, *Journal of Cleaner Production*, **244**, 118743.
- Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D., 2018, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges, *Composites Part B*, **143**, 172-196.

- Ovsianikov A., Deiwick A., Van Vlierberghe S., Pflaum M., Wilhelmi M., Dubruel P., Chichkov B., 2011, Laser Fabrication of 3D Gelatin Scaffolds for the Generation of Bioartificial Tissues, *Materials*, **4**, 288-299.
- Park H.K., Shin M., Kim B., Park J.W., Lee H., 2018, A visible light-curable yet visible wavelength-transparent resin for stereolithography 3D printing, NPG Asia Materials, 10, 82-89.
- Perrucci F., Bertana V., Marasso S.L., Scordo G., Ferrero S., Pirri C.F., Cocuzza M., El-Tamer A., Hinze U., Chichkov B.N., Canavese G., Scaltrito L., 2018, Optimization of a suspended two photon polymerized microfluidic filtration system, *Microlelectronic Engineering*, **195**, 95-100.
- Pfarr, D., Taschen, S., Nicklisch, F., Louter, C., 2021, Dünnglas-Verbundelemente mit additiv gefertigtem Polymerkern: Formfindung, Fügeverfahren und Untersuchung der Biegesteifigkeit, *Stahlbau*, **90** [7], 507-516.
- Piergiovanni L., Limbo S., 2010, Food packaging-Materiali, tecnologie e soluzioni.
- Plueddemann E.P., 1991, Silane Coupling Agents, Spinger, New York, USA.
- Priola A., Gozzelino G., Ferrero F., 1990, Adhesion of UV-curable resins containing alkoxysilane monomers on glass surfaces, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **10** [2], 77-80.
- Quan H., Zhang T., Xu H., Luo S., Nie J., Zhu X., 2020, Photo-curing 3D printing technique and its challenges, *Bioactive Materials*, **5**, 110-115.
- Redwood B., Schöffer F., Garret B., 2017, *The 3D Printing Handbook*, 3D Hubs B.V., Amsterdam, Netherlands.
- Renò C., 2020, *Caratterizzazione delle proprietà meccaniche e termiche di pannelli compositi in vetro sottile per applicazioni architettoniche*. Tesi di laurea magistrale, Politecnico di Torino.
- Salonitis K., 2014, Sterelithography, in "Comprehensive materials processing Vol 10", (S. Hashimi, Ed.), Chap. 3, Elsevier, Amsterdam, pp. 19-67.
- Swentek I., Wood J.T., 2014, Measuring polymer composite interfacial strength, *Composites Part B*, **58**, 235-241.
- Voet V.S.D., Strating T., Schnelting G. H.M., Dijkstra P., Tietema M., Xu J., Woortman A.J.J., Loos K., Jager J., Folkersma R., 2018, Biobased acrylate photocurable resina formulation for stereolithography 3D printing, ACS Omega, 3, 1403-1408.
- Wei H., Xia J., Zhou W., Zhou L., Hussain G., Li Q., Ostrikov K., 2020, Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings, *Composites Part B*, **193**, 108035.
- Xiong J., Du Y., Mousanezhad D., Asl M.E., Norato J., Vaziri A., 2019, Sandwich structures with prismatic and foam cores: a review, *Advanced Engineering Materials*, **21**, 1800036.

- Zakeri S., Vippola M., Levänen E., 2020, A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resin used in stereolithography, *Additive Manufacturing*, **35**, 101117.
- Zakir M., Ashraf U., Tian T., Han A., Qiao W., Jin X., Zhang M., Tsoi J.K., Matinlinna J.P., 2016, The role of silane coupling agents and universal primers in durable adhesion to dental restorative materials – a review, *Current Oral Health Reports*, 3, 244-253.
- Zenkert D., 1995, *An Introduction to Sandwich Construction*, Engineering Materials Advisory Service, London, UK.
- Zhang K., Li T., Zhang T., Wang C., Wang C., Wu M., 2013, Adhesion improvement of UVcurable ink using silane coupling agent onto glass substrate, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27 [13], 1499-1510.

5.2. Sitografia

it.t-composites.net, URL visitato ad agosto 2021 www.formlabs.com, URL visitato ad aprile 2021 www.adhesivestoolkit.com, URL visitato ad agosto 2021 www.stevenholl.com, URL visitato a settembre 2021

Lista dei simboli

Α	Area del giunto, mm ²
$A^0_{1638 \ cm^{-1}}$	Assorbanza a 1638 cm ⁻¹ al tempo zero
$A^0_{1725 \ cm^{-1}}$	Assorbanza a 1725 cm ⁻¹ al tempo zero
$A_{1638 \ cm^{-1}}^{t}$	Assorbanza a 1638 cm ⁻¹ al tempo t
$A_{1725 \ cm^{-1}}^{t}$	Assorbanza a 1725 cm ⁻¹ al tempo t
C _d	Profondità di reticolazione, µm
C _w	Ampiezza di reticolazione, µm
d	Distanza tra gli assi neutri delle facce esterne, mm
D	Rigidezza flessionale, Nmm
D ₀	Rigidezza flessionale della struttura complessiva, Nmm
D _c	Rigidezza flessionale core, Nmm
D_f	Rigidezza flessionale facce esterne, Nmm
D_p	Profondità per cui l'intensità del raggio incidente è pari al 37% del valore massimo, μm
E _c	Modulo elastico di Young del core, MPa
E _{crit}	Energia critica, J/cm ²
E_f	Modulo elastico di Young delle facce esterne, MPa
E _{max}	Energia massima, J/cm ²
F _{max}	Carico a rottura, N
h	Altezza del giunto, mm
1	Corsa, mm
Р	Potenza del laser, J/s
<i>P</i> ₁	Peso iniziale del campione, g
<i>P</i> ₂	Peso finale del campione, g
R	Gruppo organifunzionale

t	Tempo, s		
t	Spessore della struttura sandwich, mm		
t _c	Spessore del core, mm		
t_f	Spessore facce esterne, mm		
Т	Temperatura, °C		
T _{amb}	Temperatura ambiente, °C		
v_s	Velocità di scansione del fascio laser, μ m/s		
<i>w</i> ₀	Raggio fascio laser, µm		
Х	Gruppo idrolizzabile		
%Gel	Percentuale di gel		
Ø	Diametro del giunto, mm		
η	Grado di conversione		
$ heta_w$	Angolo di contatto dell'acqua, $^{\circ}$		
τ	Sforzo di taglio, MPa		
$ au_{nom}$	Resistenza al taglio all'interfaccia, MPa		

Appendice

Tabella A.1: Risultati della prova di single lap-shear effettuata su provini reticolati sotto lampada UV aventi diametro del giunto pari a 4 mm. Nella tabella vengono riportati la modalità di rottura del campione, il carico massimo sopportato dal provino prima della rottura, l'area del giunto ed il valore di sforzo di taglio nominale.

Campione	Tipo di rottura	F _{max} [N]	Area [mm ²]	τ _{nom} [MPa]
1	Stock break	528,31	12,29	42,99
2	Adesiva/Stock break	548,45	12,57	43,63
3	Adesiva	402,24	7,71	52,17
4	Adesiva	492,80	12,57	39,20
5	Adesiva	413,58	10,44	39,60
6	Stock break	655,20	11,70	56,00
7	Stock break	502,77	11,91	42,22
8	Rottura durante il montaggio	-	-	-
9	Rottura durante il montaggio	-	-	-
10	Adesiva/Stock break	534,88	11,18	47,84
11	Stock break	551,32	10,35	53,27
12	Adesiva	527,99	11,03	47,87
13	Stock break	544,76	10,25	53,13
14	Adesiva	371,67	10,24	36,29
Media	-	506,16	11,02	46,18
Massimo	-	655,20	12,57	56,00
Dev_std	-	78,03	1,37	6,46



Figura A.1: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa per i provini 1-6 realizzati mediante reticolazione sotto lampada UV aventi un diametro del giunto pari a 4 mm



Figura A.2: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa per i provini 7-14 realizzati mediante reticolazione sotto lampada UV aventi un diametro del giunto pari a 4 mm