

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Fotopolimerizzazione di coatings polimerici  
funzionali ottenuti da fonti bio-rinnovabili**



**Politecnico  
di Torino**

**Relatore**

Prof. Marco Sangermano

**Candidato**

Riccardo Cofano

Luglio 2022



# Indice

## Introduzione

1. La tecnologia UV: l'utilizzo della radiazione UV nella polimerizzazione.....	1
1.1 Il processo fotochimico.....	2
1.1.1 Formazione del <i>network</i> polimerico .....	4
1.1.2 Fotopolimerizzazione radicalica e cationica.....	5
1.1.3 Copolimerizzazione .....	8
1.1.4 Trattazione cinetica di reazione .....	10
1.2 Le formulazioni per <i>coatings</i> UV reticolati .....	20
1.2.1 Le resine di uso convenzionale.....	21
1.2.2 I diluenti reattivi.....	25
1.2.3 Fotoiniziatori, inibitori e stabilizzatori.....	26
1.2.4 Formulazioni composite a matrice polimerica .....	30
1.3 I fotopolimeri di origine naturale: biodegradabilità e riciclabilità .....	31
2. Parte sperimentale .....	37
2.1 Preparazione della formulazione da fotoreticolare.....	38
2.2 Caratterizzazioni.....	38
2.2.1 FT-IR.....	40
2.2.2 Reologia e fotoreologia .....	40
2.2.3 DMTA .....	41
2.2.4 Conducibilità elettrica .....	41
2.2.5 SEM.....	42
2.2.6 Stampa 3D-DLP.....	43
3. Studio sperimentale di una formulazione di origine naturale da impiegare come resina per una potenziale applicazione di stampa 3D.....	45
3.1 Caratterizzazione della formulazione tal quale .....	45
3.1.1 Valutazione del grado di reticolazione: spettroscopia FT-IR.....	45
3.1.2 Reologia: studio delle curve di viscosità.....	47
3.1.3 Fotoreologia: studio in tempo reale della cinetica di reazione .....	48
3.2 Caratterizzazione del sistema reticolato.....	49

<b>3.3</b>	Addizione di CNTs alla formulazione e caratterizzazione .....	51
<b>3.3.1</b>	Effetto dei <i>nanofiller</i> sul grado di reticolazione: spettroscopia FT-IR .....	51
<b>3.3.2</b>	Reologia: studio delle curve di viscosità .....	54
<b>3.3.3</b>	Fotoreologia: effetto dei <i>nanofiller</i> sulla cinetica di reazione .....	57
<b>3.4</b>	Caratterizzazione del sistema reticolato con CNTs .....	60
<b>3.4.1</b>	Valutazione della distribuzione e del grado di dispersione dei <i>nanofiller</i> all'interno della matrice polimerica: FESEM .....	64
<b>3.4.2</b>	Proprietà di conducibilità elettrica: costruzione della curva di percolazione .....	69
<b>3.4.3</b>	Stampa 3D-DLP: definizione delle migliori condizioni di processo .....	74
<b>4.</b>	Conclusioni .....	77
	Bibliografia .....	79

## Introduzione

La polimerizzazione di monomeri multifunzionali o oligomeri per reticolazione UV costituisce una tecnologia che ha trovato negli ultimi anni numerose applicazioni industriali grazie ai suoi enormi vantaggi. I materiali fotoreticolati sono il risultato dell'effetto di *hardening*, indotto da una radiazione luminosa, che procede per una formulazione polimerica tramite una reazione di reticolazione. Molto comunemente il processo di reticolazione si può realizzare per esposizione alla luce visibile o fascio elettronico, oltre che alla radiazione UV. Durante un processo di *UV-curing*, le specie cationiche o radicaliche vengono generate dall'interazione della luce UV con un fotoiniziatore appropriato; dopodiché, ha luogo una reazione di polimerizzazione radicalica a catena o una polimerizzazione cationica ad apertura di anello. Una vasta gamma di fotoiniziatori dal costo relativamente contenuto, che fa coppia con la semplicità, la compattezza e l'economicità di una apparecchiatura UV, ha permesso ai materiali fotoreticolati di essere impiegati come *coatings*, inchiostri e adesivi. L'interesse in questo campo di applicazioni ha continuato a crescere negli ultimi anni. Oggi, la multifunzionalità in una formulazione per *coatings* è essenziale non solo per fornire protezione alla superficie ma anche per conferire molteplici proprietà, tra cui resistenza ai graffi, conducibilità elettrica, proprietà adesive o sigillanti, e così via. Inoltre, la domanda incessante per una maggiore produttività e basse emissioni di composti organici volatili continua a sostenere l'espansione dei materiali fotoreticolati nelle diverse aree dell'attività umana.

Nonostante il mercato della stampa sia in declino per via dell'uso ridotto di quotidiani, magazine e libri, lo studio nel campo degli inchiostri e dei *coatings* UV-reticolati continua a interessare le applicazioni nel *packaging* a fronte di un continuo bisogno di inchiostri più sicuri, economici e veloci da applicare[1].

I materiali fotoreticolati vengono impiegati anche come adesivi di laminazione o sensibili alla pressione e persino come adesivi strutturali. Tuttavia, essi devono confrontarsi con i più economici adesivi a base solvente o a base acquosa o quelli 100% solidi a due componenti[2]. Inoltre, a questo si aggiunge la scarsa funzionalità di legame con il substrato di questi monomeri/oligomeri usati come adesivi piuttosto che come *coatings* e la difficoltà nel polimerizzare attraverso gli strati opachi dei substrati. Grazie alla loro velocità di *curing* e facilità nell'applicarli, i sigillanti fotoreticolabili trovano applicazione anche nella fabbricazione delle cartucce per le munizioni[3] delle armi da fuoco. In questo caso, il sigillante viene applicato per legare il bossolo di ottone al proiettile dopo che la cartuccia è stata completamente assemblata e crimpata. Il sigillante penetra nella giunzione per capillarità e, dopo reticolazione UV, conferisce a tale giunzione una proprietà impermeabilizzante.

Film e contenitori plastici con *coatings* dalle proprietà barriera trovano molteplici utilizzi nel *food packaging*, dove preservare il sapore ed estendere la vita degli alimenti confezionati ha una grande importanza. Sistemi tiolenici fotopolimerizzabili hanno mostrato la capacità di formare film con permeabilità all'ossigeno che può essere modulata da molto bassa a molto alta in base alla temperatura di transizione vetrosa del *network* polimerico creato. La modifica con gruppi funzionali amminici ha dimostrato la possibilità di poter creare film dalle proprietà barriera molto buone[4].

Le capacità di una tecnologia *UV-cure* si sono anche estese alla protezione contro la corrosione di superfici in acciaio o alluminio. Ampie opportunità in ambito commerciale per *coatings* con proprietà anticorrosive per i metalli si presentano nel campo della marina, dell'*automotive* e

dell' aerospaziale, dove c' è una forte richiesta per composizioni senza solvente e isocianati per una più rapida reticolazione. Una delle maggiori sfide rimane la possibilità di ottenere una formulazione che combini proprietà di eccellente durabilità, resistenza agli agenti atmosferici, economicità di processo e nell'applicazione dei *coatings*[5].

Il curato UV può essere usato per preparare fotoresist negativi nei processi di fotolitografia per la fabbricazione di dispositivi di circuiti integrati, dove la fotopolimerizzazione può essere sfruttata per rendere il materiale insolubile nella soluzione di sviluppo[6].

*Coatings* fotopolimerizzabili per via UV per fibre ottiche hanno dei requisiti molto stringenti da rispettare in termini di resistenza all'umidità e alle variazioni di temperatura. I monomeri acrilati usati in queste formulazioni devono essere altamente puri per poter minimizzare potenziali perdite di trasmissione del segnale. In generale, i materiali reticolabili per esposizione ad una radiazione vengono impiegati in applicazioni di ottica e optoelettronica di sistemi integrati (dischi ottici, sensori di immagini, *coatings* antiriflesso e dispositivi fotonici). Inchiostri UV-curabili e conduttivi sono poi adatti all' uso nell'elettronica stampata di tag RFID e display OLED[7].

Materiali fotoreticolati, inoltre, possono essere usati nella costruzione di articolazioni artificiali[8] o come scaffold di supporto nell'ingegneria tissutale. L'uso di un materiale polimerizzato per via UV, per la creazione di superfici di impianto per i nervi, con un'ampia risoluzione spaziale a disposizione, potrebbe portare a risultati più incoraggianti e soddisfacenti per i pazienti[9].

I film polimerici rappresentano anche dei candidati promettenti per la realizzazione di componenti elettronici flessibili, per via della loro semplice processabilità e reperibilità[10]. Il limite principale consiste nella loro elevata resistività di superficie. Si possono seguire due diverse strategie per ottenere film con una resistività compresa tra  $10^4$ - $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ : aggiunta di *filler* conduttivi nella matrice polimerica sino alla soglia di percolazione oppure utilizzo di polimeri intrinsecamente conduttivi. Un modo per ottenere *coatings* conduttivi è la dispersione di nanotubi di carbonio come *filler* in una formulazione epossidica reticolabile per effetto della radiazione UV[11].

Innumerevoli applicazioni sono il risultato di un processo rapido, versatile e di elevata efficienza. In questo lavoro di Tesi verrà valutata la possibilità di impiegare questa tecnologia in un processo eco-compatibile, progettando una serie di formulazioni a base di una resina di origine naturale per l'ottenimento di *coatings* che possano competere, in termini di proprietà, con quelli tradizionalmente impiegati.

L'uso di polimeri epossiacrilati è aumentato negli ultimi anni grazie alla loro flessibilità, durezza, resistenza termica e alla corrosione e per questo trovano spazio in numerose applicazioni di natura industriale[12][13]. Questi sono polimeri ibridi costituiti da una catena principale di poliacrilato che contiene sia gruppi epossidici che doppi legami carbonio-carbonio insaturi.

Tuttavia, la maggior parte dei materiali per *coatings* UV-reticolabili attualmente disponibili in commercio derivano da fonti fossili non rinnovabili. Ottenere *coatings* modificando la funzionalità della struttura chimica dei trigliceridi negli oli di origine naturale rappresenta un nuovo modo di elaborare strategie di sviluppo sostenibili per l'ambiente. Sulla base di queste premesse, questo lavoro di Tesi si prefigge lo scopo di studiare una formulazione a base di un olio vegetale epossiacrilato e di un diluente reattivo monomero, a cui verrà aggiunto un *filler* conduttivo carbonioso, che possa prestarsi ad un' applicazione di stampa 3D-DLP.

Dopo aver presentato nel primo capitolo il processo fotochimico all'origine della polimerizzazione indotta dalla radiazione UV, nonché i vantaggi e gli svantaggi di questa

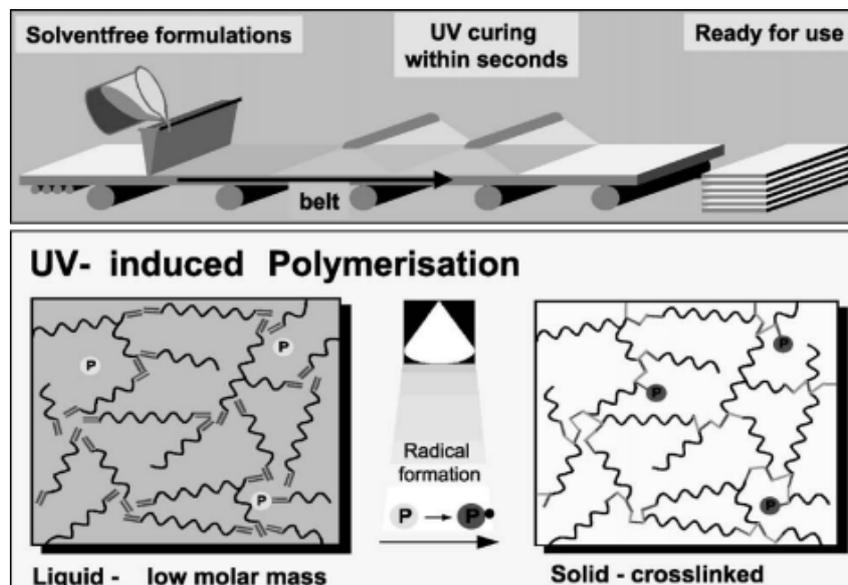
tecnologia rispetto alle più tradizionali tecniche di polimerizzazione, si passerà a esporre quali sono i componenti principali di una formulazione fotoreticolabile e in che modo questi prendono parte al processo.

A seguire, nel secondo e terzo capitolo, verranno presentate le tecniche di analisi impiegate per caratterizzare sia le formulazioni liquide di *pre-curing* che i film solidi a reticolazione avvenuta. Sulla base dei risultati ottenuti da questo studio, verranno infine tratte le dovute conclusioni.



## 1. La tecnologia UV: l'utilizzo della radiazione UV nella polimerizzazione

Quello dei *coatings* UV viene ritenuto ancora un mercato di nicchia per il fatto che la stessa tecnologia è ancora affrancata ad un processo di reticolazione a due dimensioni per cui solo substrati di forma planare vengono praticati. Come mostrato in figura 1.1 il processo di applicazione si basa su due semplici fasi: il substrato viene prima rivestito, dopo viene fatto passare sotto una lampada, dove è sottoposto alla radiazione. In poche frazioni di secondo, per mezzo di una reazione radicalica fotoindotta, si passa da un liquido a basso peso molecolare ad un *network* reticolato allo stato solido. A valle della linea di processo, il substrato curato è completamente asciutto e può essere accatastato e/o ulteriormente processato.



**Figura 1.1** Schema del processo di *UV-curing* e della reticolazione indotta[14].

Nonostante ci siano tecnologie più economiche dal punto di vista industriale e largamente utilizzate nelle applicazioni di *coatings*, e che sfruttano fonti radiative a più alta energia come quella *e-beam*, la tecnologia UV non deve far fronte a rigide norme di sicurezza e agli alti costi di investimento correlati all'impiego di una tecnologia a raggio elettronico.

Alcuni dei vantaggi della tecnologia UV derivano da ragioni economiche per via del notevole risparmio energetico (la cura avviene rapidamente anche a temperatura ambiente), alte produttività, poche esigenze di spazio, e della possibilità di lavorazione nell'immediato *post-curing*. Dal lato ecologico, le formulazioni sono prive di solventi (riduzione dei VOC) e gli scarti di lavorazione sono ridotti al minimo. I substrati su cui applicare i *coatings* non richiedono preriscaldamenti; questi ultimi sono facili da applicare e garantiscono un'elevata durabilità.

D'altra parte, una delle principali ragioni per cui la tecnologia UV viene applicata in sistemi di cura a due dimensioni risiede nel fatto che la potenza radiante della lampada diminuisce con il quadrato della distanza. È difficile controllare che l'energia necessaria alla cura venga fornita ad ogni punto di un substrato tridimensionale. In restante analisi, dovranno essere compiuti ulteriori progressi per ovviare all'effetto di inibizione dell'ossigeno alla propagazione della catena cinetica, per via dell'elevata reattività dell'ossigeno con le specie radicaliche e della

formazione di un radicale perossido non reattivo. In sostanza, la reazione di reticolazione e la formazione di un *network* solido vengono ritardati finché tutto l'ossigeno non si è consumato.

### 1.1 Il processo fotochimico

Oggi, la polimerizzazione UV viene considerata come un meccanismo alternativo alla polimerizzazione termica, contrariamente al passato, dove veniva presa in considerazione solo per la reticolazione su substrati sensibili alla temperatura, come il legno, la carta e la plastica. Questa tecnologia usa l'energia dei fotoni di fonti radiative, nella regione delle basse lunghezze d'onda dello spettro elettromagnetico, con lo scopo di generare delle specie reattive che inneschino una rapida reazione di reticolazione a catena. La regione UV dello spettro, ulteriormente classificata in radiazione UV-A, UV-B e UV-C è quella impiegata per questa tecnologia. L'energia di un fotone è definita dall'equazione:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

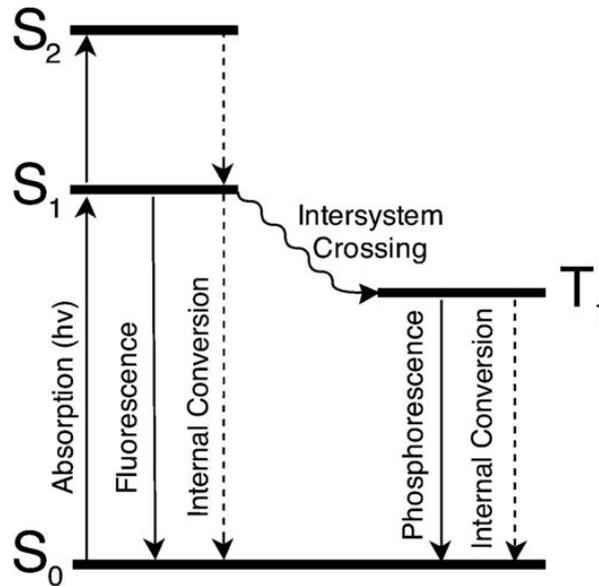
dove  $\nu$  è la frequenza e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda. Questa equazione ci dice che, quanto più bassa è la lunghezza d'onda, tanto più alta è l'energia di un fotone. La luce UV nella regione delle lunghezze d'onda tra 300-400 nm è già capace di rompere i legami C-C e C-H e quindi non ci sarebbe bisogno di utilizzare uno speciale fotoinziatore come catalizzatore della reazione di polimerizzazione per formare la specie radicalica desiderata. Tuttavia, nel caso di esposizione UV, vengono comunemente utilizzati dei fotoiniziatori poiché i processi diretti di scissione della catena non sono abbastanza efficienti. Questi vengono prima eccitati e, dopo una serie di reazioni a cascata, formano le specie reattive desiderate.

La reazione di fotopolimerizzazione è una reazione di addizione a catena dove la formazione di un iniziatore radicalico si può addizionare a diverse migliaia di unità monomeriche. Mentre la polimerizzazione radicalica indotta dalla radiazione UV rappresenta oggi la via più comunemente impiegata, la reazione di reticolazione per polimerizzazione ionica non è stata ancora ben investigata a causa della scarsa disponibilità di fotoiniziatori. Nonostante ciò, negli ultimi anni, sono stati fatti progressi considerevoli nello sviluppo di nuovi fotoiniziatori cationici.[15][16]. Il principio alla base della reazione di reticolazione e della formazione del *network* polimerico sono simili per la polimerizzazione radicalica e cationica.

I principali componenti di una formulazione che polimerizza per addizione a catena sono: una resina contenente una pluralità di doppi legami polimerizzabili, che governa principalmente le proprietà del *coating* finale; un diluente monomeric, responsabile della regolazione della viscosità della formulazione (una funzione adibita comunemente al solvente nelle formulazioni tradizionali), il fotoinziatore o un sistema fotoinziatore/coinziatore ed eventuali additivi. La grande maggioranza di *coatings* reticolabili per via UV si ottiene a partire da un fotoinziatore che, assorbendo l'energia di un fotone, produce una specie chimica instabile.

Il processo inizia con l'assorbimento di un fotone da parte della molecola del fotoinziatore che, dallo stato fondamentale, viene eccitata a più alti stati di singoletto. Da questi stati eccitati, possono avere luogo diversi processi. La molecola eccitata, da uno stato di singoletto a più alta energia, può ricadere ad uno stato di minor energia senza emettere radiazioni ma sviluppando calore mediante una serie di transizioni chiamate conversioni interne. In secondo luogo, da uno stato eccitato di singoletto, la molecola può decadere attraverso diverse vie: può cedere energia e tornare allo stato fondamentale emettendo una radiazione (fluorescenza) o liberando energia

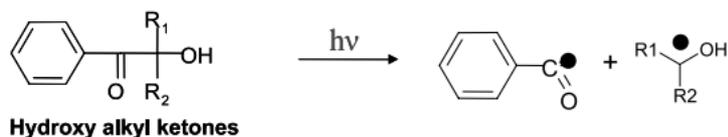
sotto forma di calore, può reagire per via fotochimica oppure sottoporsi ad un incrocio intersistema con inversione dello spin passando allo stato di tripletto. Dallo stato di tripletto la molecola può a sua volta ricadere allo stato fondamentale con emissione di energia (fosforescenza) o può dar luogo ad una trasformazione chimica (figura 1.2). Lo stato di tripletto ha minore energia di quello di singoletto e ha una vita media più lunga, di conseguenza i processi fotochimici che conducono alle specie attive spesso hanno origine da uno stato eccitato di tripletto, dove la molecola possiede due elettroni disaccoppiati, piuttosto che dallo stato di singoletto.



**Figura 1.2** Diagramma di Jablonski[17].

A questo punto, due reazioni principali possono avere luogo e portare alla formazione delle specie reattive (e.g. radicali liberi): scissione intramolecolare o estrazione intermolecolare di un atomo di idrogeno. La scissione intramolecolare è il processo più efficiente nella formazione dei radicali dato che quello ad estrazione di idrogeno è una reazione di tipo bimolecolare, controllata da fenomeni diffusivi a cui potrebbero seguire diverse reazioni di diseccitazione. Due esempi di fotoiniziatori, uno del tipo scissione- $\alpha$  e uno ad estrazione di idrogeno vengono mostrati in figura 1.3.

### $\alpha$ - cleavage type photoinitiators (type I)



### H-abstraction type photoinitiators (type II)

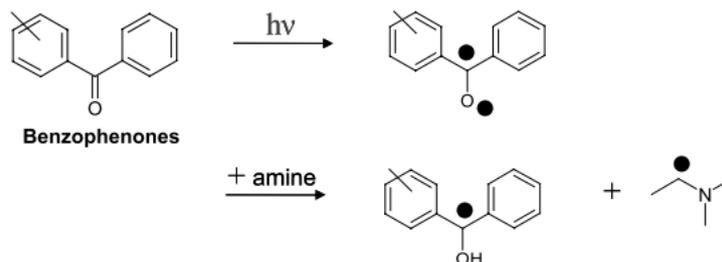
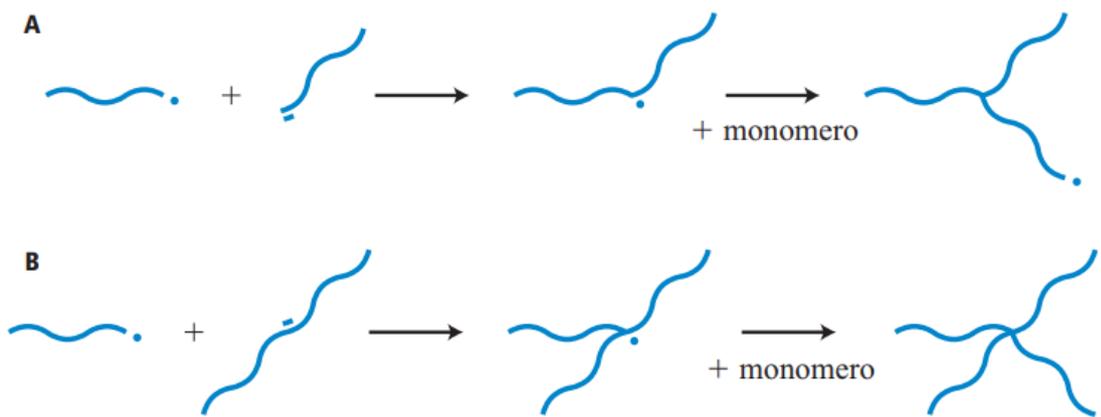


Figura 1.3 Principali tipi di fotoiniziatore.

#### 1.1.1 Formazione del *network* polimerico

Nella poliaddizione radicalica, il meccanismo principale per la realizzazione di catene polimeriche non lineari è basato sulla formazione di un radicale lungo una catena polimerica non reattiva, cioè un centro attivo dalla cui propagazione si forma una ramificazione lunga. Ciò si verifica attraverso una reazione di trasferimento della catena cinetica da un radicale libero al polimero. Un' ulteriore possibilità di ramificazione è legata alla propagazione di un radicale a partire da un doppio legame terminale. Si sfrutta, cioè, la reattività residua lasciata all'interno di una catena neutra da alcune reazioni di trasferimento di un  $\beta$ -idrogeno da un radicale all'altro. In questo caso si realizza lungo la catena un punto da cui si dipartono tre ramificazioni (figura 1.4A). Il modo più efficace per produrre catene altamente ramificate consiste nella poliaddizione a catena di monomeri che abbiano più di una funzionalità reattiva, come nel caso dei dieni o dei monomeri divinilici. In questo modo si ottengono catene polimeriche neutre che contengono però al loro interno svariati doppi legami. Ciascuno di questi rappresenta un punto di reticolazione, cioè un centro da cui si dipartono quattro ramificazioni (figura 1.4B). La reazione di reticolazione è molto efficace nel far crescere il peso molecolare delle macromolecole e porta, dunque, facilmente alla formazione di una fase gel. Tuttavia, la reticolazione non è l'unica reazione che può portare alla formazione di gel nell'ambito della polimerizzazione radicalica. Per ottenere un gel è infatti necessario che le macromolecole crescano in modo esponenziale e dunque assai più rapido che non semplicemente addizionando unità monomeriche. La reticolazione è possibile anche accoppiando due reazioni: una che riattivi le catene neutre, come la reazione di trasferimento di catena al polimero, e l'altra che le accoppi, come la reazione di terminazione per accoppiamento (combinazione di due radicali a formare un legame). Se quest'ultima viene sostituita dalla reazione di terminazione per disproporzione (un  $\beta$ -idrogeno viene trasferito da un radicale all'altro; si formano due legami e se ne rompe uno) si possono ottenere polimeri anche a più alto grado di ramificazione.



**Figura 1.4** Schematizzazione delle reazioni di propagazione del doppio legame terminale (A) e di reticolazione (B)[18].

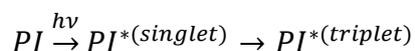
### 1.1.2 Fotopolimerizzazione radicalica e cationica

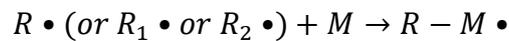
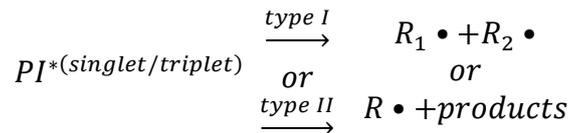
Il processo di poliaddizione a catena si può suddividere in tre fasi: iniziazione, propagazione e terminazione. Nello stadio di iniziazione, la specie attiva può essere un catione, un anione o un radicale.

In una reazione di poliaddizione radicalica, il radicale libero trasferisce l'elettrone spaiato da una molecola all'altra, propagando la catena in accrescimento. La terminazione comporta poi la trasformazione del macroradicalico in una specie stabile. Nello stadio di terminazione, come già accennato nella sottosezione 1.1.1, un elettrone spaiato si accoppia con un secondo elettrone spaiato per formare un legame covalente e questo avviene per accoppiamento di due macroradicali in accrescimento o per disproporzione, in cui un radicale  $H\cdot$ , dalla scissione di un legame C-H, passa da una catena all'altra. Tuttavia, l'accrescimento di una macromolecola può terminare anche per trasferimento di catena intermolecolare, senza che questo comporti la terminazione della reazione. La catena cinetica viene trasferita ad un altro centro attivo e l'agente di trasferimento può essere il monomero, l'iniziatore, il solvente o altre molecole.

La reazione di trasferimento può anche essere intramolecolare, cioè il radicale posto all'estremità di una catena può strappare un atomo di idrogeno all'interno della catena stessa. La catena, ripiegandosi su sé stessa, consente l'estrazione di un atomo di idrogeno da un'unità monomerica distante poche unità dall'estremità radicalica (*backbiting*). Il numero di tali unità e il fatto che tale reazione possa o meno avvenire dipendono dalla specifica struttura chimica della catena che ne determina la mobilità intramolecolare. In ogni caso, questa reazione produce ramificazioni corte, che si contraddistinguono dalle lunghe ramificazioni che si formano dalla reazione di trasferimento intermolecolare descritta precedentemente. Nel caso semplice di polimerizzazione radicalica fotoindotta, per un monomero monofunzionale:

#### 1. Iniziazione:

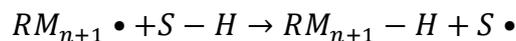
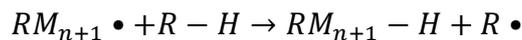




2. Propagazione:



3. Trasferimento di catena:

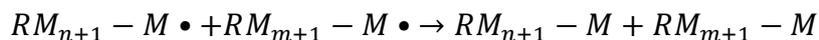


4. Terminazione:

a) accoppiamento

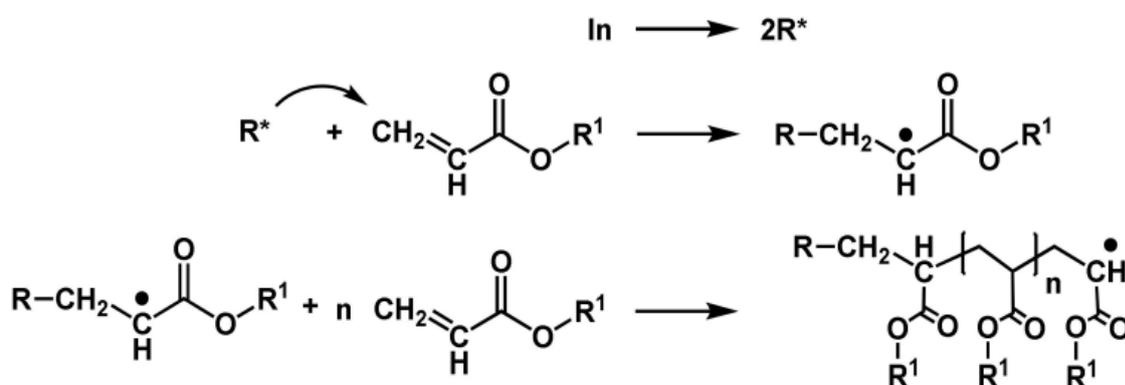


b) disproporzione



dove  $PI$  è il fotoiniziatore,  $M$  il monomero,  $S-H$  l'agente di trasferimento,  $R \cdot$ ,  $R_1 \cdot$  e  $R_2 \cdot$  le specie radicaliche generate e  $n, m = 1, \dots, \infty$ .

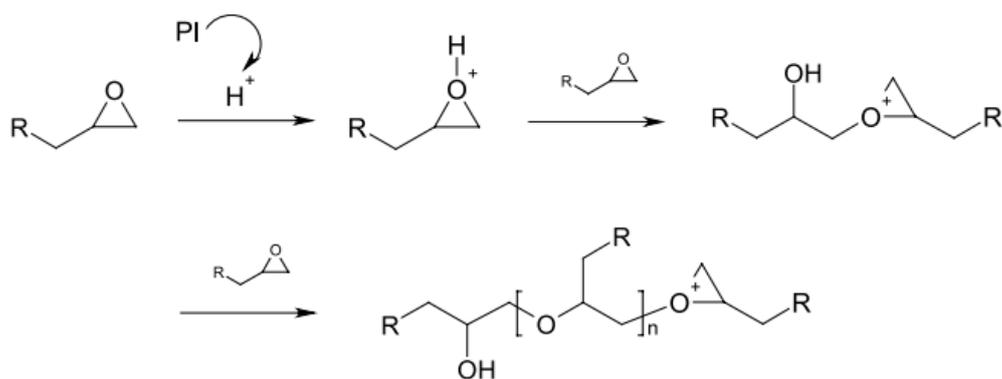
Acrilati o metacrilati sono la classe di composti che più comunemente viene polimerizzata per via radicalica. Questi sono, rispettivamente, gli esteri dell'acido acrilico e dell'acido metacrilico. I metacrilati sono tra i monomeri più reattivi nelle reazioni di polimerizzazione radicalica. I polimeri e copolimeri da essi derivati vengono usati in una vasta gamma di applicazioni in qualità di *coatings* e adesivi[19]. La principale differenza è la più bassa tossicità e reattività dei metacrilati rispetto agli acrilati. La polimerizzazione degli acrilati inizia con la decomposizione dell'iniziatore che genera i radicali. Questi radicali sono capaci di attaccare il gruppo vinilico del metacrilato generando la prima specie propagante (figura 1.5).



**Figura 1.5** Rappresentazione schematica della reazione di polimerizzazione radicalica degli acrilati.  $In$  rappresenta l'iniziatore,  $R^*$  il radicale[14].

Il meccanismo ionico di polimerizzazione, invece, prevede che sull'estremità della macromolecola in accrescimento ci sia un'elettrovalenza positiva o negativa, anziché un elettrone spaiato come nella polimerizzazione radicalica. Nella polimerizzazione cationica le specie attive hanno natura elettrofila. Il monomero deve pertanto comportarsi come un nucleofilo nella reazione di propagazione. Quest'ultimo deve inserirsi tra il macroione e il controione e la facilità con cui questo avviene dipende dalla loro interazione, e quindi dalla costante dielettrica del solvente in cui avviene la reazione. Sono iniziatori della polimerizzazione cationica gli acidi di Bronsted  $H^+A^-$ , acidi di Lewis ( $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4, \dots$ ) o fotoacidi latenti, cioè sali iodonio o solfonio che, irraggiati, sono in grado di liberare un acido protonico. Inoltre, il processo, a differenza della polimerizzazione radicalica, non viene inibito dalla presenza di ossigeno.

La propagazione del centro attivo è assicurata dall'avanzare della reazione del macroione con il monomero, mentre la terminazione è dovuta solitamente alla presenza di specie nucleofile come l'acqua, composti amminici o idrossilici, etc. Nella polimerizzazione degli epossidi o vinileteri, la reazione procede per apertura di anello o addizione al doppio legame, rispettivamente, dando come risultato un polietere lineare. Nella polimerizzazione degli epossidi, un protone o un acido di Lewis, formati per esposizione alla luce UV del fotoiniziatore, reagisce con un'unità monomerica.  $H^+$  o  $LA^+$  attiva l'atomo di ossigeno in modo da facilitare un attacco nucleofilo dell'ossigeno epossidico sul carbonio vicino all'ossigeno protonato (figura 1.6).



**Figura 1.6** Rappresentazione schematica della reazione di fotopolimerizzazione di un epossido[14].

Nella polimerizzazione dei vinileteri, invece, l'alta reattività del monomero è una conseguenza della natura elettrone-donatrice del doppio legame carbonio-carbonio (figura 1.7)

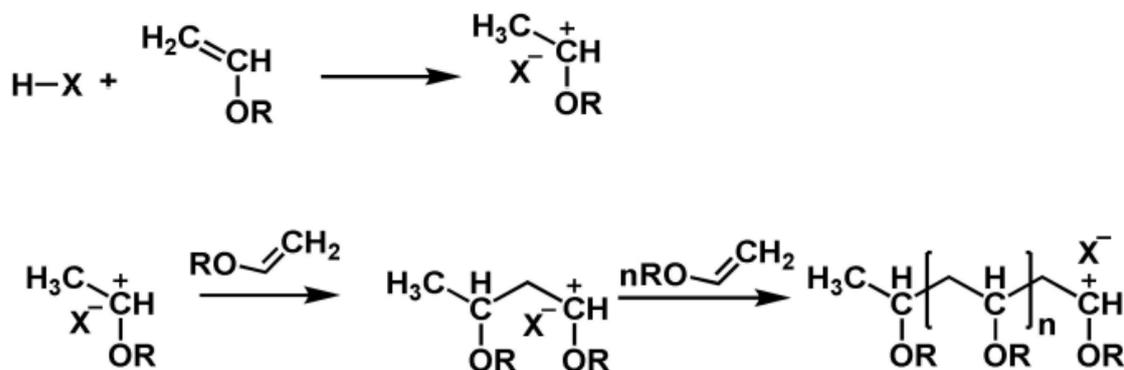
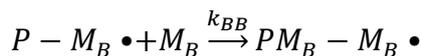
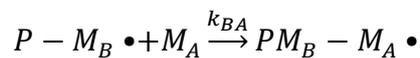
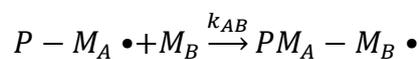
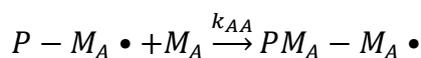


Figura 1.7 Rappresentazione schematica della polimerizzazione cationica dei vinileteri.

### 1.1.3 Copolimerizzazione

A volte, per applicazioni specifiche che richiedono determinate caratteristiche, si è soliti modificare le proprietà di un polimero in modo che queste ultime siano intermedie tra quelle di due omopolimeri. Tra le proprietà di comune interesse ci possono essere la cristallinità, flessibilità, resistenza a trazione, punto di fusione, temperatura di transizione vetrosa e molte altre. Un blend polimerico si può preparare per via meccanica tramite *compounding* ed estrusione ma, a causa della tendenza di queste miscele fisiche alla separazione di fase, si è soliti ricorrere all'introduzione di composti compatibilizzanti e quindi di specifiche funzionalità di interazione per mantenere il blend uniforme (e.g., legami idrogeno, interazioni acido-base, e ione-dipolo). Un'alternativa è rappresentata dalla copolimerizzazione, in cui due o più monomeri polimerizzano attraverso un meccanismo di addizione a catena (radicalico o ionico) per ottenere polimeri che possono essere classificati diversamente a seconda di come le unità ripetitive si dispongono lungo la catena o, in altre parole, in base alla distribuzione del monomero. Per catene lineari, i quattro tipi di copolimeri sono: statistico, alternato, a blocchi, aggraffato. Le quattro possibili reazioni di propagazione in un processo di copolimerizzazione radicalica sono:



$$r_A = k_{AA}/k_{AB} \tag{1.2}$$

$$r_B = k_{BB}/k_{BA} \tag{1.3}$$

dove  $k_{AA}$ ,  $k_{AB}$ ,  $k_{BB}$ ,  $k_{BA}$  sono le costanti cinetiche di propagazione e  $r_A$  e  $r_B$  i rapporti di reattività dei due monomeri  $M_A$  e  $M_B$ .

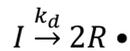
Tra i copolimeri commerciali più importanti va annoverato l'etilenvinilacetato EVA. L'aggiunta del vinilacetato all'etilene impartisce flessibilità, resistenza all'impatto e alla rottura da sforzo e trasparenza ottica. I copolimeri EVA vengono usati come adesivi a caldo o nelle applicazioni biomedicali come mezzi a rilascio controllato di farmaci. L'acido etileneacrilico EAA, invece, è un copolimero di natura ionica che deriva dall'aggiunta di acido acrilico (15-20%) all'etilene. Come EVA, EAA viene usato principalmente come adesivo a caldo. La gomma stirene-butadiene ABR mostra una migliorata resistenza all'abrasione nonostante lo stirene sia relativamente fragile e abbia una bassa resistenza da impatto. Lo stirene acrilonitrile SAN ha un'acquisita resistenza agli oli e ai grassi, alla rottura da sforzo e da impatto. L'ABS, acrilonitrile-butadiene-stirene, ha la struttura di un terpolimero in cui il copolimero acrilonitrile-stirene è aggraffato alla catena di poliisobutadiene e combina le proprietà del SAN con una migliore resistenza da impatto e alla deformazione termica. Quest'ultimo è un copolimero multicomponente, cioè dove più di due monomeri polimerizzano. Ovviamente, aggiungere più di un monomero alla miscela di reazione ha come risultato una maggiore complessità nel meccanismo cinetico di reazione. Questa complessità deriva dai rapporti relativi di reattività tra monomeri, da cui dipendono a loro volta la composizione del polimero (quantità relativa di ciascuna unità monomerica incorporata alla catena del copolimero), la loro distribuzione nella macromolecola e il peso molecolare del polimero. I valori dei rapporti di reattività indicano la tendenza di un monomero ad addizionarsi a sé stesso piuttosto che ad un monomero differente. In letteratura vengono riportati i valori dei rapporti di reattività per i più svariati sistemi di copolimerizzazione[20][21].

La copolimerizzazione radicalica di un monomero vinilico con un monomero divinilico in quantità inferiore rappresenta uno dei metodi più semplici per sintetizzare un *network* polimerico. In questi sistemi, il monomero divinilico agisce sia da comonomero che da reticolante. I *network* polimerici sintetizzati tramite copolimerizzazione radicalica presentano una struttura eterogenea in accordo con le caratteristiche di questo processo, come bassa velocità di iniziazione, alte velocità di propagazione e di terminazione. In questi sistemi, i radicali primari vengono prodotti gradualmente e costantemente durante lo stadio di iniziazione, raggiungendo già dall'inizio della reazione alti valori della lunghezza cinetica di catena. A questo punto, le catene polimeriche in accrescimento sono immerse in un ambiente altamente diluito e difficilmente interpenetrano tra di loro. Gran parte dei doppi legami vengono allora consumati per reticolazione intramolecolare (ciclizzazione), e una fase gel si forma alla nanoscala. Al procedere della reazione e della reticolazione, nuove catene polimeriche vengono continuamente generate, favorendo la reticolazione intermolecolare.

Una volta che la concentrazione di polimero aumenta, la gelazione è possibile grazie all'accumulo di microgel formatosi per reazione dei centri radicalici sui doppi legami disponibili. Il punto di gelazione viene raggiunto quando tutti questi microgel sono interconnessi. Ognuno di questi è intrinsecamente eterogeneo perché mostrerà una diversa storia di reticolazione. Nella copolimerizzazione di monomeri vinilici e divinilici la composizione istantanea del copolimero va modificandosi nel corso della reazione a causa della maggiore reattività del monomero divinilico (funzionalità doppia). Quanto più reattivo è un monomero tanto più velocemente verrà consumato. Questo vuol dire che i primi segmenti di catena avranno una quantità maggiore del monomero più reattivo rispetto ai segmenti formati durante gli stadi più avanzati della reazione. Il polimero risultante mostrerà, dunque, una distribuzione della densità di reticolazione.

#### 1.1.4 Trattazione cinetica di reazione

Per una reazione di poliaddizione radicalica, l'iniziazione è controllata da due eventi cinetici, ma dato che i radicali reagiscono immediatamente con il primo monomero, possiamo ritenere che la cinetica complessiva sia sostanzialmente controllata dalla reazione più lenta, quella di decomposizione dell' iniziatore, quindi di generazione dei radicali. Nel caso più semplice di polimerizzazione radicalica che procede linearmente per addizione di un monomero monofunzionale:

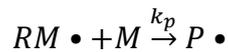


dove  $k_d$  è la costante cinetica di decomposizione. La cinetica di questa reazione è del primo ordine ed è espressa dalla relazione:

$$r_i = 2k_d f [I] \quad (1.4)$$

dove  $r_i$  è la velocità di reazione,  $f$  il coefficiente di efficienza (compreso tra 0 e 1) che tiene conto che non tutte le reazioni di decomposizione dell'iniziatore portano necessariamente alla polimerizzazione ma alcune possono dare origine a reazioni secondarie o regredire formando l'iniziatore, e  $[I]$  la concentrazione molare dell'iniziatore.

Per lo stadio di propagazione:



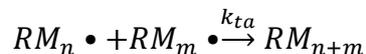
dove  $k_p$  è la costante cinetica di polimerizzazione. La velocità di polimerizzazione a regime è espressa dalla seguente relazione:

$$r_p = k_p [RM \bullet] [M] \quad (1.5)$$

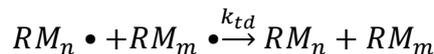
dove  $[RM \bullet]$  è la concentrazione molare di tutti i macroradicali in crescita, spesso di difficile valutazione.

Per quanto riguarda la terminazione, solo i meccanismi di terminazione hanno importanza perché il meccanismo di trasferimento non modifica il numero di radicali in soluzione:

a) accoppiamento



b) disproporzionamento



dove  $k_t = k_{ta} + k_{td}$  è la costante cinetica di terminazione. La cinetica di terminazione è del secondo ordine ed è espressa dalla relazione:

$$r_t = 2k_t [RM \bullet]^2 \quad (1.6)$$

Il fattore 2 tiene conto della scomparsa di una coppia di radicali nella reazione.

È possibile calcolare la velocità di polimerizzazione in condizioni di stazionarietà. In queste condizioni il numero di radicali non cambia e quindi la velocità con cui i radicali si formano è uguale a quella con cui questi scompaiono:  $r_i = r_t$ ;

$$k_{df}[I] = k_t[RM \bullet]^2 \quad (1.7)$$

da cui si ottiene:

$$[RM \bullet] = \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \quad (1.8)$$

Sostituendo la (1.8) alla (1.5):

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \cdot [M] \quad (1.9)$$

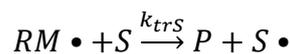
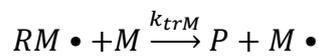
Da questi risultati si deduce che, mentre la costante cinetica di propagazione  $k_p$  dipende solo dalla concentrazione dell'iniziatore ed è indipendente da quella del monomero, la velocità  $r_p$  aumenta all'aumentare della concentrazione del monomero e dell'iniziatore. Questo vuol dire che, quante più catene crescono simultaneamente, tanto più velocemente viene consumato il monomero e tanto maggiore è la velocità di polimerizzazione.

Il grado di polimerizzazione dipende dalla lunghezza della catena cinetica  $\nu$ , definita come il rapporto, ad un certo tempo  $t$ , tra il numero di unità monomeriche addizionate al macroradiale in crescita nell'unità di tempo e il numero di radicali in crescita:

$$\nu = \frac{r_p}{r_i} = \frac{k_p \sqrt{\frac{fk_d}{k_t}} [M]}{2k_{df} \sqrt{[I]}} = k' \cdot \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad (1.10)$$

Il grado di polimerizzazione  $DP$  coincide con la lunghezza cinetica della catena se la terminazione avviene solo per disproporzione ( $DP=\nu$ ), mentre il grado di polimerizzazione è il doppio della lunghezza cinetica se la terminazione avviene solo per accoppiamento ( $DP=2\nu$ ). L'equazione (1.10) dimostra che è possibile ottenere alti pesi molecolari se viene impiegata una scarsa quantità di iniziatore e alte concentrazioni di monomero.

Le reazioni di trasferimento di catena possono influenzare notevolmente il grado di polimerizzazione.



dove  $k_{trM}$  e  $k_{trS}$  sono rispettivamente la costante di trasferimento al monomero e ad una specie S.

Se il re-inizio della propagazione della catena cinetica è sufficientemente veloce, possiamo assumere che non vi sia variazione della concentrazione dei radicali. Allora  $DP$  può essere rivalutato come:

$$DP = \frac{k_p[M][RM \bullet]}{2k_t[RM \bullet]^2 + k_{trM}[RM \bullet][M] + k_{trS}[RM \bullet][S]} \quad (1.11)$$

$$\frac{1}{DP} = \frac{2k_t[RM\bullet]}{k_p[M]} + CtrM + CtrS \frac{[S]}{[M]} \quad (1.12)$$

dove  $CtrM = \frac{k_{trM}}{k_p}$  e  $CtrS = \frac{k_{trS}}{k_p}$  sono le costanti di trasferimento.

Nel caso in cui lo stadio di iniziazione venga attivato da un fotoiniziatore[22][23] e la polimerizzazione coinvolga monomeri multifunzionali, assumendo valida la condizione di stazionarietà e la condizione per cui la terminazione sia solo bimolecolare, l'equazione (1.9) assume la forma:

$$r_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} [M] \sqrt{(\Phi I_a)} \quad (1.13)$$

oppure

$$r_p = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} [M] \sqrt{(\Phi I_0 (1 - e^{-\varepsilon[I]b})} \quad (1.14)$$

dove  $\Phi$  è la resa quantica per l'iniziazione,  $I_a$  l'intensità della luce assorbita,  $I_0$  l'intensità della luce incidente,  $\varepsilon$  il coefficiente di estinzione molare,  $[I]$  la concentrazione molare di iniziatore e  $b$  lo spessore del film.

Tuttavia, una reazione radicalica di reticolazione non differisce da una reazione di polimerizzazione lineare dal punto di vista degli stadi elementari di reazione ma differisce dal fatto che il trasferimento e la terminazione possono avvenire attraverso diversi meccanismi[24]. Le cinetiche coinvolte nella formazione del *network* polimerico si complicano ulteriormente rispetto a quelle di polimerizzazione lineare per via della partecipazione di monomeri che contengono più di un solo legame insaturo. La seguente trattazione si limita, dunque, al caso in cui la polimerizzazione radicalica sia lineare e avvenga in condizioni isoterme.

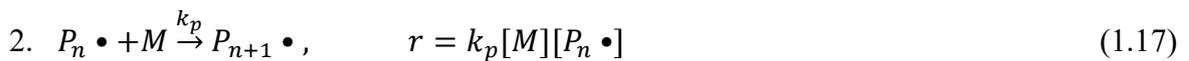
Per ciascuna reazione è possibile valutare un tempo caratteristico, significativo dell'ordine di grandezza del tempo necessario alla reazione per svilupparsi completamente nelle condizioni tipiche dei processi in esame. Per la decomposizione dell'iniziatore:



Il tempo caratteristico della decomposizione dell'iniziatore  $\tau_i$ , che è un processo del primo ordine, è semplicemente dato dall'inverso della costante cinetica di decomposizione  $k_d$ .

$$\tau_i = \frac{1}{k_d} \quad (1.16)$$

Il tempo caratteristico del processo indica il tempo necessario al suo completamento, che nel caso in esame corrisponde al consumo completo della specie monomerica.



La velocità di consumo del monomero è data da:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[P\bullet][M] \quad (1.18)$$

dove  $[P\bullet]$  è la somma delle concentrazioni di tutti i radicali presenti nel sistema

$$[P \bullet] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n \bullet] \quad (1.19)$$

Il tempo caratteristico di processo è :

$$\tau_M = \frac{1}{k_p[P \bullet]} \quad (1.20)$$

dove  $k_p[P \bullet]$  è la costante cinetica di pseudoprim'ordine.  $\tau_M$  è solitamente dell'ordine di  $10^3$ - $10^4$  s.

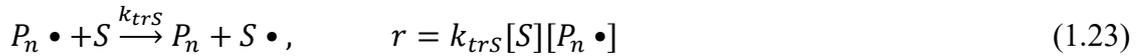
Poiché il processo di polimerizzazione per potersi sviluppare ha bisogno di una continua produzione di radicali, il tempo caratteristico di iniziazione deve essere superiore a quello del processo,  $\tau_i > \tau_M$ , cioè l'iniziatore deve generare radicali più lentamente di quanto monomero viene consumato.

Un altro tempo caratteristico da considerare è quello di addizione da parte del radicale della singola unità monomerica. Come nel caso del tempo caratteristico di processo, si fa riferimento alla reazione di propagazione, ma in questo caso si considera il processo di scomparsa della specie radicalica. Il corrispondente tempo caratteristico è dunque definito dalla relazione:

$$\tau_p = \frac{1}{k_p[M]} \quad (1.21)$$

che è dell'ordine di grandezza di  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  s.

Consideriamo ora tutte le reazioni di trasferimento e terminazione:



I tempi caratteristici di tutte le reazioni che portano all'interruzione della crescita della macromolecola per terminazione o per trasferimento (terminazione per accoppiamento  $\tau_{ta}$ , per disproporzione  $\tau_{td}$ , trasferimento di catena al monomero  $\tau_{trM}$ , ad un agente di trasferimento  $\tau_{trS}$ ) sono tutti definiti come i reciproci delle costanti cinetiche di pseudoprim'ordine delle corrispondenti reazioni:

$$\tau_{ta} = \frac{1}{k_{ta}[P \bullet]} \quad (1.26)$$

$$\tau_{td} = \frac{1}{k_{td}[P \bullet]} \quad (1.27)$$

$$\tau_{trM} = \frac{1}{k_{trM}[M]} \quad (1.28)$$

$$\tau_{trS} = \frac{1}{k_{trS}[S]} \quad (1.29)$$

Per ogni specifico sistema di polimerizzazione, solo alcune di queste reazioni possono avvenire e con frequenze diverse a seconda della chimica del sistema. In generale, la reazione che domina il processo di terminazione è quella che ha il tempo caratteristico più basso, che nei sistemi di più comune interesse è dell'ordine di 1 s. Questo determina il tempo che mediamente ciascun radicale ha a sua disposizione per propagare e aggiungere monomeri prima che si verifichi la terminazione della catena. Ciò corrisponde dunque al tempo di vita della catena, che risulta assai inferiore al tempo caratteristico del processo  $\tau_M$ .

L'evoluzione cinetica di un processo di polimerizzazione radicalica è basata sui rapporti relativi di questi tempi caratteristici. Ciò determina anche le caratteristiche delle catene polimeriche prodotte.

Per una descrizione quantitativa più precisa della cinetica del processo, si ricorre ad un bilancio materiale delle specie reagenti, considerando per ciascuna specie tutte le reazioni in cui essa è coinvolta. Per un reattore *batch* isoterma in cui i reagenti vengono introdotti tutti all'inizio del processo, senza ulteriori aggiunte o perdite durante la reazione, possiamo valutare innanzitutto la concentrazione globale  $[P\bullet]$  delle catene radicaliche in crescita, indipendentemente dalla loro lunghezza, e quindi il consumo di monomero.

$$\frac{d[P\bullet]}{dt} = r_i - k_t [P\bullet]^2 \quad (1.30)$$

Dove  $k_t = k_{ta} + k_{td}$  è la costante cinetica di terminazione bimolecolare e  $r_i = 2fk_d[I]$ . La concentrazione dell'iniziatore  $[I]$  si ottiene anch'essa da un bilancio materiale:

$$[I] = I_0 \exp(-k_d t) \quad (1.31)$$

Dove  $I_0$  è la concentrazione iniziale di iniziatore.

Poiché nei processi di polimerizzazione radicalica a catena il tempo caratteristico di terminazione delle catene è molto breve rispetto a quello della loro produzione, è possibile applicare al bilancio (1.30) la condizione di pseudostazionarietà, secondo la quale il termine di accumulo, corrispondente alla derivata temporale  $d[P\bullet]/dt$ , può essere trascurato rispetto ai termini di generazione e consumo. La concentrazione di radicali si può valutare allora come:

$$[P\bullet] = \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} \quad (1.32)$$

A questo punto è possibile considerare il bilancio materiale per la specie monomerica:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][P\bullet] \quad (1.33)$$

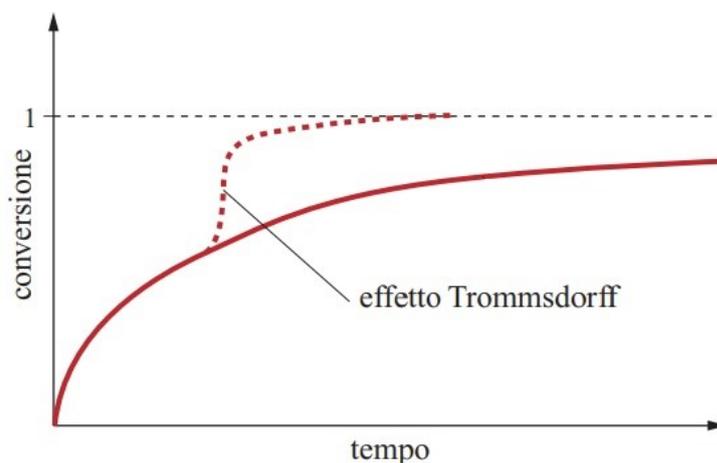
Se consideriamo che la velocità di produzione dei radicali si mantenga costante durante il processo e che anche le costanti cinetiche  $k_t$  e  $k_p$  non varino, la relazione (1.33) può essere integrata analiticamente:

$$[M] = [M]_0 \exp\left(-k_p \sqrt{\frac{r_i}{k_t}} t\right) \quad (1.34)$$

Dove  $[M]_0$  rappresenta la concentrazione iniziale del monomero.

Da questa relazione risulta che, per un assegnato sistema di iniziazione (e dunque del valore di  $r_i$ ), la cinetica di consumo del monomero è determinata unicamente dal rapporto  $\frac{k_p}{\sqrt{k_t}}$ . Ciò implica che, dalla misura della velocità di consumo di monomero, è possibile stimare al più il valore di tale rapporto ma non il valore assoluto delle singole costanti cinetiche.

L'espressione (1.34) rappresenta solo un'approssimazione in quanto i termini di bilancio variano nel tempo. I profili di concentrazione di monomero deviano dalla forma esponenziale ideale, come mostrato in figura 1.8, per effetto della variazione di viscosità del sistema (effetto Trommsdorff).

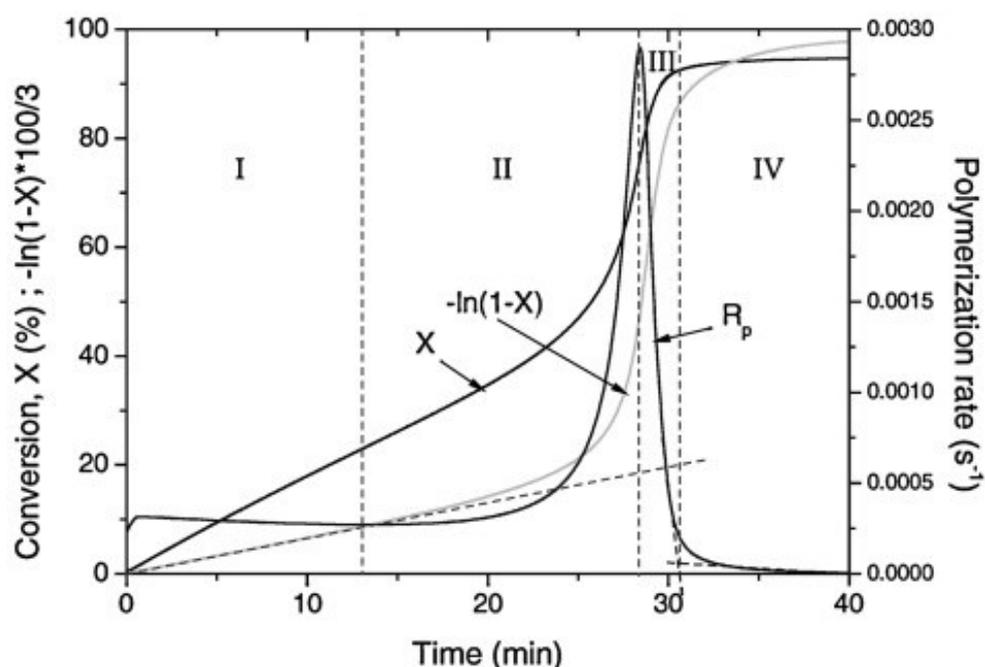


**Figura 1.8** Ruolo dell'effetto Trommsdorff sull'andamento della conversione in funzione del tempo in un reattore *batch* isoterma[18].

Le velocità di propagazione e di terminazione, infatti, non sono costanti. Entrambe contribuiscono ad un effetto di auto-accelerazione e di auto-decelerazione, i due principali comportamenti cinetici a regime durante la polimerizzazione[25][26]. Prendiamo in esame, ad esempio, un sistema fotoattivato. Nel corso della reazione di polimerizzazione, lo stato fisico del mezzo cambia da liquido viscoso a solido gommoso, causando una variazione drastica della mobilità delle specie reattive[27]. Entrambi i comportamenti vengono governati dai cambiamenti di mobilità dei radicali e dei doppi legami non reagiti a seguito del continuo avanzare della polimerizzazione e reticolazione[28].

L'auto-accelerazione (effetto gel o Trommsdorff-Norrish) denota una riduzione nella costante cinetica di terminazione  $k_t$  e un significativo aumento della velocità di polimerizzazione  $r_p$  a causa dell'aumento di viscosità. Questo effetto si può osservare già a pochi secondi dall'irraggiamento e, prima che questo abbia inizio, reazioni di terminazione per combinazione radicalica possono verificarsi con alta frequenza. Tuttavia, quando la concentrazione di "polimeri morti" aumenta, le molecole di polimero in accrescimento con terminazioni radicaliche attive vengono circondate da un mezzo sempre più viscoso, così che i fenomeni di terminazione vengano ostacolati a causa della ridotta mobilità. La variazione di viscosità rappresenta un impedimento al movimento delle macromolecole ma non evita, invece, che le molecole di più piccole dimensioni, come radicali e monomeri, possano muoversi liberamente. Di conseguenza, mentre le collisioni che possono portare a reazioni di terminazione vengono ostacolate, la concentrazione di catene polimerizzabili attive aumenta, così come anche il consumo di monomero. Queste condizioni sono in accordo con una velocità di polimerizzazione molto alta. Nello stadio di transizione a solido vetroso, la mobilità dei monomeri e radicali viene

ulteriormente ridotta. A questo punto, la reazione di propagazione è controllata da processi diffusivi e questo porta ad una riduzione della costante cinetica di propagazione  $k_p$ , e quindi della velocità di polimerizzazione. Ci si riferisce a questo comportamento come effetto di auto-decelerazione. Il profilo di fotopolimerizzazione ha una caratteristica forma a S e può essere suddiviso in quattro diversi regimi. In figura 1.9 vengono riportate a titolo di esempio le curve di conversione e di  $r_p$ , in funzione del tempo, per la fotopolimerizzazione del metil metacrilato[29]. Nei primissimi stadi, cioè negli istanti immediatamente successivi all'esposizione UV, le specie reattive reagiscono con gli inibitori (e.g. ossigeno), descrivendo un tempo di induzione. Quando gli inibitori vengono completamente consumati, le specie reattive reagiscono con i monomeri generando macroradicali in accrescimento. In questo stadio (I), la velocità di polimerizzazione rimane pressoché costante. Il passaggio dallo stadio I a quello II denota l'inizio dell'effetto gel di auto-accelerazione. Inoltre, lo stadio II mostra un rapido aumento della velocità di polimerizzazione, seguito da un incremento della conversione  $X$ . Si ha la massima velocità di polimerizzazione al passaggio dallo stadio II allo stadio III. Lo stadio III è caratterizzato da una riduzione di  $r_p$  (auto-decelerazione) finché, ad alti gradi di conversione,  $r_p$  tende asintoticamente a zero (stadio IV). In questo regime di polimerizzazione, la reazione rallenta e termina nonostante siano presenti ancora radicali e monomeri non reagiti ( $X < 100\%$ ).

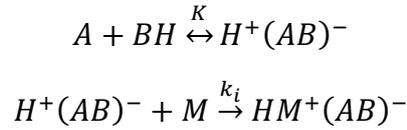


**Figura 1.9** Evoluzione temporale della reazione di fotopolimerizzazione radicalica di metil metacrilato MMA con azobisisobutirronitrile AIBN,  $T=80^{\circ}\text{C}$  (velocità di polimerizzazione  $R_p$ , conversione  $X$  e  $-\ln(1-X)$  vs tempo).

Riguardo la determinazione della costante di propagazione nei sistemi ionici, questa è complicata dalla simultanea concorrenza di diversi tipi di siti propaganti. Nella polimerizzazione olefinica, ad esempio, una porzione dei centri attivi può esistere come ione libero e altre porzioni come ioni accoppiati a vario grado di solvatazione. Inoltre, il comportamento nucleofilo del controione ha un'influenza notevole sulla velocità della reazione. Per semplicità, immaginiamo che la polimerizzazione cationica avvenga attraverso una

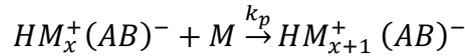
reazione di addizione per propagazione di un solo sito attivo, senza alcuna reazione di trasferimento o di terminazioni spontanee.

1. Iniziazione:



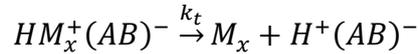
dove  $A$  e  $BH$  sono rispettivamente l'iniziatore e il co-iniziatore,  $K$  la costante di formazione del complesso iniziatore/co-iniziatore,  $M$  il monomero e  $k_i$  la costante di iniziazione.

2. Propagazione:



dove  $k_p$  è la costante di propagazione.

3. Terminazione:



dove  $k_t$  è la costante di terminazione.

La costante di equilibrio è definita come:

$$K = \frac{[H^+(AB)^-]}{[A][BH]} \quad (1.35)$$

quindi

$$[H^+(AB)^-] = K[A][BH] \quad (1.36)$$

La velocità di iniziazione è definita come:

$$r_i = k_i[H^+(AB)^-][M] \quad (1.37)$$

Sostituendo la (1.36) nella (1.37):

$$r_i = k_i K[A][BH][M] \quad (1.38)$$

La velocità di terminazione viene definita, invece, come:

$$r_t = k_t[HM_x^+(AB)^-] \quad (1.39)$$

In condizioni di stazionarietà  $r_i = r_t$ :

$$[HM_x^+(AB)^-] = \frac{k_i K}{k_t} [A][BH][M] \quad (1.40)$$

La velocità di propagazione è allora:

$$r_p = k_p[HM_x^+(AB)^-][M] = K \frac{k_i k_p}{k_t} [A][BH][M]^2 \quad (1.41)$$

La lunghezza di catena cinetica viene definita come:

$$v = \frac{r_p}{r_t} = \frac{k_p[M]}{k_t} \quad (1.42)$$

Se sono presenti delle reazioni di trasferimento o di terminazione spontanea nel processo di polimerizzazione, la concentrazione delle specie propaganti rimane invariata e il grado di polimerizzazione:

$$DP = \frac{r_p}{r_t + r_{ts} + r_{trM} + r_{trS}} \quad (1.43)$$

dove  $r_{ts}$ ,  $r_{trM}$ ,  $r_{trS}$  sono rispettivamente le velocità di terminazione spontanea, trasferimento al monomero e ad un agente S.

$$r_{ts} = k_{ts}[HM_x^+(AB)^-] \quad (1.44)$$

$$r_{trM} = k_{trM}[HM_x^+(AB)^-][M] \quad (1.45)$$

$$r_{trS} = k_{trS}[HM_x^+(AB)^-][S] \quad (1.46)$$

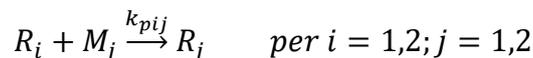
$$DP = \frac{k_p[M]}{k_t + k_{ts} + k_{trM}[M] + k_{trS}[S]} \quad (1.47)$$

$$\frac{1}{DP} = \frac{k_t}{k_p[M]} + \frac{k_{ts}}{k_p[M]} + CtrM + CtrS \frac{[S]}{[M]} \quad (1.48)$$

dove  $CtrM = \frac{k_{trM}}{k_p}$  e  $CtrS = \frac{k_{trS}}{k_p}$  sono le costanti di trasferimento al monomero e all'agente S.

In assenza di alcuna reazione di trasferimento  $v = DP = \frac{r_p}{r_t} = \frac{k_p[M]}{k_t}$ ; se il trasferimento di catena è il meccanismo dominante  $v = DP = \frac{r_p}{r_{tr}} = \frac{k_p}{k_{tr}}$ .

Dedichiamoci ora alla trattazione dei sistemi di copolimerizzazione. La discussione a seguire è valida per una copolimerizzazione a catena, indipendentemente dal tipo di meccanismo (radicalico o ionico). In generale, è difficile prevedere la velocità di copolimerizzazione di due monomeri se si è a conoscenza dei soli rapporti di omopolimerizzazione. Tuttavia, per gran parte di questi sistemi, è possibile impiegare un modello ultimo, proposto originariamente da Mayo e Lewis[30] secondo cui la reattività chimica della catena propagante dipende solo dalla natura chimica delle unità monomeriche attive all'estremità della catena. Se  $R_i$  è il centro attivo che termina con il monomero  $i$  (o centro attivo di tipo  $i$ ) e  $k_{pij}$  è la costante cinetica di propagazione del monomero  $j$  con centro attivo di tipo  $i$ , ci sono quattro possibili reazioni di propagazione nel sistema di copolimerizzazione:



Dal bilancio di massa per ciascun monomero, assumendo che lunghe catene si siano formate, i monomeri vengono consumati principalmente nelle reazioni di propagazione:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_{p11}[R_1][M_1] - k_{p21}[R_2][M_1] \quad (1.49)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_{p12}[R_1][M_2] - k_{p22}[R_2][M_2] \quad (1.50)$$

Dalle equazioni (1.49) e (1.50) è possibile scrivere la seguente equazione differenziale:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{p11}[R_1][M_1] + k_{p21}[R_2][M_1]}{k_{p12}[R_1][M_2] + k_{p22}[R_2][M_2]} \quad (1.51)$$

Affinché sia valida la condizione di stazionarietà, la velocità della reazione che porta alla conversione di un centro attivo di tipo 1 in uno di tipo 2 deve essere uguale alla velocità della reazione che porta alla conversione di un centro attivo di tipo 2 in uno di tipo 1. Questo vuol dire che le interconversioni tra centri attivi devono verificarsi più velocemente della formazione o terminazione di catena o, in altre parole, che l'ambiente di reazione non cambi significativamente durante l'accrescimento della catena. Matematicamente:

$$k_{p12}[R_1][M_2] = k_{p21}[R_2][M_1] \quad (1.52)$$

$$[R_1] = \frac{k_{p21}[R_2][M_1]}{k_{p12}[M_2]} \quad (1.53)$$

Sostituendo l'equazione (1.53) nella (1.51) e moltiplicando numeratore e denominatore per  $k_{p21}[R_2][M_1]$  e riscrivendo in funzione dei rapporti di reattività  $r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}$  e  $r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}$ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \right) \quad \text{equazione di Mayo - Lewis} \quad (1.54)$$

Se  $f_i$  è la frazione molare del monomero non reagito  $i$  e  $F_i$  è la frazione molare del monomero  $i$  nel copolimero formatosi istantaneamente, allora:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}; \quad f_2 = 1 - f_1 \quad (1.55)$$

$$F_1 = \frac{\frac{d[M_1]}{dt}}{\frac{d[M_1]}{dt} + \frac{d[M_2]}{dt}}; \quad F_1 = 1 - F_2 \quad (1.56)$$

L'equazione (1.56) esprime la frazione molare all'istante  $t$ . Se la composizione del flusso in entrata cambia durante l'avanzare della copolimerizzazione (come avviene in un reattore *batch*), è necessario integrare la quantità nell'equazione (1.56) rispetto al tempo o alla conversione per calcolare  $F_i$  cumulativo. Sfruttando le definizioni (1.55) e (1.56), possiamo riscrivere la (1.54) come:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1.57)$$

In base ai valori assunti dai rapporti di reattività, i sistemi di copolimerizzazione mostrano una diversa distribuzione della composizione:

1. Comportamento ideale (figura 1.10)

$$r_1 r_2 = 1 \quad (1.58)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (1.59)$$

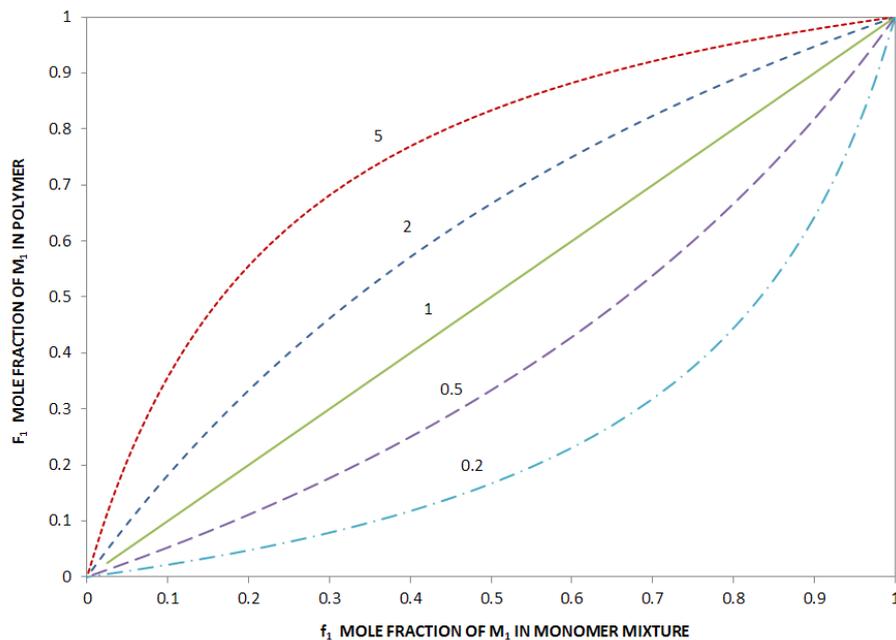
Non c'è preferenza da parte di nessuno dei due monomeri ad addizionarsi ad un particolare centro attivo.

## 2. Copolimerizzazione alternata

$$r_1 = r_2 = 0 \quad (1.60)$$

$$F_1 = 0,5 \quad (1.61)$$

Ogni centro attivo preferisce sommarsi all'altro monomero piuttosto che a sé stesso. Non c'è tendenza alla omopolimerizzazione.



**Figura 1.10** Dipendenza della composizione istantanea del copolimero  $F_1$  dalla composizione iniziale del monomero in un copolimero ideale.

### 1.2 Le formulazioni per coatings UV reticolati

Le proprietà desiderate per i *coatings*, come elevata lucentezza, resistenza all'abrasione, effetti di colore, durezza, flessibilità, resistenza verso agenti chimici o graffi, protezione contro la corrosione o gli agenti atmosferici, dovrebbero essere previste a partire dalla formulazione chimica. Quest'ultima consiste in una resina di base, un diluente, un fotoiniziatore ed eventuali additivi. Inoltre, i componenti devono essere accuratamente selezionati per rendere possibile il processo di cura; per esempio, per i *coatings* che contengono pigmenti o stabilizzatori UV, l'assorbanza spettrale del fotoiniziatore deve essere regolata ad un intervallo dello spettro in cui questi ultimi sono trasparenti alla radiazione. Questa ottimizzazione è necessaria al fine di coniugare le caratteristiche della lampada con la chimica dei *coatings* in modo da conseguire un processo il più economico ed efficiente possibile. Le tradizionali formulazioni per *coatings*

fotopolimerizzabili sono 100% liquide (o 100% solide, nonostante vengano usate in forma liquida, per evidenziare il fatto che non contengano solventi o altre sostanze volatili). Tuttavia, visto che la reticolazione UV rappresenta un'alternativa alla polimerizzazione per via termica, si ricorre, a volte, all'utilizzo di una piccola quantità di solvente per ridurre la viscosità, portando così avanti anche lo studio di formulazioni di sistemi fotoreticolabili a base acquosa e quello di polveri UV.

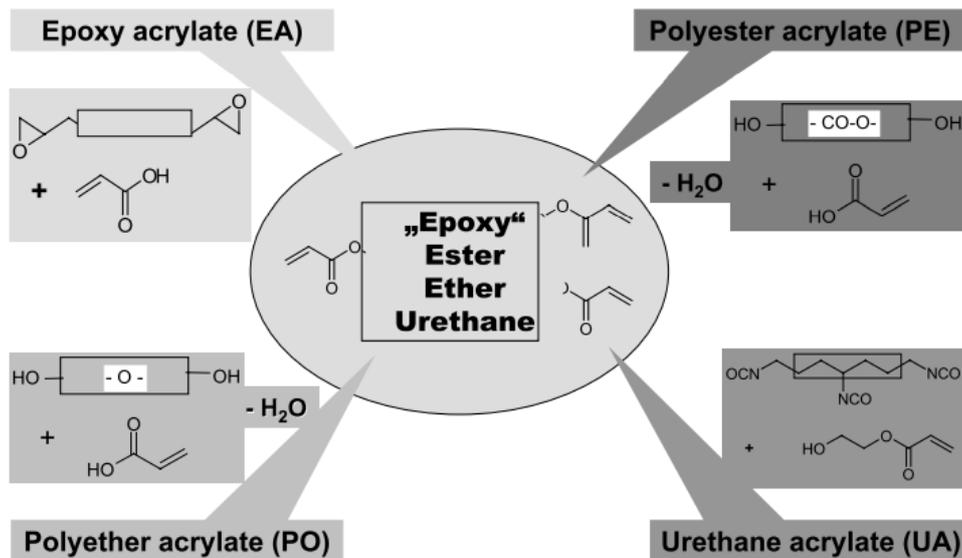
Le composizioni sono tipicamente costituite per il 25-90% da resine oligomeriche, che sono responsabili della formazione del film e delle sue proprietà di base. I diluenti reattivi sono composti a basso peso molecolare, vengono incorporati nel *network* polimerico e usati al posto dei solventi per modulare la viscosità e la processabilità. Questi ultimi costituiscono il 15-60% dell'intero sistema. Il fotoiniziatore è contenuto nella formulazione per 1-8%, mentre altri additivi, come tensioattivi, pigmenti, *filler*, stabilizzatori per 1-50%.

### 1.2.1 Le resine di uso convenzionale

I materiali impiegati per le formulazioni di *coatings* UV consistono in resine dal basso peso molecolare, tipicamente nel range di 300-5000 g/mol. I principali tipi di resine sono poliesteri insaturi polimerizzabili per via radicalica, molecole con terminazioni acrilato, come poliepossidi, poliesteri, polieteri e poliuretani, così come epossidi e vinileteri. Oligomeri con terminazioni epossido e vinileteri vengono polimerizzati per via cationica. Tra queste, le resine che trovano maggiore impiego sono gli acrilati e i poliesteri insaturi che reticolano per via radicalica, mentre i sistemi tiolenici di poliaddizione radicalica continuano ad essere impiegati solo per applicazioni di nicchia.

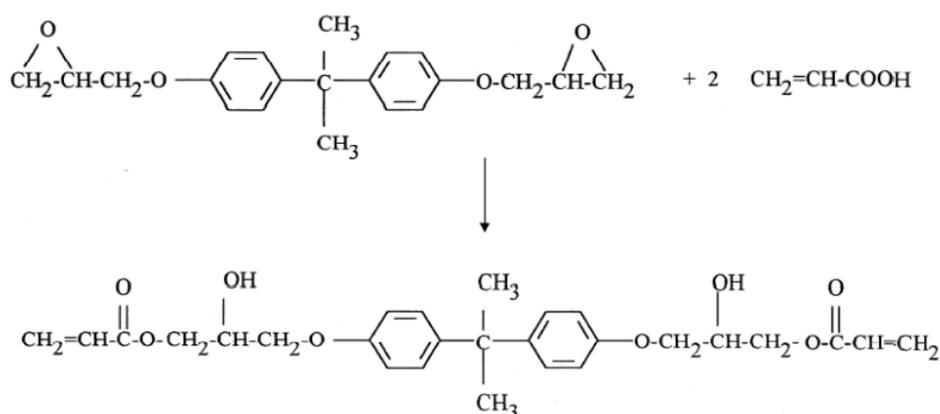
I poliesteri insaturi rappresentano la prima classe di resine impiegate nella cura UV e ora vengono largamente utilizzati per realizzare compositi rinforzati con fibre e, limitatamente, come adesivi di laminazione. Questi poliesteri insaturi (UPE) derivano da una reazione di condensazione tra acido maleico o fumarico con vari dioli, disciolti in stirene. A causa della tossicità dello stirene, però, questi sistemi non sono più così diffusi. Acrilati multifunzionali, come TPGDA o TMPTA, sono stati utilizzati al posto dello stirene come diluente reattivo nelle resine UPE per farne adesivi e inchiostri. Recentemente, resine in polvere a base di poliesteri insaturi sono state introdotte sul mercato, ottenute da una miscela di UPE e di poliuretano funzionalizzato con viniletere[31] o di UPE con poliesteri funzionalizzati con allil-etero[32].

Gli oligomeri con terminazioni acrilato sono attualmente i più diffusi sul mercato delle resine convenzionalmente impiegate per *coatings* UV-reticolabili. Le classi di resine acriliche e la loro struttura vengono rappresentate schematicamente in figura 1.11.



**Figura 1.11** Rappresentazione schematica della struttura chimica dei principali tipi di resine acriliche impiegate come *coatings* UV-reticolabili[14].

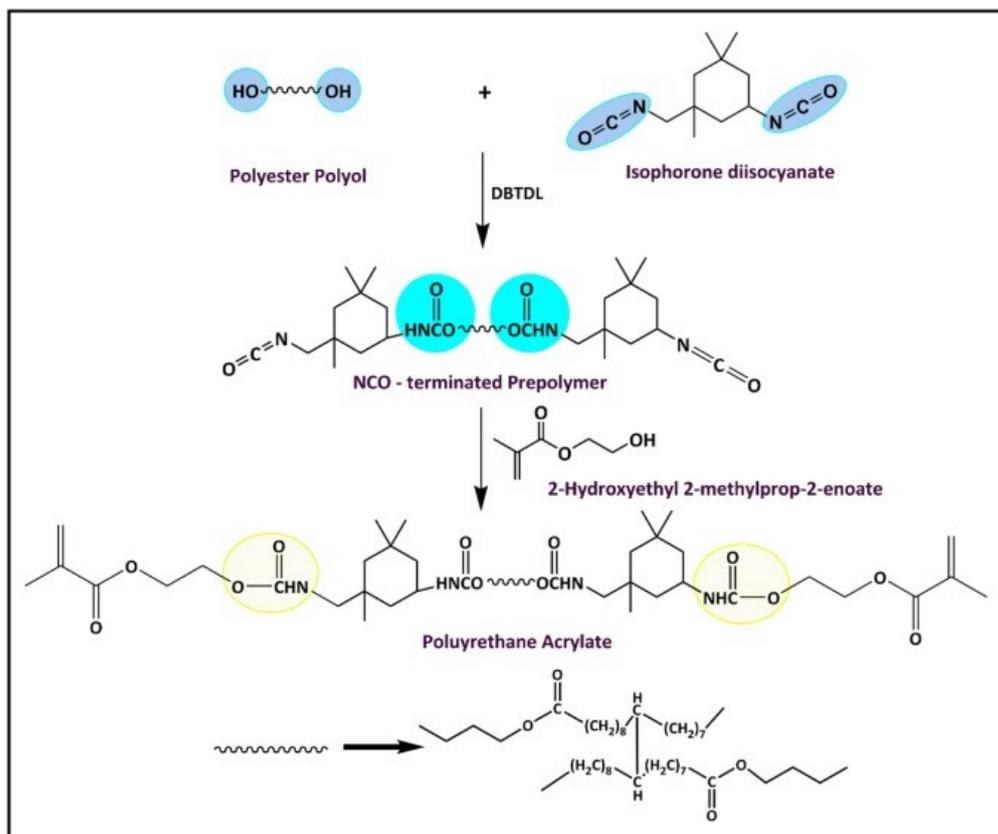
Tra queste, gli epossiacrilati vengono preparati facendo reagire gli epossidi, per esempio bisfenolo-A diglicidil etero, con l'acido acrilico (figura 1.12). Possono essere precursori sia epossidi alifatici che aromatici, nonché epossidi Novolac. In particolare, gli acrilati a base di resine fenol-formaldeide (Novolac)-glicidil etero vengono spesso impiegati come resiste di saldatura grazie alla loro resistenza alle alte temperature. Tuttavia, gli epossiacrilati hanno proprietà irritanti e, quindi, è necessario prestare attenzione durante il loro processo di sintesi. A tal proposito, resine simili a queste si possono ottenere da oli epossidati e poi acrilati. Questi ultimi mostrano una buona flessibilità, viscosità più basse, buona compatibilità con eventuali additivi (e.g. pigmenti), e una minore irritabilità cutanea. Gli epossiacrilati si distinguono per la loro elevata reattività e i *coatings* mostrano una buona stabilità chimica.



**Figura 1.12** Sintesi di un acrilato epossidico.

Gli acrilati uretanici sono semplici prodotti di addizione di isocianati multifunzionali, come toluene diisocianato TDI, esametilene diisocianato HMDI, isoforone diisocianato IPDI, difenil metano diisocianato MDI o i loro prodotti di condensazione, per esempio isocianurati, biuret,

allofanati, con polioli e idrossialchil acrilati. In figura 1.13 viene riportato un esempio di sintesi. I *coatings* da essi derivati vengono applicati soprattutto su pavimentazioni in PVC, parquet in legno, o usati come inchiostri da serigrafia o rivestimenti per fibre ottiche. Queste applicazioni richiedono buone proprietà ottiche e che non vi sia un effetto di ingiallimento dovuto alle condizioni esterne; a tal proposito, più dell' 80 % degli acrilati uretanici impiegati è a base di isocianati alifatici. Gli acrilati uretanici con bassa funzionalità esibiscono un'elevata flessibilità e sono spesso a base di poliesteri flessibili o dioli polieteri, che hanno reagito con isocianati bifunzionali e terminati con idrossialchil acrilati. Gli acrilati uretanici a più alte funzionalità vengono, invece, impiegati per ottenere *coatings* duri e resistenti ai graffi o alle sostanze chimiche aggressive.

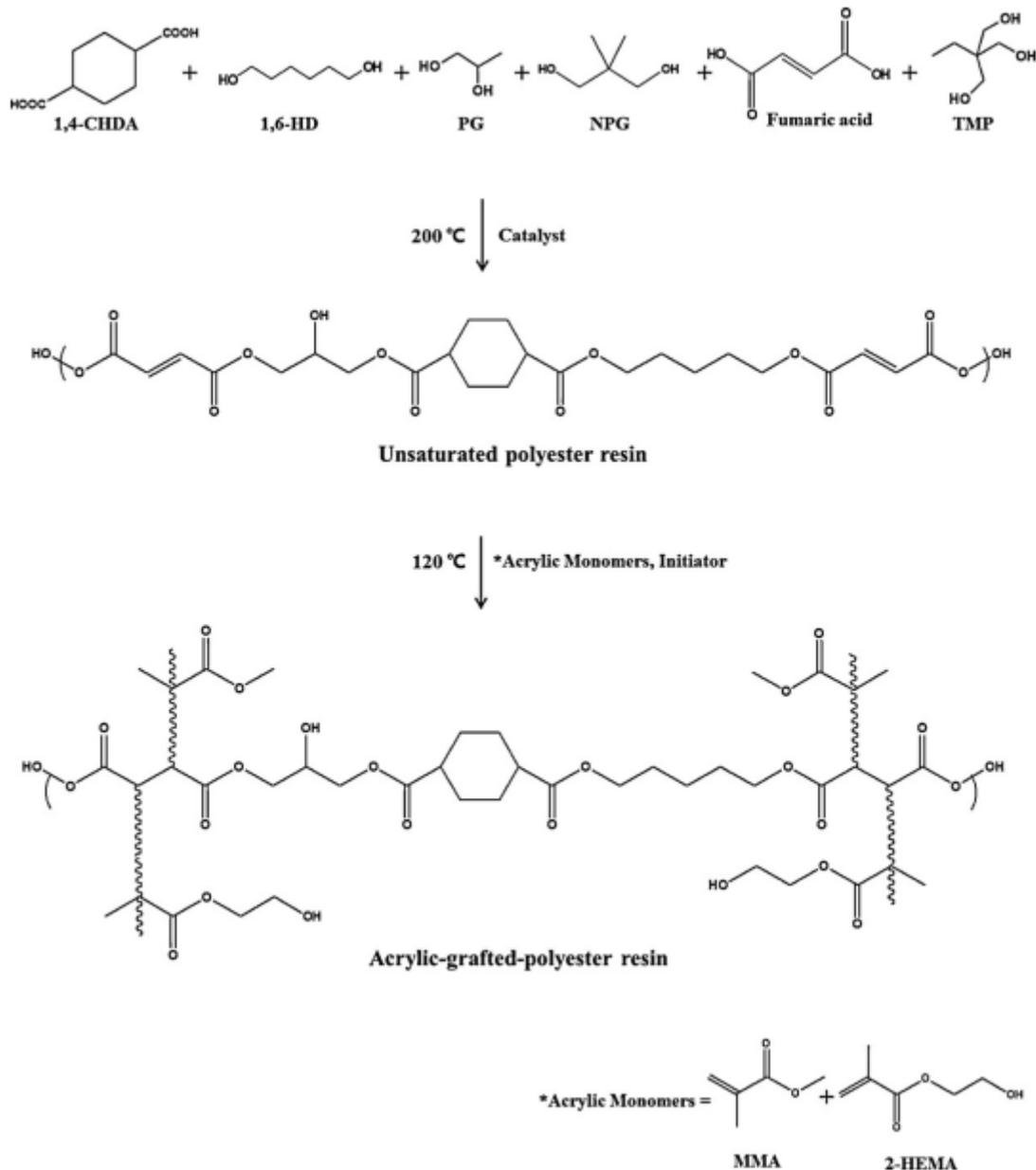


**Figura 1.13** Sintesi di un acrilato poliuretano (PUA) a partire da un precursore, ottenuto dalla reazione tra un poliolo poliesteri con isoforone diisocianato (IPDI) utilizzando dibutiltindilaurato(DBTDL) come catalizzatore, e 2-idrossietile metacrilato (HEMA)[33].

I metacrilati a base silicone sono anche definiti polimeri ibridi perché si ottengono incorporando silicone in prepolimeri reticolabili per radiazione UV e vengono riconosciuti per l'eccellente flessibilità ed estensibilità, anche a basse temperature, e per l'elevata resistenza al calore e agli agenti esterni. Questi trovano largo impiego come rivestimenti a protezione di fibre ottiche.

Gli acrilati poliesteri e polieteri vengono sintetizzati per esterificazione di polioli poliesteri/polieteri con acido acrilico (figura 1.14). Esempi di poliesteroli sono i prodotti di condensazione dell'acido adipico con glicole dietilenico, esano-1,6-diolo o trimetilolpropano o loro derivati etossilati o propossilati. Resine a più alte funzionalità si possono ottenere usando trioli, come trimetilolpropano o glicerolo, o tetrol, come pentaeritritolo, nella reazione con acido adipico e acido acrilico, per esempio. Il peso molecolare di queste resine rientra

tipicamente nell'intervallo 500-2000 g/mol. Queste resine vengono utilizzate come rivestimenti per il legno o per la carta, e in secondo luogo come inchiostri. Gli acrilati polieteri rappresentano una classe di resine a basso peso molecolare e per questo possono essere usate come sole resine o come diluenti reattivi.



**Figura 1.14** Processo di sintesi di una resina poliestere acrilica[34].

Poliesteri acrilati dal basso peso molecolare, e quindi dalla scarsa reattività, vengono spesso modificati con ammine che, fungendo da co-iniziatori, lavorano in sinergia con un fotoiniziatore di tipo II (ad estrazione di idrogeno) al fine di incorporare un gruppo amminico lungo la catena polimerica e quindi migliorare la reattività. Le ammine vengono introdotte nelle resine sfruttando la reazione di addizione di Michael tra un' ammina primaria o secondaria (in contenuto tra 2-10%) e gli acrilati[35].

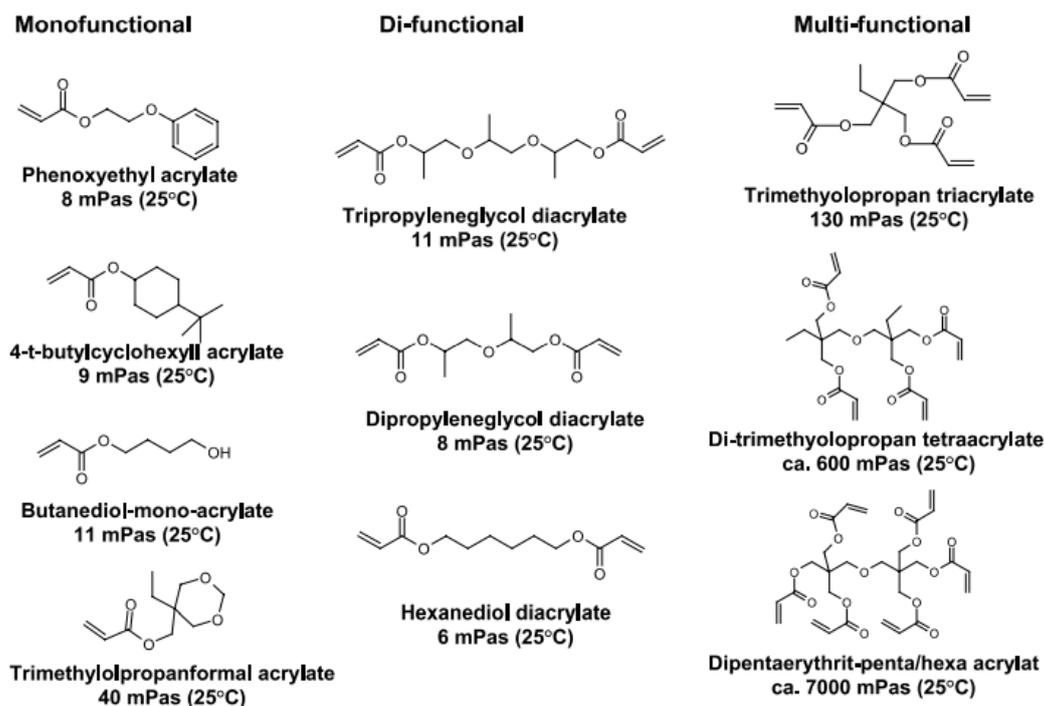
Infine, come vedremo più avanti, di crescente interesse nel campo dei *coatings* fotoreticolati, sono gli oli acrilati. Essi derivano da prodotti naturali come olio di ricino, olio di soia o olio di pesce e la loro flessibilità è dovuta principalmente alla loro struttura alifatica e al loro basso grado di insaturazione acrilica. Gli acidi grassi contenuti negli oli di origine naturale hanno un elevato numero di doppi legami insaturi che possono essere ossidati per reazione con peracidi e perossido di idrogeno. L'acrilazione, invece, viene conseguita similmente a quanto avviene per gli epossiacrilati.

### 1.2.2 I diluenti reattivi

Aggiungere un diluente reattivo alla resina fotoreticolabile ha lo scopo di regolare la viscosità e quindi la processabilità dell'intera formulazione. Diluenti ideali dovrebbero essere liquidi a temperatura ambiente, miscibili con i restanti componenti, e mostrare una bassa volatilità, bassa viscosità, stabilità termica alle temperature di processo, alta fotoreattività, così come buone proprietà termomeccaniche (e.g.  $T_g$ ). In base al contenuto di diluente nella formulazione, le proprietà meccaniche del polimero fotoreticolato possono cambiare significativamente. Alte concentrazioni di diluente possono ridurre la densità di reticolazione del *network* e quindi aumentarne l'omogeneità.[36][37]. Allo stesso tempo, la temperatura di transizione vetrosa del polimero può diminuire a causa di una più bassa densità di reticolazione. Inoltre, le loro proprietà strutturali possono alterare il modo in cui la reticolazione può avvenire e, quindi, il comportamento termomeccanico dell'intero *network* polimerico. Il basso peso molecolare e le alte tensioni di vapore rendono i diluenti reattivi delle sostanze altamente volatili e questa volatilità è spesso causa di forti odori e rischi potenzialmente dannosi per la salute.

La funzione del diluente reattivo viene spesso svolta da acrilati mono o multifunzionali, mentre metacrilati o monomeri non acrilati, come stirene, vinil pirrolidone, divinil eteri e pochi altri vengono impiegati meno frequentemente. Infatti, nonostante monomeri come stirene, N-vinil-pirrolidone ed esteri monofunzionali appartengano alla classe dei migliori diluenti, se ne sta limitando l'uso a causa della loro elevata volatilità, irritabilità cutanea e infiammabilità. Data la loro capacità di ridurre la densità di reticolazione, il che dà come risultato una migliore flessibilità, monomeri monofunzionali dalla minore volatilità, come isobornil acrilato o trimetilolpropanoformal-monoacrilato (TFA), si stanno sempre più sviluppando sul mercato. Per quanto riguarda i monomeri multifunzionali, questi ricoprono una vasta gamma di diluenti reattivi per formulazioni fotoreticolabili, in quanto ottenuti da una reazione di esterificazione dell'acido acrilico con polioli. I più rappresentativi sono tripropilenglicole diacrilato (TPGDA), trimetilolpropano (GPTA) triacrilato (TMPTA), glicerolo propossilato triacrilato ed esandiolo diacrilato (HDDA). Acrilati dalla più alta funzionalità, come pentaeritritolo tetraacrilato (PTA) o dipentaeritritolo esacrilato (DPHA) vengono impiegati in minore quantità perché aumentano drammaticamente la densità di reticolazione, portando rapidamente ad un film duro ma fragile. In figura 1.15 vengono rappresentati i principali diluenti acrilato.

I diluenti reattivi impiegati nei sistemi di polimerizzazione cationica sono per lo più epossidi mono o difunzionali, vinil eteri e allil eteri[38]. I vantaggi dei vinil eteri rispetto agli acrilati consistono nell'elevato potere diluente, che è spesso migliore che per gli acrilati, e nella loro minore tossicità. Gli svantaggi, invece, sono dovuti alle cinetiche di reazione, dato che i vinil eteri non omopolimerizzano per via radicalica, piuttosto prendono parte ad una reazione di polimerizzazione alternata, e quindi il loro contenuto non è mai superiore del 50 mol%[39].



**Figura 1.15** Formula chimica dei principali diluenti acrilato.

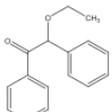
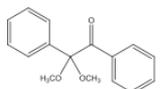
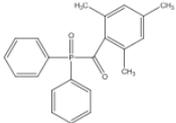
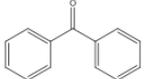
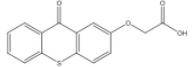
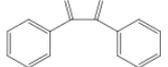
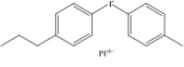
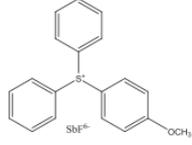
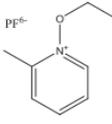
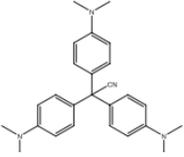
### 1.2.3 Fotoiniziatori, inibitori e stabilizzatori

I fotoiniziatori sono responsabili dell'efficienza della reazione di reticolazione. La grande maggioranza dei fotoiniziatori più utilizzati genera radicali che si addizionano ai doppi legami insaturi, mentre i fotoiniziatori cationici generano, per esposizione alla radiazione UV, un acido di Bronsted o un acido di Lewis che dà inizio alla polimerizzazione cationica degli epossidi o dei vinil eteri. Aldilà dei costituenti essenziali di una formulazione fotoreticolabile, additivi come tensioattivi, agenti antischiuma o livellanti, regolatori di flusso, plasticizzanti, pigmenti, stabilizzatori UV, o *filler* come nanoparticelle, possono essere impiegati a seconda dei requisiti necessari ad una particolare applicazione.

I fotoiniziatori sono molecole che assorbono fotoni per effetto dell'irraggiamento con la luce e formano specie reattive a partire dal loro stato eccitato, dando inizio ad una reazione a catena. Le specie attive possono essere radicali, cationi o anioni. I fotoiniziatori radicalici rappresentano più del 90 % degli iniziatori di uso commerciale, mentre si riscontra una minore disponibilità per i fotoiniziatori cationici, principalmente sali solfonio e iodonio[40][41][42]. Quasi tutti i fotoiniziatori radicalici contengono l'elemento strutturale benzoin (fenil-CO-), un gruppo cromoforo in grado di assorbire la luce. Come già anticipato nella sezione 1.1, le due classi più importanti sono quelle a scissione  $\alpha$  (Norrish di tipo I) e ad estrazione di idrogeno (Norrish di tipo II). I fotoiniziatori del primo tipo generano due radicali, per mezzo di una scissione omolitica del legame  $\sigma$  tra il carbonio carbonilico e il carbonio  $\alpha$ . Oltre che addizionarsi al monomero e dare origine alla propagazione del centro attivo, i due radicali possono eliminare un C=O e produrre un alcano. I fotoiniziatori del secondo tipo, invece, formano un diradicalo per estrazione e trasferimento di un idrogeno  $\gamma$  all'ossigeno carbonilico. Per scissione si può poi avere la formazione di un chetone e di un etilene sostituito.

Esempi di fotoiniziatori radicalici di tipi I sono i benzoin eteri, dialcossiacetofenoni, idrossialchilchetoni, ossidi acilfosfina e amminochetoni. Fotoiniziatori Norrish II sono, ad esempio, benzofenoni, dibenzil chetoni e tioxantoni. Tra i fotoiniziatori cationici, oltre ai già citati sali iodonio e solfonio, hanno minore importanza i sali di diazonio, i complessi organometallici e i sali di ferrocenio[43]. La formula chimica di alcuni fotoiniziatori impiegati nella polimerizzazione radicalica e ionica viene rappresentata in tabella 1.1.

**Tabella 1.1** Tabella dei tipici fotoiniziatori impiegati nei sistemi di polimerizzazione radicalica e ionica[44].

Photopolymerization mechanism	Type	Class	Example	Chemical Structure
Free radical	I	Benzoin ethers	Benzoin ethyl ether	
Free radical	I	Benzil ketals	2, 2-dimethoxy-2-phenylacetophenone	
Free radical	I	2,4,6-trimethylbenzoyl)diphenyl-phosphine oxide	Acyl phosphine oxides	
Free radical	II	Benzophenone derivatives	Benzophenone	
Free radical	II	Thioxanthone derivates	2-((9-oxo-9H-thioxanthen-2-yl)oxy)acetic acid	
Free radical	II	1,2-diketones	Benzil	
Ionic	Cationic	Diaryliodonium salt	(4-Methylphenyl) [4-(2-methylpropyl)phenyl] iodonium hexafluorophosphate	
Ionic	Cationic	Triarylsulfonium salt	Diphenyl(4-methoxyphenyl)sulfonium hexafluoroantimonate	
Ionic	Cationic	Ammonim salt	N-ethoxy-2-methylpyridinium hexafluorophosphate	
Ionic	Anionic	-	Crystal violet leuconitrile (CVCN)	

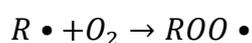
Un fotoiniziatore adatto alla polimerizzazione radicalica dovrebbe mostrare una serie di proprietà, tra cui alto assorbimento alle lunghezze d'onda di esposizione e alto coefficiente di estinzione molare, vita breve dello stato eccitato, stabilità termica, alta resa quantica di formazione delle specie attive (cioè il rapporto tra il numero di specie attive generate per fotoni assorbiti) e alta reattività del radicale con il monomero.

I fotoiniziatori di tipo I sono molto versatili e mostrano un'elevata efficienza rispetto a quelli ad estrazione di idrogeno grazie alla reazione di scissione unimolecolare e, di conseguenza, sono più largamente utilizzati. Tipiche concentrazioni del fotoiniziatore sono nell'intervallo 1-8 %. Tra queste, le concentrazioni più alte sono, a volte, utili per sopperire gli effetti di inibizione dell'ossigeno. Tuttavia, un alto contenuto di fotoiniziatore potrebbe comportare un effetto filtro che ostacolerebbe la penetrazione della luce ai *layer* più profondi, e quindi problemi di *cure depth*.

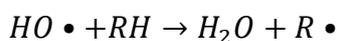
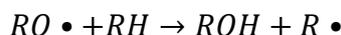
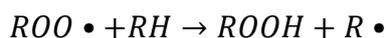
La volontà di stabilizzare i sistemi fotoreticolabili deriva dalla necessità di contrastare reazioni indesiderate che possono avere origine durante la sintesi o in fase di conservazione dei suddetti sistemi[45], e dal voler mantenere integre le proprietà originali del polimero.

Per la maggior parte dei polimeri, si pensa che queste reazioni indesiderate siano causate da un processo di ossidazione che si innesca automaticamente a partire dalla formazione di un radicale R• a causa dell'esposizione alla luce, calore, sforzi di taglio in fase di lavorazione, o per residui del catalizzatore nelle reazioni redox.

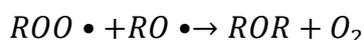
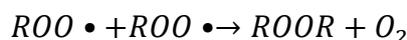
1. Iniziazione:



2. Propagazione:



3. Terminazione:



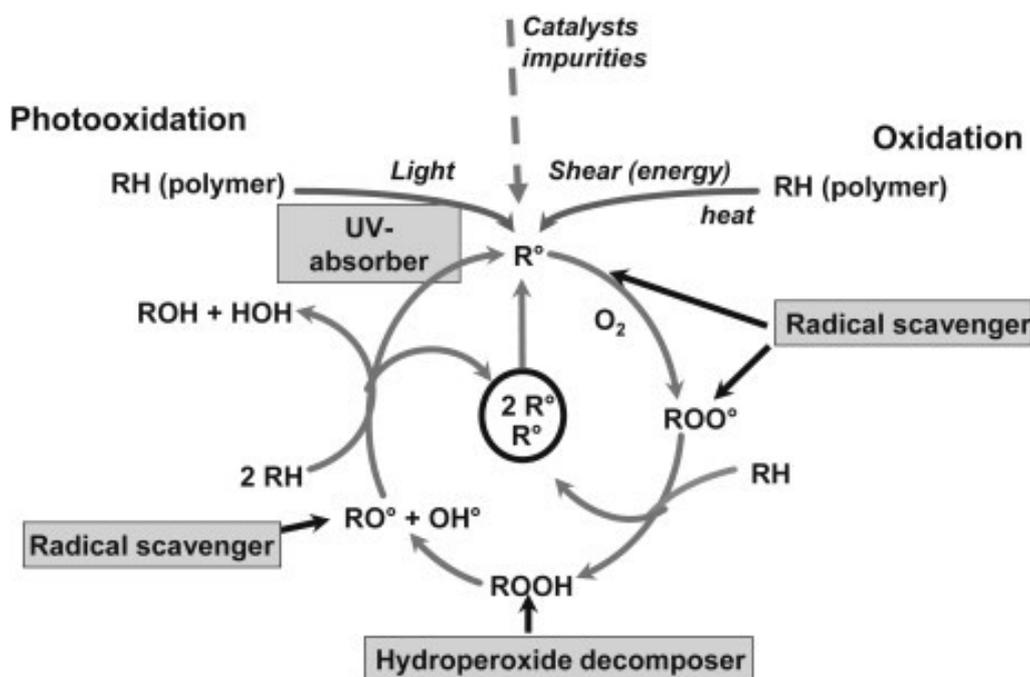
La rottura di un legame, per effetto della radiazione, produce un radicale R• che può reagire con l'ossigeno per generare ROO•, un radicale idroperossile meno reattivo, capace di estrarre un atomo di idrogeno dal polimero e formare infine un idroperossido. A temperatura ambiente, il legame perossidico si può rompere per generare nuovi radicali. Non c'è dubbio che questa serie di reazioni porti alla degradazione del polimero. Si verificano simultaneamente la rottura dei legami intercatena e la reticolazione. Mentre la scissione dei legami porta ad abbassare relativamente il peso molecolare, la fragilità reticolare indotta dalla reticolazione porta al decadimento delle proprietà fisiche del polimero. Sulla base di queste considerazioni, possiamo migliorare la stabilità alla luce di un materiale agendo sulla capacità di schermatura e assorbimento della radiazione, evitando la decomposizione radicalica dell'idroperossido, smorzando lo stato eccitato delle molecole e/o intercettando i radicali liberi. In altre parole,

possiamo aggiungere alla formulazione additivi antiossidanti con funzione di stabilizzazione/inibizione della degradazione ossidativa.

Gli additivi antiossidanti devono essere stabili nelle condizioni in cui devono esplicare la loro azione protettiva, essere compatibili con il polimero e scarsamente volatili per evitare fenomeni di migrazione verso la superficie. Essi sono in grado di ritardare o inibire la degradazione ossidativa del materiale di una certa quantità. Tra questi, gli additivi in grado di schermare o assorbire la radiazione UV sono i pigmenti e gli *UV adsorbers*. Prodotti che agiscono come filtri della radiazione UV sono, ad esempio, i derivati di 2-idrossi benzofenone. I *quenchers* sono, invece, gli smorzatori dello stato eccitato, in grado di dissipare l'energia che gli viene trasferita direttamente dagli stati eccitati della molecola del polimero. Sono *quenchers* complessi del nichel come tiofenati o ditiocarbammati.

Gli *scavengers* sono in grado di catturare i radicali liberi e quindi interrompere la propagazione della catena cinetica. Questi si distinguono in fenoli impediti e ammine aromatiche secondarie. In particolare, le ammine stericamente impedito o HALS, nella loro forma ossidata, possono intercettare un radicale libero per generare prodotti inattivi. In più, il prodotto inattivo è capace di neutralizzare il radicale idroperossile e portarsi nuovamente allo stato originario per cui era in grado di intercettare i radicali liberi.

Infine, fosfiti, fosfoniti o solfuri organici possono svolgere il ruolo di decompositori degli idroperossidi impedendone la decomposizione radicalica perché in grado di ridurre gli idroperossidi ad alcoli per via ionica, prevenendo così la ramificazione del ciclo di ossidazione[46](figura 1.16).



**Figura 1.16** Possibilità di stabilizzazione/inibizione del ciclo auto-ossidativo delle poliolefine[47].

#### 1.2.4 Formulazioni composite a matrice polimerica

Come già discusso in precedenza, la polimerizzazione UV, grazie ai suoi vantaggi rispetto alla polimerizzazione termica, viene tipicamente impiegata per la reticolazione di film polimerici relativamente sottili in applicazioni che richiedono la rapida essiccazione di smalti, vernici, inchiostri da stampa e adesivi, così come la produzione di lastre fotopolimeriche da stampa, microcircuiti e dischi ottici[48]. Riguardo l'uso della tecnologia UV nella fabbricazione di materiali compositi, questo è limitato ai processi in stampo aperto e alla produzione di laminati relativamente sottili. Affinché la polimerizzazione proceda attraverso l'intero spessore del laminato, il composito deve essere trasparente alla radiazione incidente. Le proprietà ottiche del sistema cambiano nel corso della polimerizzazione. In generale, la trasmissione della radiazione aumenta con il grado di cura. Le specie reattive vengono principalmente generate nei *layer* più alti, dove la polimerizzazione ha inizio. Il forte assorbimento da parte del fotoiniziatore porta ad una rapida discesa del profilo di reticolazione attraverso il materiale che sta polimerizzando. Non appena il fotoiniziatore negli strati più alti viene consumato per effetto dell'esposizione per formare fotoprodotto trasparente, la radiazione incidente sarà capace di penetrare più a fondo nel materiale. Allora, il fronte di polimerizzazione si muove progressivamente attraverso lo spessore del materiale[49]. Specialmente per i sistemi di polimerizzazione radicalica, possono sorgere dei problemi se le fibre di rinforzo, oppure *filler* o pigmenti presenti nella resina interferiscono con la radiazione.

Per componenti in composito di forma complessa e spessore del laminato variabile, ottimizzare il processo in termini di intensità della radiazione, formulazione, etc. può rivelare non poche difficoltà[50]. L'effetto negativo di una prolungata esposizione sulle proprietà del laminato è ancora oggi oggetto di studio[51][52].

Crivello[53] ha dato una stima dell'ordine di grandezza dell'energia della radiazione incidente sulla superficie del laminato richiesta per raggiungere una condizione di reticolazione completa. Un pannello in composito di cinque strati costituiti da una struttura in fibre di vetro ricoperta da una resina epossidica dallo spessore totale di circa 0,8 mm, ottenuta da un processo di formatura *wet lay-up*, è stato completamente reticolato con una esposizione di  $7,5 \text{ J/cm}^2$ . Il tempo necessario per raggiungere il valore di esposizione richiesto dipende dall'irradianza, che è data dalla potenza in uscita della sorgente della radiazione e da fattori geometrici come la distanza dalla sorgente e l'angolo solido in cui la radiazione viene emessa.

Per la maggior parte delle applicazioni dei materiali compositi, la rigidità o la resistenza a trazione sono le proprietà di maggiore interesse. Le proprietà meccaniche sono determinate dalle proprietà del materiale di rinforzo e dalla matrice. Ci si aspetta che le proprietà delle fibre di rinforzo non vengano influenzate dal processo di reticolazione. Le proprietà della matrice dipendono dalla struttura chimica del polimero, che deriva dai monomeri o oligomeri costituenti e dalla densità di reticolazione del *network* polimerico. Quest'ultimo dipende, a sua volta, dalle condizioni in cui è avvenuta la cura. Il processo di reticolazione influenza anche la  $T_g$  della matrice, che stabilisce l'intervallo delle temperature di lavoro del composito.

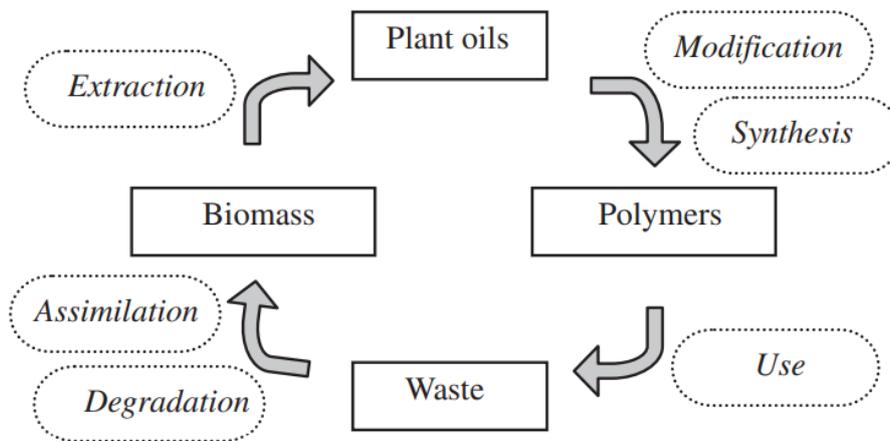
Comparando le proprietà dei laminati reticolati per via UV piuttosto che per via termica, i risultati presentati in letteratura[54][55] appaiono inconcludenti rispetto alle proprietà meccaniche e al grado di reticolazione raggiunto. Questo si può spiegare dall'effetto che diverse composizioni del sistema e differenti condizioni di cura possono avere sulle proprietà dei laminati. Tuttavia, i risultati hanno dimostrato che le proprietà dei laminati UV sono dello stesso ordine di grandezza di quelle reticolate termicamente e che, in generale, l'effetto del processo di reticolazione sulle proprietà dominanti del materiale di rinforzo (e.g. resistenza a

trazione) è certamente meno influente che sulle proprietà dominanti della matrice (e.g. resistenza agli sforzi di taglio).

### 1.3 I fotopolimeri di origine naturale: biodegradabilità e riciclabilità

Resine termoindurenti dalle alte performance, come le resine vinilestere[56][57], poliestere insature[58] ed epossidiche[59], per nominarne alcune, vengono largamente impiegate come matrici per compositi rinforzati per mezzo di fibre, per via delle loro eccezionali proprietà termomeccaniche, semplice processabilità, basso peso, e costi relativamente contenuti. Tuttavia, queste resine non sono biodegradabili, difficili da riciclare e derivano da fonti fossili non rinnovabili. A tal proposito, guidati dal continuo esaurimento delle fonti energetiche di origine fossile e da stringenti normative di governo, la *green chemistry* e la *green engineering* possono essere combinate per sviluppare nuovi materiali polimerici sostenibili.

Gli oli naturali rappresentano una tra le fonti rinnovabili più abbondanti in natura. Si ottengono da piante come girasoli, piante del cotone e semi di lino. Questi oli sono costituiti essenzialmente da trigliceridi. I polimeri che derivano dai trigliceridi degli oli vengono preparati sfruttando diversi metodi di polimerizzazione, incluse reazioni di condensazione, radicaliche e cationiche. I bio-polimeri che si ottengono da questi oli hanno molti vantaggi rispetto ai polimeri di derivazione fossile, tra cui la biodegradabilità e il costo inferiore. Il ciclo di vita dei polimeri a base di trigliceridi è mostrato in figura 1.17.

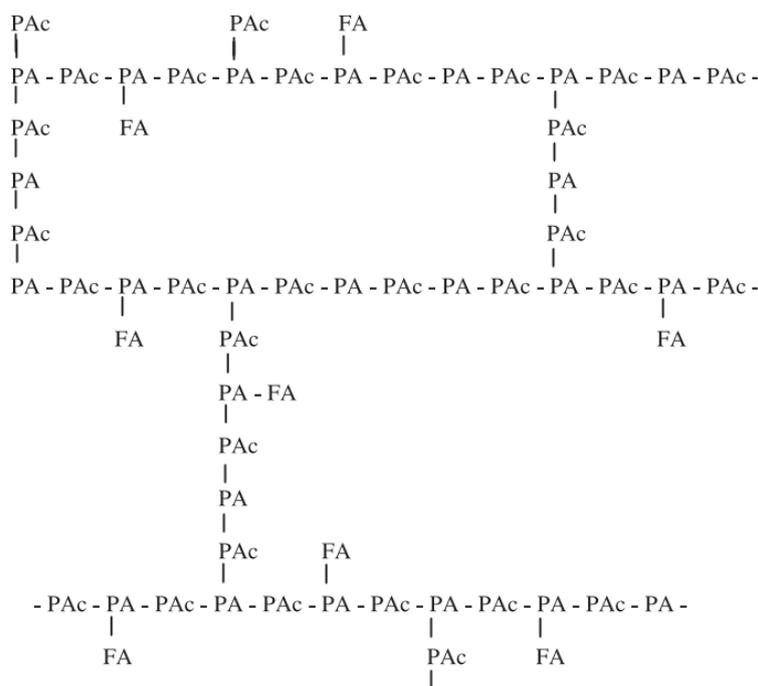


**Figura 1.17** Ciclo di vita dei polimeri a base di oli di origine naturale[60].

In base alla loro applicazione, i polimeri dovrebbero esibire alcune proprietà specifiche come stabilità termica, flessibilità, resistenza agli agenti chimici, biocompatibilità, biodegradabilità, adesione a sostanze metalliche, permeabilità ai gas, conducibilità elettrica e scarsa infiammabilità. Queste proprietà discendono direttamente dalla struttura del monomero impiegato nella preparazione del polimero. La parola “olio” viene usata per indicare i trigliceridi che sono liquidi alle temperature ordinarie. Essi sono insolubili in acqua e prodotti naturalmente dalle piante, ma che si possono ottenere anche artificialmente dalla reazione del glicerolo con acidi grassi. Gli acidi grassi contribuiscono per il 94-96 % al peso totale di una molecola di trigliceride. Tra i più comuni acidi grassi in natura (tabella 1.2), alcuni di questi sono saturi mentre altri sono insaturi. Inoltre, alcuni acidi grassi hanno una struttura differente, con le catene che hanno gruppi idrossilici, epossidici, carbonilici o tripli legami. Per via delle

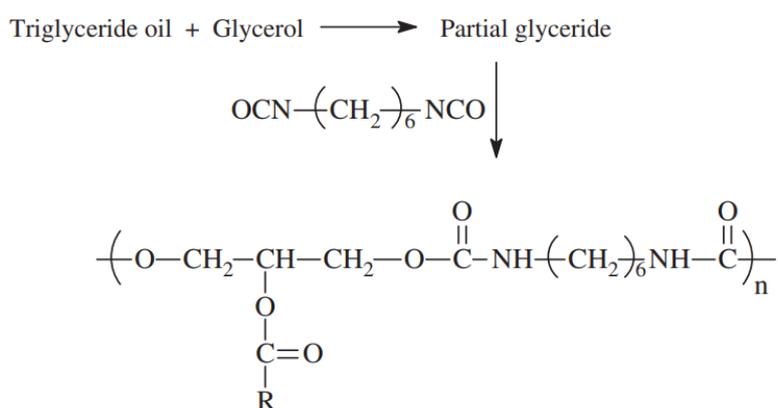


I poliesteri possono essere sintetizzati per policondensazione di idrossiacidi o di un diacido e un diolo oppure per polimerizzazione ad apertura di anello dei lattoni. Negli ultimi anni, la sintesi e l'uso di polimeri biodegradabili di questo tipo è stato oggetto di studio in applicazioni medico-scientifiche[65]. Le resine alchidiche sono le più comuni e vengono preparate per esterificazione degli alcoli polioidrossilici con acidi polibasici e acidi grassi (figura 1.19). Queste resine sono economiche, facili da applicare e sono tra quelle a più alto contenuto biodegradabile.



**Figura 1.19** Struttura chimica di una resina alchidica (PA:polialcol, PAC:poliacido, FA:acido grasso)[60].

Per ottenere poliuretani a base di oli vegetali, i diisocianati reagiscono con oli contenenti gruppi idrossilici, come olio di ricino, o con gliceridi parziali derivati da olio e glicerolo (figura 1.20).



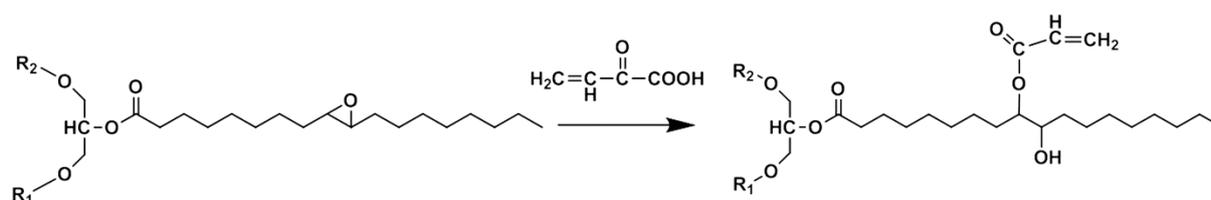
**Figura 1.20** Preparazione di un poliuretano da gliceridi parziali usando esametilene diisocianato (HDMI)[60].

Le poliammidi sono ottenute, invece, tramite polimerizzazione di una diammina e acidi carbossilici o amminoacidi[66]. Il nylon-11 rappresenta, ad esempio, una poliammide di origine vegetale sintetizzata a partire dall'olio di ricino[67]. Questa poliammide viene prodotta per pirolisi dell'olio di ricino per ottenere acido 11-amminoundecanoico, seguita da policondensazione.

Acidi grassi mono e di-insaturi e i loro esteri possono essere convertiti in derivati epossidici (ossirano) per ossidazione chimica. La reazione avviene sui doppi legami della catena degli acidi grassi. Oli epossidati possono essere usati per ottenere diversi tipi di polimeri sfruttando la reazione di un idrogeno attivo contenuto, ad esempio, in un alcol, in una ammina o nell'acido carbossilico. Tipicamente, in un primo momento viene preparato un prodotto intermedio che ha gruppi idrossilici, dopodiché quest'ultimo viene sottoposto a condensazione per ottenere il polimero desiderato (poliuretano, poliesteri, etc.). Un poliuretano a base di olio di lino può essere sintetizzato tramite la reazione tra l'olio idrossilato e diisocianato.

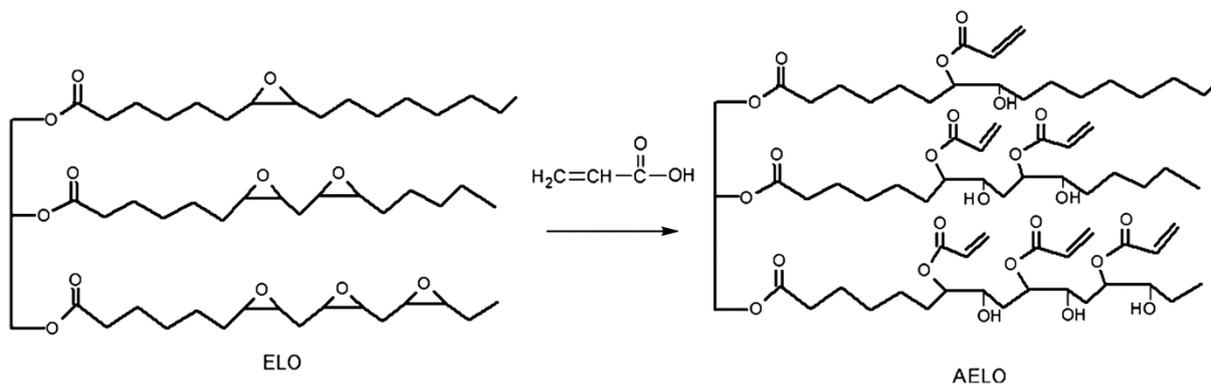
Per quanto riguarda i sistemi di polimerizzazione UV di origine naturale, le resine da impiegare necessitano di monomeri e oligomeri fotoreticolabili, che possano polimerizzare in presenza di fotoiniziatori. Le resine commerciali di origine fossile contengono tipicamente metacrilati, epossidi e tioleni. Le resine acrilato polimerizzano per via radicalica e sono spesso a base di bisfenolo A diglicidil etero (DGEBA) o acrilati uretanici. Per ridurre la viscosità, diluenti reattivi come trimetilolpropano triacrilato (TTA) e diacrilato di dipropilene glicole (DPGA) possono essere aggiunti.

Alcune strategie di sintesi possono essere adoperate per impartire le funzionalità desiderate in oligomeri di origine naturale. Queste includono l'epossidazione di porzioni insature e la conversione di gruppi epossidici (figura 1.21), carbossilici e idrossilici nei metacrilati per reazione con un acido metacrilico, glicidil metacrilato e anidride metacrilica, rispettivamente. Il doppio legame C=C negli acidi grassi viene chimicamente modificato con epossidi[68], acrilati[69] o metacrilati[70] che consentono la formazione di un *network* polimerico termoindurente.



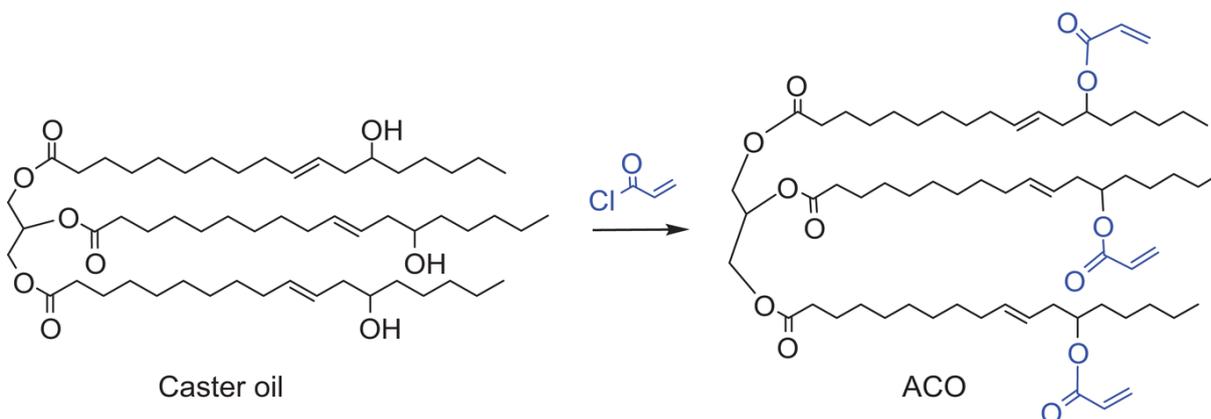
**Figura 1.21** Processo per la sintesi di un olio acrilato da un olio epossidato[71].

È stato possibile anche sintetizzare un olio di semi di lino epossiacrilato (AELO), a partire da olio di lino epossidato, attraverso una polimerizzazione ad apertura di anello del gruppo ossirano ad opera dell'acido acrilico (figura 1.22)[72].



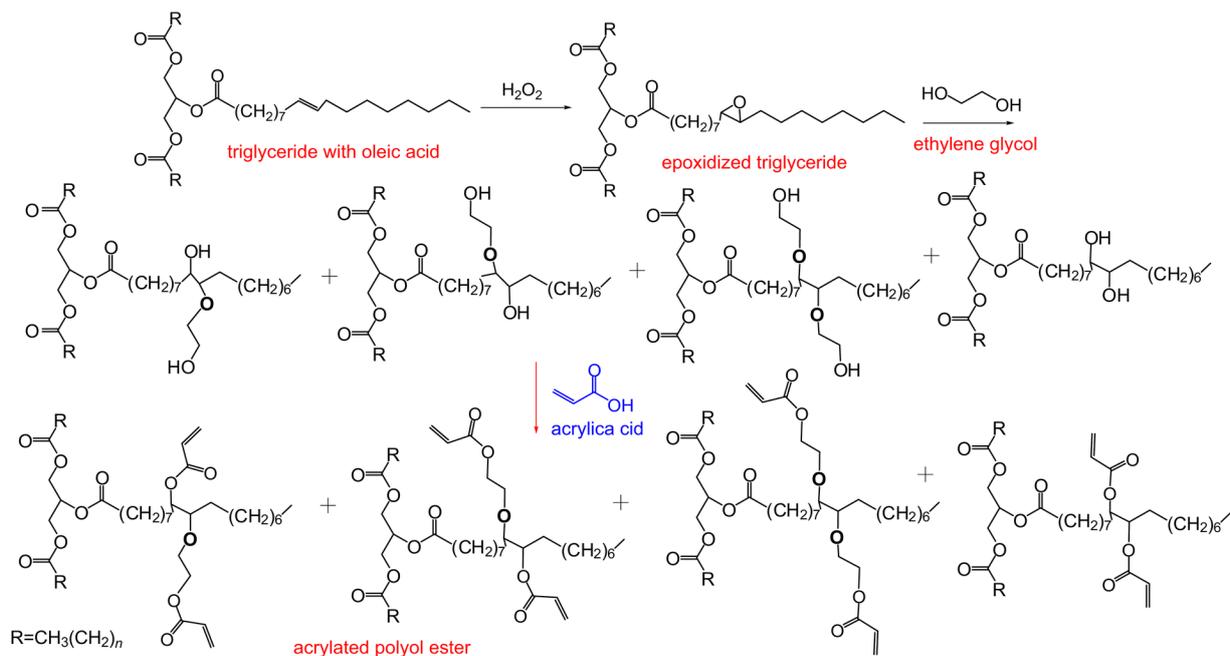
**Figura 1.22** Sintesi di AELO.

L'esterificazione diretta di oli idrossilati usando acido acrilico o cloruro di acrilile rappresenta un ulteriore metodo per preparare efficacemente oli vegetali acrilati. La reazione ha inizio a basse temperature e questo permette di minimizzare la possibilità di reazioni secondarie come la omopolimerizzazione dei monomeri acrilato. I gruppi idrossilici naturalmente presenti nell'olio di ricino vengono solitamente convertiti in frazioni acriliche per reazione dell'olio di ricino con il cloruro di acrilile (figura 1.23).



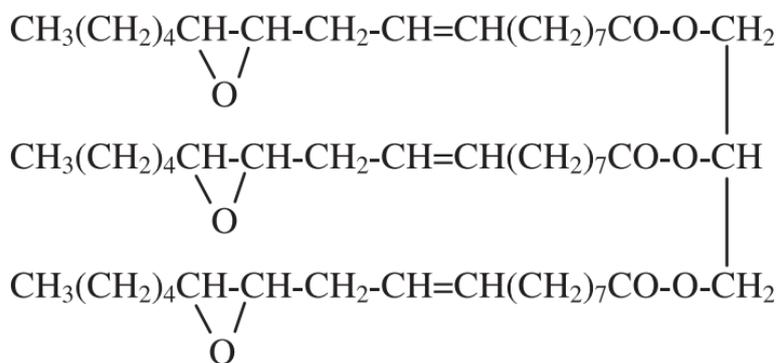
**Figura 1.23** Sintesi di olio di ricino acrilato[72].

Oli vegetali epossidati possono reagire con alcoli poliidrici per sintetizzare polioli di origine naturale. Un prepolimero estere poliolo acrilato, ottenuto per esterificazione tra un poliolo e acido acrilico, è stato utilizzato come oligomero di base per una formulazione fotoreticolabile[73](figura 1.24).



**Figura 1.24** Sintesi di un prepolimero estere poliolo acrilato.

Nell'olio di vernonia sono naturalmente presenti acidi epossidici (figura 1.25). Una resina UV è stata sintetizzata per transesterificazione degli acidi grassi della vernonia con un polietere idrossilico funzionale iper-ramificato[74]. La resina è stata polimerizzata per via cationica in presenza di metilestere di acido vernolico come diluente.



**Figura 1.25** Struttura chimica dell'olio di semi di vernonia[60].

Quelle riportate sono solo alcune delle strategie di sintesi di polimeri derivati da oli vegetali. La scelta di quale strategia adottare è correlata alla struttura chimica degli oli. Per via della loro natura, i trigliceridi possono essere impiegati in applicazioni dove la bio-compatibilità e la biodegradabilità giocano un ruolo fondamentale. Ci si aspetta, allora, che gli oli vegetali possano aprire la strada alla possibilità di sintetizzare polimeri in modo sostenibile, facilitando quindi l'inesorabile passaggio verso un'economia di tipo circolare.

## 2. Parte sperimentale

Il mercato globale dei materiali per la stampa 3D è cresciuto esponenzialmente nell'ultimo decennio e, oggigiorno, i fotopolimeri rivendicano quasi la metà delle vendite in tutto il mondo. La mancanza di resine applicabili in una tecnologia di stampa 3D per produrre in modo sostenibile oggetti biocompatibili rende le formulazioni a base di fonti naturali, come oli vegetali, acidi grassi e acidi lattici, dei validi candidati. L'obiettivo di questo studio sarà quello di produrre una resina fotoreticolabile a partire da una formulazione eco-compatibile che possa sostituire le resine convenzionali derivate dal petrolio e tipicamente impiegate nelle tecniche di *additive manufacturing*, in particolare in quelle di *vat polymerization*, cioè basate sulla chimica dei fotopolimeri.

Questo studio ha inizio con la progettazione di una resina acrilica fotopolimerizzabile senza solvente ad alto contenuto di carbonio costituita da materiali facilmente reperibili in natura. L'uso della radiazione UV per indurre la reticolazione è un modo molto rapido per convertire questo tipo di materiali da liquidi a solidi con buone proprietà per applicazioni come *coatings*, vernici, smalti e inchiostri. I polimeri a base naturale rappresentano, dunque, una valida alternativa ai comuni polimeri di derivazione fossile per processi ad alta efficienza, basso consumo di energia e basse emissioni di VOC, in risposta alla stringente richiesta di riduzione dell'impatto ambientale da parte delle regolamentazioni di governo. I campioni protagonisti di questo studio sono stati ottenuti da una formulazione a base di un olio vegetale, olio di soia. L'olio di soia SBO è costituito principalmente da trigliceridi. Esso contiene cinque acidi grassi: acido palmitico (10%), acido stearico (4%), acido oleico (18%), acido linoleico (55%) e acido linolenico (13%). I doppi legami C=C insaturi in questi acidi grassi non sono sufficientemente reattivi per essere polimerizzati direttamente[75][76]. Materiali direttamente ottenuti dalla polimerizzazione dell'olio di soia SBO hanno scarse proprietà in qualità di *coatings* per via della scarsa reattività dei doppi legami e della scarsa flessibilità di una struttura tipica dei trigliceridi. Inoltre, una serie di gruppi funzionali polimerizzabili, come gruppi epossidici, metacrilati e acrilati possono essere incorporati per convertire l'olio di soia in una resina termoindurente. L'olio di soia epossiacrilato (AESO), per esempio, è ottenuto per epossidazione dell'olio di soia, seguita da acrilazione (figura 2.1).

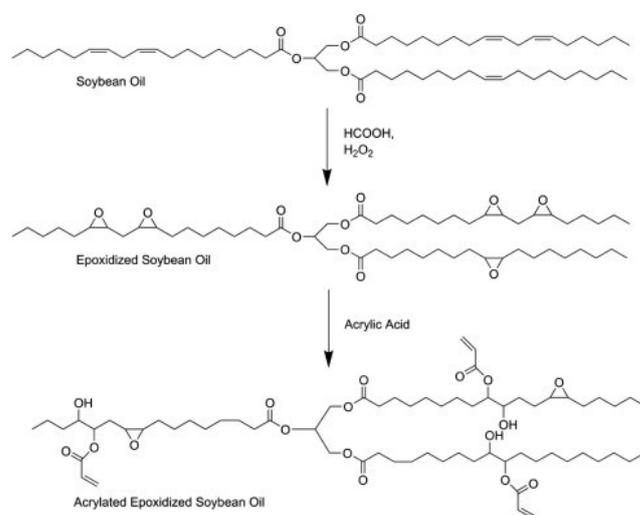
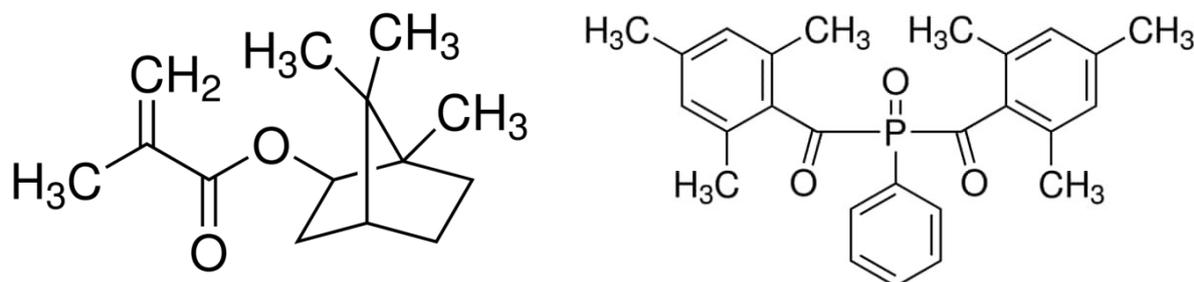


Figura 2.1 Sintesi di AESO [77].

Tuttavia, il coating polimerizzato a base di solo AESO non ha ancora le proprietà di rigidità e resistenza richiesta per applicazioni di interesse industriale, se paragonate a quelle della controparte petrolchimica. Al fine di migliorare le performance dei *coatings* a base di AESO, agenti di reticolazione caratterizzati da una rigida struttura molecolare devono essere incorporati all'AESO. Ci si aspetta, allora, che oligomeri o monomeri acrilici possano produrre film UV-polimerizzati con una migliore densità di reticolazione tramite l'ottenimento, per reazione fotoindotta, di biopolimeri ibridi. A tal proposito, la resina AESO è stata additivata con un monomero acrilato IBOMA (isobornil metacrilato) che funge da diluente reattivo per migliorare reattività, processabilità e ridurre la viscosità del sistema fotoreattivo.

## 2.1 Preparazione della formulazione da fotoreticolare

Si sono messe sotto esame sei diverse formulazioni caratterizzate da un rapporto in peso AESO:IBOMA di 100:0 (A), 90:10 (B), 80:20 (C), 70:30 (D), 60:40 (E) e 50:50 (F). Ciascuna formulazione AESO/IBOMA è stata riscaldata a 70°C e sottoposta a miscelazione per azione di un agitatore magnetico (900 rpm) per 3h sia prima che dopo l'aggiunta del fotoiniziatore radicalico (*IRGACURE®819*, ossido bisacilfosfina-BAPO). Il contenuto di fotoiniziatore è stato mantenuto eguale per ogni formulazione, cioè pari a 1 wt%. In Figura 2.2 sono riportate le formule chimiche di IBOMA e del fotoiniziatore impiegato in queste formulazioni.



**Figura 2.2** Struttura molecolare di isobornil metacrilato IBOMA(sinistra) e del fotoiniziatore ossido bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina BAPO(destra).

A tre delle suddette formulazioni (C, D, F) sono stati aggiunti nanotubi di carbonio (CNTs, *NANOCYL NC7000*) in concentrazione crescente (0,2wt%, 0,4 wt%, 0,6 wt%) per conferire agli oggetti stampati in 3D un comportamento conduttivo e migliorate proprietà meccaniche. Il raggiungimento di un buon grado di dispersione dei CNTs è stato possibile sonicando le formulazioni ancora liquide in un bagno di acqua distillata per 1,5 h e miscelando sotto azione magnetica (900 rpm) per 12 h.

## 2.2 Caratterizzazioni

Prima caratterizzazione, tramite analisi spettroscopica FT-IR, per determinare la conversione dei doppi legami insaturi nella reazione di reticolazione, lo studio si è poi esteso alla caratterizzazione della formulazione in fase liquida attraverso l'analisi delle proprietà reologiche e delle cinetiche di fotoreticolazione. Le proprietà termo-meccaniche dei film di

prova sono state studiate, infine, tramite analisi termica dinamo-meccanica DMTA. Tutti i test effettuati sono riportati in tabella 2.1.

**Tabella 2.1** Tabella di riepilogo della caratterizzazione tal quale.

NOME	COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	CARATTERIZZAZIONE
A	100:0	Test in fase liquida: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Spettroscopia FT-IR</li> <li>• Reologia</li> <li>• Fotoreologia</li> </ul> Test in fase solida: <ul style="list-style-type: none"> <li>• DMTA</li> </ul>
B	90:10	
C	80:20	
D	70:30	
E	60:40	
F	50:50	

Tutti i test di caratterizzazione già eseguiti per le formulazioni tal quali sono stati ripetuti anche per quelle composite in modo da stabilire quale fosse l'effetto del *filler* sulle proprietà investigate. In ulteriore analisi, tramite l'acquisizione delle micrografie al FESEM, è stata valutata la possibilità di costruire un *network* percolativo delle nanocariche in base alla loro distribuzione all'interno della matrice polimerica. La misura della conducibilità elettrica di ciascun campione è stata poi utile a definire la soglia di percolazione. In figura 2.2 sono riportati test effettuati dopo l'aggiunta dei CNTs.

**Tabella 2.2** Tabella di riepilogo della caratterizzazione delle formulazioni con CNTs.

COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	CNTs (wt%)	CARATTERIZZAZIONE
80:20	C_1	0,2	Test in fase liquida: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Spettroscopia FT-IR</li> <li>• Reologia</li> <li>• Fotoreologia</li> </ul> Test in fase solida: <ul style="list-style-type: none"> <li>• DMTA</li> <li>• FESEM</li> <li>• Conducibilità elettrica</li> </ul>
	C_2	0,4	
	C_3	0,6	
70:30	D_1	0,2	
	D_2	0,4	
	D_3	0,6	
50:50	F_1	0,2	
	F_2	0,4	
	F_3	0,6	

Al termine della caratterizzazione e sulla base dei risultati ottenuti, si è stabilito quale delle formulazioni in nanocomposito sarebbe stata più idonea ad una possibile applicazione di stampa 3D- DLP.

### 2.2.1 FT-IR

I metodi spettroscopici utilizzati per caratterizzare i materiali allo stato “raw” si basano sull’interazione di una radiazione elettromagnetica con le molecole, registrando cambiamenti dei parametri di risposta (e.g. estinzione, trasmissione, assorbimento) alla frequenza o lunghezza d’onda corrispondente. La spettroscopia infrarossa sfrutta l’eccitazione delle vibrazioni molecolari, ad opera della radiazione IR, nell’intervallo delle lunghezze d’onda da 2,5 a 15  $\mu\text{m}$ , più comunemente espresse come numeri d’onda (proporzionali alla frequenza) nell’intervallo da 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . In questa regione spettrale i dipoli molecolari vengono eccitati e gruppi specifici di atomi assorbono a determinate lunghezze d’onda. Il doppio legame carbonio-carbonio, per esempio, mostra delle distinte bande di assorbimento tra 1655 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Questo permette di caratterizzare materiali dai doppi legami insaturi in base a come si è modificato il picco di assorbimento dopo l’esposizione alla luce UV. Sono stati preparati i film fotoreattivi in fase liquida (spessi circa 12  $\mu\text{m}$ ) per ciascuna delle sei diverse formulazioni. Dopo la registrazione del primo spettro di assorbimento (*pre-curing*), questi ultimi sono stati esposti alla luce UV per 60 s ad una distanza di 10 cm dalla sorgente luminosa, equivalente ad una energia di irraggiamento di 130,941  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (*DYMAX® ECE 5000 UV LAMP*) a  $T=25^\circ\text{C}$  in atmosfera di  $\text{N}_2$ .

L’analisi è stata condotta tramite lo spettrometro *Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR*, che lavora con il software di gestione *Omnics™ Spectra*.

Ciascun film è stato depositato su un supporto di carburo di silicio, il cui spettro di riferimento (*background*) è stato memorizzato separatamente e sottratto numericamente dallo spettro del campione; quest’ultimo è stato poi allocato nell’apposito portacampione per modalità in trasmissione all’interno della cella. L’acquisizione dello spettro è stata condotta attraverso 32 scansioni nell’intervallo spettrale del medio IR.

Le medesime condizioni di processo sono state mantenute anche nella preparazione dei film in nanocomposito in modo da osservare quale sarebbe stato l’effetto della presenza delle nanocariche in formulazione sulla velocità, sul meccanismo di reazione e sulla profondità di cura, parametri da cui dipende il grado di conversione dei doppi legami carbonio.

### 2.2.2 Reologia e fotoreologia

Il comportamento reologico delle formulazioni sotto esame è stato studiato impiegando un reometro a deformazione controllata con geometria a piatti paralleli (*Anton Paar MCR302*). Le misure sono state condotte in aria a  $25^\circ\text{C}$  con piatti di diametro 25 mm e gap di 1 mm. Le curve di viscosità sono state acquisite in un range di velocità di deformazione 0,1-1000  $\text{s}^{-1}$ .

Le curve dei moduli  $G'$  e  $G''$ , invece, sono state acquisite nella regione di viscoelasticità lineare (*strain sweep* con frequenza di 1 Hz in un intervallo delle deformazioni di ampiezza pari all’1%) per valutare la variazione delle proprietà viscoelastiche in funzione del tempo di cura. Il gap tra i due piatti è stato ridotto a 0,15 mm e la lampada UV a fibra ottica abbinata al viscosimetro (*Hamamatsu LC8* con filtro di *cut-off* a 400 nm e potenza di irraggiamento di 15  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) è stata accesa a 60 s dall’inizio di ciascuna prova, tempo di inizio della reazione di reticolazione, che procede per gelificazione e a seguire vetrificazione. L’intersezione delle due curve denota la transizione da un comportamento prevalentemente viscoso ad uno prevalentemente elastico. Dal tempo di inizio della reazione si assiste ad una lenta crescita dei due moduli fino al punto di *cross-over*, per cui la crescita si fa più rapida. Inizialmente, allo stato liquido, più energia viene dissipata che immagazzinata ( $G'' > G'$ ). Allo stato solido, non

appena la reazione si è conclusa, le proprietà elastiche dominano su quelle viscoso e più energia viene immagazzinata che dissipata ( $G' > G''$ ). L'istante in cui  $G' = G''$  corrisponde al punto in cui la prima frazione insolubile si è formata, il punto critico di gelificazione.

Sulla base di queste considerazioni, esaminando nelle medesime condizioni di prova ciascun campione, dalle formulazioni prive di *filler* a quelle in nanocomposito, si è valutato quale fosse l'effetto delle nanocariche disperse nella matrice polimerica sulla viscosità e sulla cinetica di reazione. Ci si potrebbe aspettare che la presenza di una fase rigida dispersa aumenti la viscosità della matrice e che questo aumento diventi maggiore al crescere della concentrazione della carica. Inoltre, una maggiore concentrazione di carica potrebbe portare ad un ritardo nel raggiungimento del punto critico di gelazione e ad una minore densità di reticolazione. Il *filler*, infatti, interponendosi tra le macromolecole, rappresenta un impedimento alla formazione di legami intercatena che ha luogo durante la fase di vetrificazione.

### 2.2.3 DMTA

I campioni da sottoporre alla prova dinamo-meccanica sono stati preparati grazie ad uno stampo in silicone delle dimensioni 13x7x0,5 mm. La reazione di cura è avvenuta a  $T=25^{\circ}\text{C}$  in atmosfera di  $\text{N}_2$  sottoponendo ciascun campione a un ciclo di irraggiamento UV di 60 s, disponendoli ad una distanza di 10 cm dalla sorgente della radiazione (*DYMAX® ECE 5000 UV LAMP*,  $E=130,941 \text{ mW/cm}^2$ ). Solo i campioni in nanocomposito, diversamente dai precedenti, sono stati sottoposti a due cicli di cura da 60 s per sopperire all'insufficiente *cure depth*.

Le prove dinamo-meccaniche sono state condotte in *tension mode* per mezzo dello strumento *Mettler Toledo-TTDM*, applicando un precarico sul campione di 1 mN e una frequenza della sollecitazione di 1 HZ. La temperatura  $T$  è stata fatta variare da  $-60^{\circ}\text{C}$  a  $180^{\circ}\text{C}$ , mantenendo costante la velocità di riscaldamento ( $2^{\circ}\text{C/min}$ ).

In risposta alla deformazione sinusoidale applicata, lo sforzo risultante sarà anch'esso sinusoidale, con la stessa frequenza ma sfasato di un angolo  $\delta$  compreso tra  $0^{\circ}$  (risposta completamente elastica) e  $90^{\circ}$  (risposta completamente viscosa). Le due componenti dello sforzo sono funzione del modulo conservativo  $G'$ , in fase con la deformazione applicata, e dissipativo  $G''$ , sfasato di  $90^{\circ}$ . Il fattore di smorzamento, che esprime la capacità del materiale di dissipare energia sotto forma di calore, piuttosto che immagazzinarla per recuperare la deformazione, è espresso come  $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$ . Il picco di  $\tan \delta$  è il risultato dell'effetto di risonanza che si verifica tra la frequenza della sollecitazione applicata e la frequenza tipica dei moti cooperativi responsabili della transizione da solido vetroso a gommoso. Il picco del  $\tan \delta$  si manifesta allora alla  $T$  di transizione vetroso e si sposta a  $T$  maggiori all'aumentare della frequenza o operando con una maggiore velocità di riscaldamento. Tra i fattori che influenzano la  $T_g$  vanno considerati anche la natura chimica delle catene, l'intensità delle forze intermolecolari, la densità di reticolazione e l'aggiunta di cariche.

### 2.2.4 Conducibilità elettrica

Un modo per aumentare la conducibilità elettrica dei nanocompositi è impiegando dei *filler* conduttivi come grafene, nanotubi di carbonio e carbon black. I compositi che ne derivano possono essere impiegati in applicazioni dove i metalli rappresentano solitamente la prima

scelta. I vantaggi nell'usare questi materiali consistono in leggerezza, resistenza alla corrosione e capacità di essere prontamente adattati ad ogni tipo di applicazione. Una difficoltà che si riscontra nel fabbricare i suddetti compositi riguarda il corretto raggiungimento di un buon grado di dispersione del *filler*, indipendentemente dalla forma della carica e dal suo *aspect ratio*. Senza una corretta dispersione, gli aggregati tendono ad agire come difetti che limitano le performance elettriche. Generalmente, con l'aumento graduale del contenuto di CNTs in un polimero isolante, ad una determinata frazione in volume, la conducibilità elettrica del composito aumenterebbe significativamente. Questo è il processo di percolazione e la frazione in volume di CNTs per cui la conducibilità elettrica aumenta considerevolmente è la soglia di percolazione. Dopo aver superato la soglia di percolazione, la conducibilità elettrica aumenterà lentamente sino a raggiungere un valore costante. Incorporare i CNTs nella matrice polimerica permette di ottenere alte conducibilità ma bassi valori della soglia di percolazione, oltre che un' eccellente finitura superficiale e buone proprietà meccaniche. Grazie alla loro elevata area superficiale, ci si aspetta che i CNTs riescano, meglio di ogni altra carica, a migliorare le proprietà elettriche di un materiale composito anche per bassi valori di concentrazione. La soglia di percolazione dipende essa stessa dal rapporto di forma del *filler* e dal suo grado di dispersione all'interno della matrice polimerica.

La conducibilità elettrica di *bulk* dei campioni è stata misurata con un picoamperometro/generatore di tensione *Keithley 487*. La caratteristica corrente-tensione è stata ottenuta in modalità corrente continua DC con una tensione applicata variabile tra -10 V a 10 V, a temperatura ambiente. Su entrambi i lati di ogni campione sono stati depositati due elettrodi in Au di diametro pari a 5 mm tramite *magnetron sputtering*. Quest'ultima operazione è stata possibile con uno *sputter coater Quorum Q150T*.

### 2.2.5 SEM

La microscopia elettronica è una tecnica non distruttiva che sfrutta un fascio primario di elettroni che viene accelerato e focalizzato verso il campione in esame. La sonda elettronica scansiona in modo sistematico la superficie. Gli elettroni secondari e retrodiffusi che vengono emessi sono poi rivelati da un detector che traduce il segnale in un' immagine. Nel FE-SEM il fascio elettronico viene generato applicando una tensione negativa su una punta metallica. Le bande di energia del materiale di cui è fatta la punta si piegano per effetto dell' intenso campo elettrico, permettendo il passaggio di elettroni per *tunneling*. La tensione di accelerazione può variare da 1 a 30 kV, il limite di risoluzione è di 2 nm e gli ingrandimenti sono possibili fino a 200000x. L'*imaging* viene tipicamente realizzato in Ultra Alto Vuoto per evitare che le molecole d'aria possano disturbare il fascio elettronico, gli elettroni secondari o gli elettroni retrodiffusi durante l' analisi ( $10^{-9}$  mbar).

Le analisi al SEM sono state condotte per valutare la morfologia dei film fotoreticolati e il livello di distribuzione dei nanotubi di carbonio all'interno della matrice polimerica. È stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo *Hitachi S-4800* con una tensione di accelerazione di 5 kV e con un ingrandimento di 5000x, 20000x e 50000x.

I campioni, prima di essere analizzati, sono stati immersi in azoto liquido per 1 min e portati a frattura sotto sforzo di flessione. Successivamente, questi sono stati rivestiti con un sottile film di Pt.

### 2.2.6 Stampa 3D-DLP

In un processo di stampa 3D-DLP (*Digital Light Processing*), il software effettua un'operazione di *slicing* del modello 3D dell'oggetto che si desidera stampare e stabilisce le coordinate di commutazione degli specchi di un DMD (*Digital Micro-Mirror Device*) che si dispongono per direzionare il fascio di luce e definire l'immagine di ogni sezione. Una piattaforma immersa nella resina contenuta in un serbatoio dal fondo trasparente all'UV funge da substrato mentre l'immagine viene proiettata digitalmente sul *layer* da polimerizzare. Tutti i punti del *layer* vengono irradiati per lo stesso periodo di tempo. La piattaforma si solleva strato dopo strato sino a rivelare l'intera geometria dell'oggetto.

È stata impiegata una stampante *A PICO 2 DLP-3D* (Asiga, Australia) per processare le formulazioni in nanocomposito. Questa stampante ha una sorgente di luce LED (405 nm), una risoluzione spaziale di 50  $\mu\text{m}$  e una risoluzione assiale lungo l'asse z di 1  $\mu\text{m}$ . Ogni *layer* di 50  $\mu\text{m}$  è stato irradiato con una luce di intensità pari a 35  $\text{mW}/\text{cm}^2$  per 8 s.

La procedura di *post-curing* ha previsto che gli oggetti stampati venissero lavati con acetone per 5 min per rimuovere eventuali residui di resina non polimerizzata, sottoposti a sonicazione per 5 min in acetone e infine sono stati irraggiati con luce UV per altri 5 min.

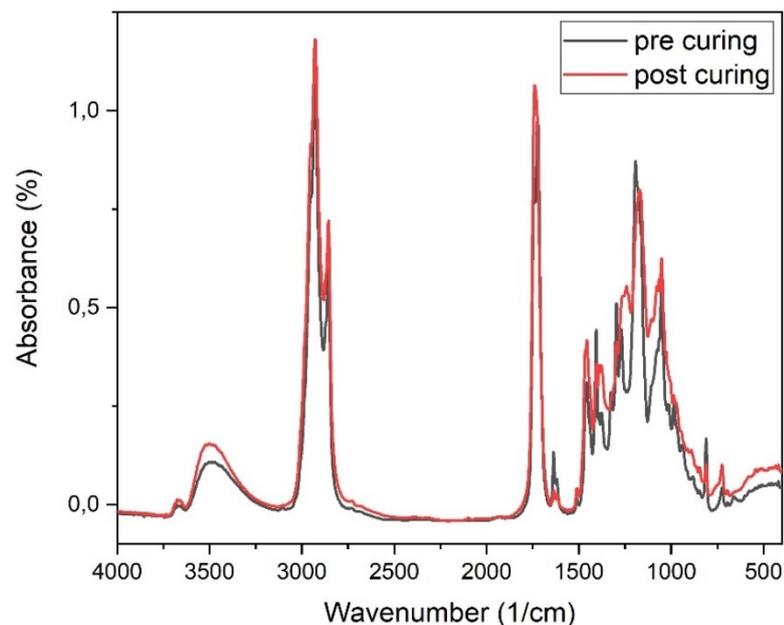


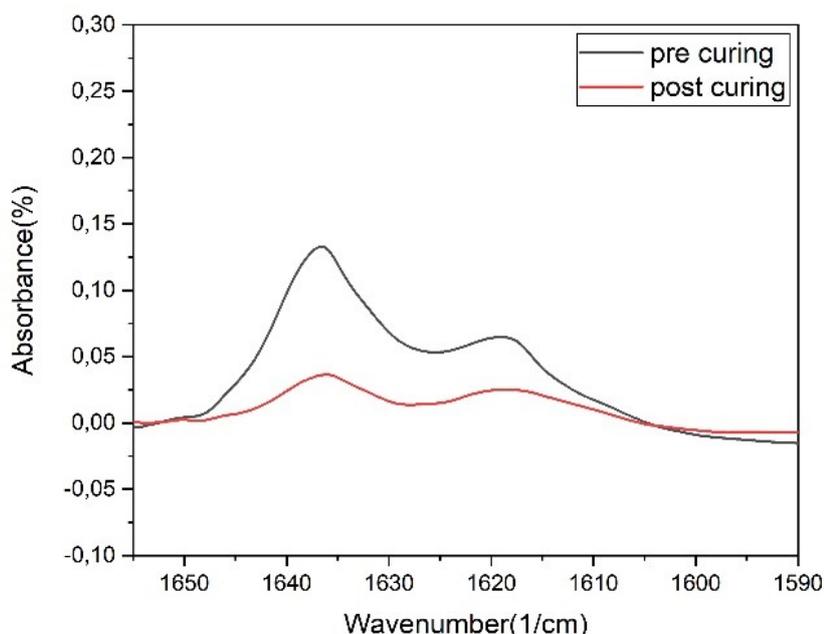
### 3. Studio sperimentale di una formulazione di origine naturale da impiegare come resina per una potenziale applicazione di stampa 3D

#### 3.1 Caratterizzazione della formulazione tal quale

##### 3.1.1 Valutazione del grado di reticolazione: FT-IR

In figura 3.1 è possibile osservare lo spettro acquisito per il sistema AESO/IBOMA prima e dopo la reazione di reticolazione. Nella zona dei gruppi funzionali è chiaramente visibile il picco a  $1720\text{cm}^{-1}$  corrispondente allo stiramento del gruppo carbonilico ( $-\text{C}=\text{O}-$ ) e i picchi dei gruppi  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  nell'intervallo da  $3500$  e  $2550\text{ cm}^{-1}$ . La zona di *fingerprint* si estende invece da  $1500$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  ed è caratterizzata dalla presenza delle due bande relative alla vibrazione di stiramento e di piegamento del gruppo acrilato ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) rispettivamente a  $1410$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  e dal picco dell'anello epossidico  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  a circa  $1170\text{ cm}^{-1}$ . In figura 3.1 viene posta l'attenzione anche sulla banda del doppio legame  $-\text{C}=\text{C}-$  ( $1655-1590\text{ cm}^{-1}$ ).





**Figura 3.1** Spettro FT-IR del sistema AESO/IBOMA prima e dopo irraggiamento UV e banda di assorbimento del doppio legame carbonio-carbonio.

Lo spettro di *post-curing* ha permesso di evidenziare le modificazioni strutturali per conversione dei doppi legami  $-C=C-$ , segno dell'avvenuta reazione di reticolazione. È stata usata la seguente equazione per il calcolo del grado di conversione:

$$\alpha(\%) = \frac{(A_{C=C}/A_{St})_{t_0} - (A_{C=C}/A_{St})_t}{(A_{C=C}/A_{St})_{t_0}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Dove  $A_{C=C}$  è l'area sottesa al picco di intensità relativo allo stiramento del legame  $-C=C-$  (*baseline peak* tra 1655 e 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) mentre  $A_{St}$  è l'area sottesa al picco di intensità con *baseline peak* tra 3020 e 2880  $\text{cm}^{-1}$ , che è stata presa come standard. I tempi di *pre* e *post curing* sono rispettivamente  $t_0$  e  $t$ .

L'analisi è stata ripetuta tre volte per ognuna delle formulazioni in esame per valutare quale fosse la media di conversione (%) (tabella 3.1).

**Tabella 3.1** Tabella del grado di conversione medio per ciascuno dei sei campioni in esame.

NOME	COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	MEDIA DEL GRADO DI CONVERSIONE $\alpha$ (%) $\pm$ DEV. ST. (%)
A	100:0	77 $\pm$ 1
B	90:10	79 $\pm$ 2
C	80:20	74 $\pm$ 2
D	70:30	76 $\pm$ 3
E	60:40	75 $\pm$ 1
F	50:50	77 $\pm$ 1

I risultati di conversione mostrano chiaramente che parte dei gruppi funzionali rimane non reagito al termine della reazione e quindi intrappolati nel *network* polimerico. Il grado di conversione è correlato alla viscosità del sistema resina/diluente. La riduzione della viscosità faciliterebbe i movimenti delle catene carboniose e quindi migliorerebbe la disponibilità alla reazione fotoindotta. L'aggiunta del monomero reattivo aumenterebbe allora la velocità di polimerizzazione e il grado di conversione ma, variando il rapporto in peso, questo effetto viene controbilanciato dalla minore concentrazione della resina nel sistema e quindi da un minor numero di insaturazioni disponibili alla conversione.

### 3.1.2 Reologia: studio delle curve di viscosità

La caratteristica principale di uno studio reologico è la viscosità. Le formulazioni analizzate mostrano il comportamento tipico di un fluido non newtoniano e, più precisamente, di un fluido pseudoplastico, la cui viscosità diminuisce al crescere della velocità di deformazione. A bassi valori del gradiente di velocità, la viscosità rimane pressoché costante a dimostrare un comportamento tipico dei fluidi newtoniani, per poi diminuire a più alti valori della velocità di deformazione. Il comportamento non newtoniano è dovuto allo scioglimento delle giunzioni labili che si vengono a creare allo stato amorfo tra le lunghe catene polimeriche, nodi fisici che si sciolgono sotto l'azione dello sforzo di taglio. Maggiore è il numero di *entanglements* presenti, maggiore sarà il numero che se ne scioglierà in funzione del gradiente di velocità e quindi maggiore sarà la diminuzione di viscosità. Come si può osservare in figura 3.2, questo è vero soprattutto per la formulazione più viscosa, cioè quella costituita da sola resina. Tra tutte le formulazioni, infatti, è questa ad avere il maggior numero di lunghe catene polimeriche e quindi di punti di contatto tra di loro. È per questo motivo che, sempre per la suddetta formulazione, la zona di *shear thinning*, per cui si assiste attraverso una zona di transizione alla caduta di viscosità, è anticipata a più bassi valori della velocità di deformazione.

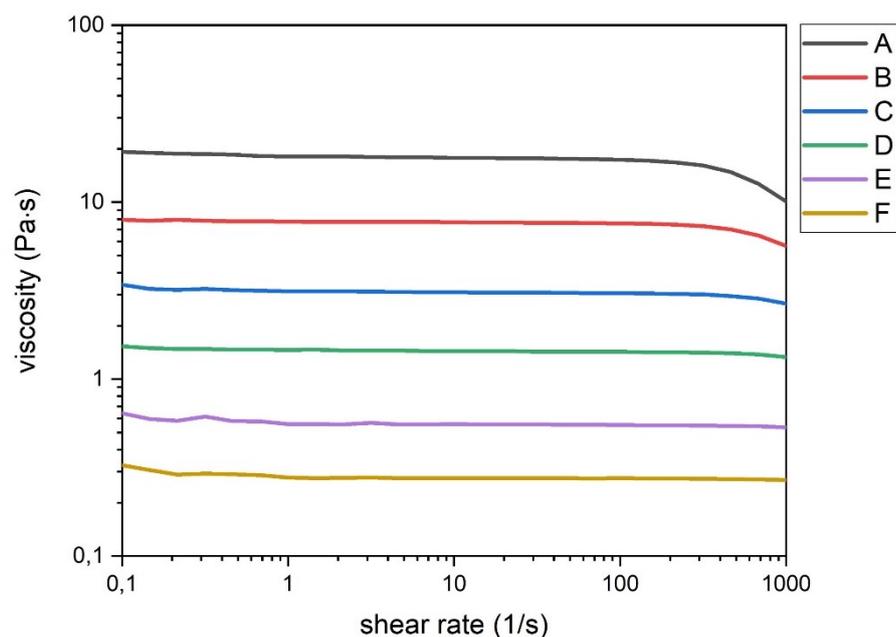


Figura 3.2 Curve di viscosità delle formulazioni tal quali.

All'aumentare del contenuto di diluente, la distribuzione dei pesi molecolari viene mediata su valori sempre più bassi. Come risultato, si assiste alla diminuzione del valore di viscosità newtoniana, ad un aumento dell'ampiezza del plateau newtoniano e ad un comportamento di *shear thinning* meno accentuato. Per pesi molecolari più bassi, il campo di velocità di deformazione in cui la viscosità è costante è sempre più ampio. In particolare, notiamo che le formulazioni a minore viscosità, e quindi con un peso molecolare medio più basso, hanno un comportamento newtoniano per quasi tutto l'intervallo di velocità di deformazione investigato. Nonostante dalle curve di viscosità non sia ben chiaro a causa del limitato intervallo di velocità di deformazione, possiamo immaginare anche che per una formulazione a più basso peso molecolare si abbia un minor numero di *entanglements*, quindi un comportamento di *shear thinning* meno accentuato.

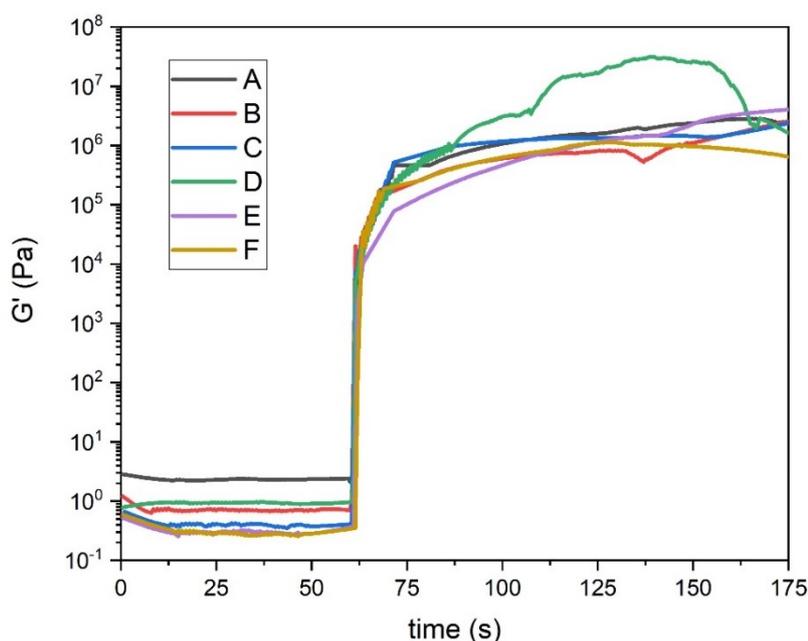
La viscosità è stata calcolata con un media di tre valori a *shear rate* uguale a  $1 \text{ s}^{-1}$ . In tabella 3.2 vengono riportati i valori della viscosità media per ciascuna formulazione.

**Tabella 3.2** Tabella dei dati di viscosità media delle formulazioni tal quali.

COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	VISCOSITÀ MEDIA (Pa·s) ± DEV. ST. (Pa·s)
100:0	A	$18,5 \pm 1,31$
90:10	B	$7,76 \pm 0,03$
80:20	C	$3,21 \pm 0,07$
70:30	D	$1,43 \pm 0,04$
60:40	E	$0,56 \pm 0,01$
50:50	F	$0,28 \pm 0,01$

### 3.1.3 Fotoreologia: studio in tempo reale della cinetica di reazione

La reticolazione di sistemi acrilato impiega tipicamente pochi secondi. Questo rende difficile l'analisi della formazione del *network* durante la polimerizzazione UV e la misura dei cambiamenti delle proprietà fisiche e meccaniche. Le misure di fotoreologia sono state condotte sincronizzando l'accensione della lampada UV con l'acquisizione dei dati da parte del reometro ( $2 \text{ measure points/second}$ ) e questo ha permesso di seguire accuratamente la cinetica di reazione per estrapolare il punto di gelificazione nell'istante di *cross-over*, in cui  $G' = G''$ . La reattività delle formulazioni è stata valutata in base al cambiamento delle proprietà viscoelastiche nel passaggio da liquido a solido, in particolare il modulo conservativo  $G'$  e dissipativo  $G''$  in funzione del tempo di esposizione. In figura 3.3, tutte le formulazioni mostrano un rapido aumento del modulo  $G'$  nei primi secondi dall'accensione della lampada ( $t_{UV-on} = 60 \text{ s}$ ) e quindi dall'inizio della polimerizzazione, partendo da un valore di plateau che aumenta con la viscosità.



**Figura 3.3** Modulo  $G'$  vs tempo per le formulazioni tal quali.

I punti critici di gelificazione sono stati estrapolati per ogni formulazione e riportati in tabella 3.3. Dai risultati sembrerebbe che una maggiore concentrazione del diluente porti inizialmente ad aumentare la reattività delle formulazioni, per poi diminuire nuovamente a concentrazioni maggiori; questo lascia pensare che un più alto contenuto del diluente reattivo abbia inizialmente come risultato una maggiore mobilità macromolecolare e, quindi, una maggiore velocità di reazione per il sistema. Il fenomeno della gelificazione è allora anticipato. Variando il rapporto in peso, quando la quantità del monomero reattivo aumenta a scapito della resina, la velocità di reazione decade perché ci sono sempre meno punti di reticolazione disponibili. La transizione ad una fase gel è allora ritardata.

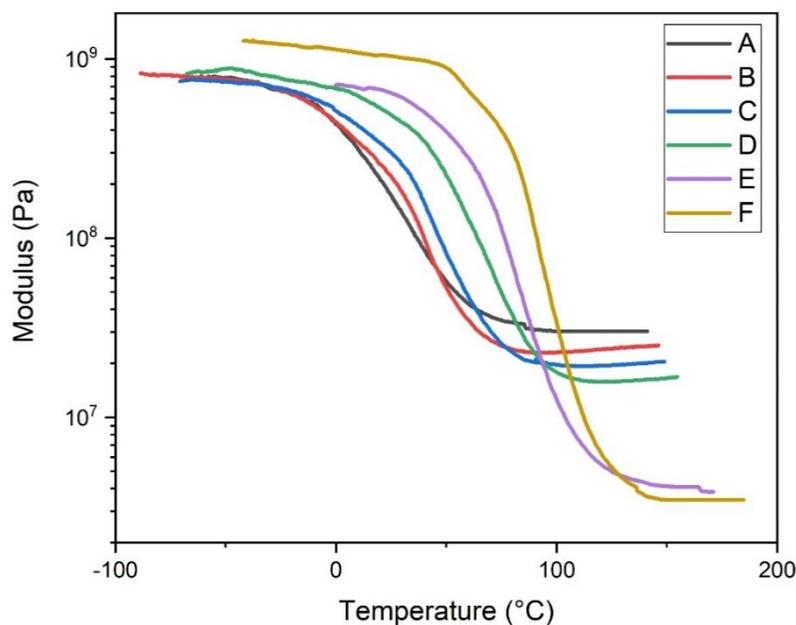
**Tabella 3.3** Tempi medi di gelificazione delle formulazioni tal quali.

COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	$t_{gel}$ (s) $\pm$ DEV. ST. (s)
100:0	A	$2,5 \pm 1,3$
90:10	B	$1,6 \pm 0,9$
80:20	C	$1,3 \pm 0,6$
70:30	D	$1,2 \pm 0,2$
60:40	E	$2,6 \pm 1,1$
50:50	F	$2,5 \pm 1,8$

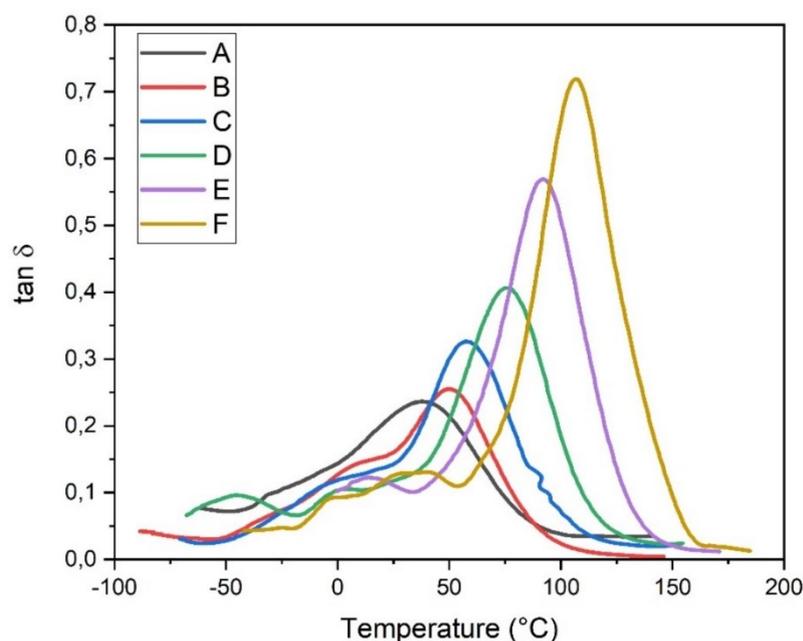
### 3.2 Caratterizzazione del sistema reticolato

Dall'analisi termica dinamo-meccanica condotta per ciascun campione si può osservare come varia il modulo elastico e il  $\tan \delta$  nel passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso. Come

mostrato in figura 3.4, il valore del modulo cala di circa 2-3 ordini di grandezza. Dai risultati ottenuti si può constatare che l'introduzione del diluente ha complicato il processo di reticolazione, che comprende ora non solo la possibilità di omopolimerizzazione tra molecole di AESO ma anche tra le molecole di IBOMA e quella di copolimerizzazione AESO-IBOMA. Tutti i sistemi resina/diluente hanno un modulo maggiore di quello della sola resina allo stato vetroso, probabilmente per via di una struttura ibrida più rigida che incorpora una molecola corta e stericamente ingombrante come quella del diluente. Dalla figura 3.5 la resina pura AESO mostra un ampio picco del  $\tan \delta$  che va da -60 a 140°C. Dopo l'introduzione del diluente il picco si fa sempre più stretto e sempre più intenso, spostandosi su valori della  $T_g$  più alti. Il modulo allo stato gommoso è proporzionale al grado di reticolazione nelle resine termoindurenti. Il valore del modulo gommoso per ogni sistema resina/diluente è minore rispetto a quello della sola resina e diminuisce all'aumentare della concentrazione di diluente. Probabilmente, questo è dovuto al fatto che l'IBOMA ha un solo gruppo reattivo e funge da prolungamento della catena. Esso non può quindi formare collegamenti intercatena e contribuire alla reticolazione. Il grado di reticolazione sarà sempre minore all'aumentare della concentrazione del diluente, e questo si traduce in una migliore mobilità dei segmenti di catena e quindi ad un picco del  $\tan \delta$  più alto ma traslato verso valori di  $T_g$  maggiori a causa della rigidità strutturale della molecola di IBOMA.



**Figura 3.4** Curve del *modulo vs temperatura* dei campioni di prova ottenuti dalla polimerizzazione delle formulazioni tal quali.



**Figura 3.5** Curve del  $\tan \delta$  vs temperatura dei campioni di prova ottenuti dalla polimerizzazione delle formulazioni tal quali.

### 3.3 Addizione di CNTs alla formulazione e caratterizzazione

I nanotubi di carbonio (CNTs), grazie alle loro proprietà uniche, come l'elevata superficie specifica, resistenza a trazione, conducibilità termica ed elettrica, sono considerati tra i più importanti materiali nanostrutturati per compositi. Per i compositi polimerizzabili tramite esposizione alla radiazione UV, si dovrebbe prestare attenzione ai fenomeni ottici di rifrazione, riflessione e assorbimento associati alla carica perché essa potrebbe prevenire il corretto funzionamento del fotoiniziatore e quindi una corretta reticolazione. Per ovviare a queste limitazioni, si possono adoperare diverse strategie, tra cui aumentare l'intensità della radiazione, prolungare i tempi di esposizione e/o modificare la formulazione chimica.

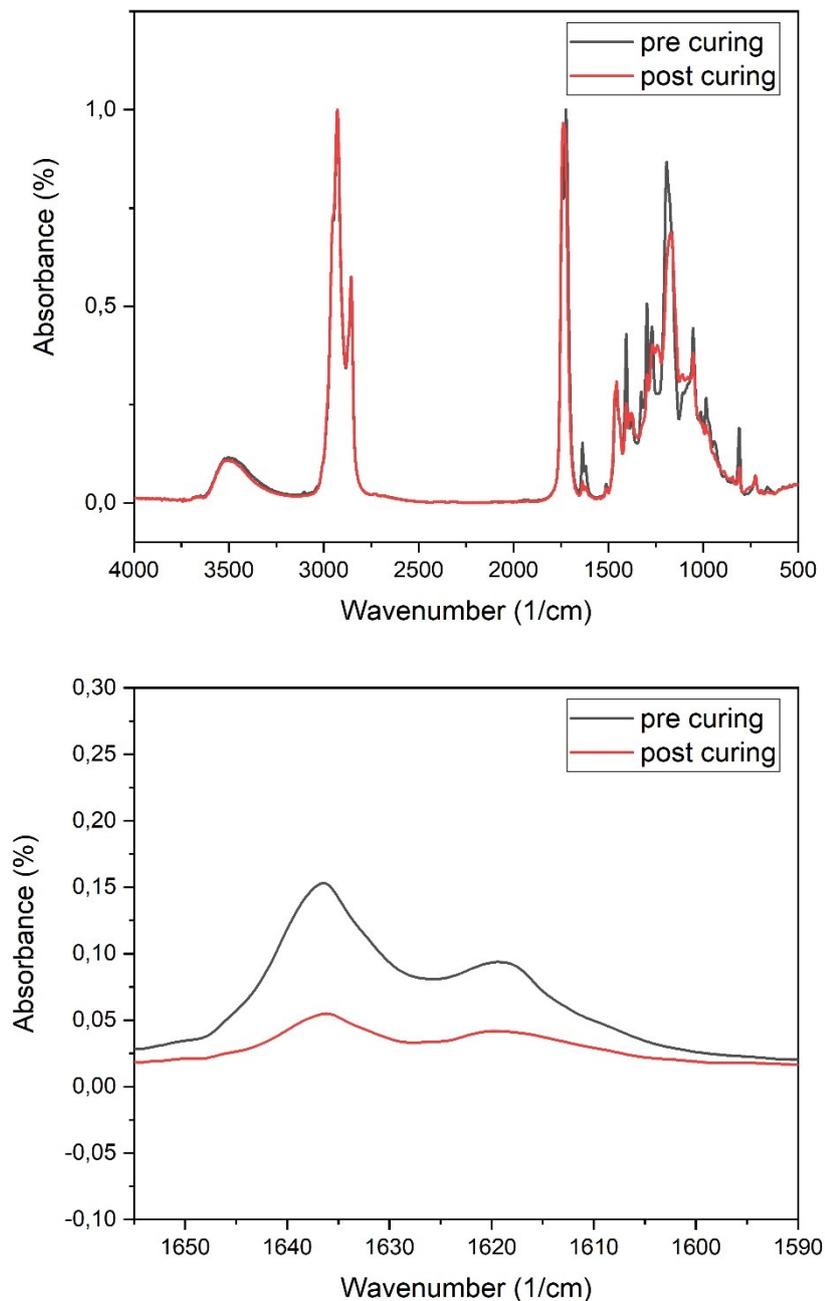
I CNTs assorbono la luce nello spettro UV e questo significa che c'è competizione nell'assorbimento tra i *nanofiller* e il fotoiniziatore. Ci si aspetta allora che il processo di *curing* sia meno efficace. Questa riduzione della velocità di polimerizzazione e della conversione finale è funzione della concentrazione di CNTs.

#### 3.3.1 Effetto dei *nanofiller* sul grado di reticolazione: spettroscopia FT-IR

Le analisi di spettroscopia FTIR sono state utili a comprendere quale sia stato l'impatto della presenza dei *nanofiller* sul processo di reticolazione. L'aggiunta dei nanotubi di carbonio nella formulazione sembra aver influito sul grado di conversione dei doppi legami insaturi del polimero.

I CNTs, assorbendo parte della radiazione UV, entrano in competizione con l'assorbimento da parte del fotoiniziatore, con conseguente diminuzione della generazione di specie reattiva, a parità di intensità di radiazione luminosa. Ci aspettiamo, dunque, che il grado di conversione

delle formulazioni in nanocomposito sia inferiore rispetto a quello delle corrispettive formulazioni non caricate e che diminuisca all'aumentare del contenuto di CNTs. Questa tendenza è ben visibile in figura 3.7 ed è confermata da una riduzione dell'intensità del picco di assorbimento relativo alla deformazione del doppio legame carbonio-carbonio, minore rispetto al sistema non caricato (figura 3.6). In figura 3.7 è evidente come il grado di conversione per il sistema meno viscoso diminuisca costantemente al variare della concentrazione del *filler* e in quantità maggiore rispetto agli altri. Questo si spiegherebbe dalla possibilità delle nanocariche di distribuirsi più facilmente e omogeneamente tra le catene polimeriche, stabilendo interazioni sufficientemente forti con un maggior numero di catene, limitandone i movimenti, e quindi la disponibilità alla polimerizzazione.

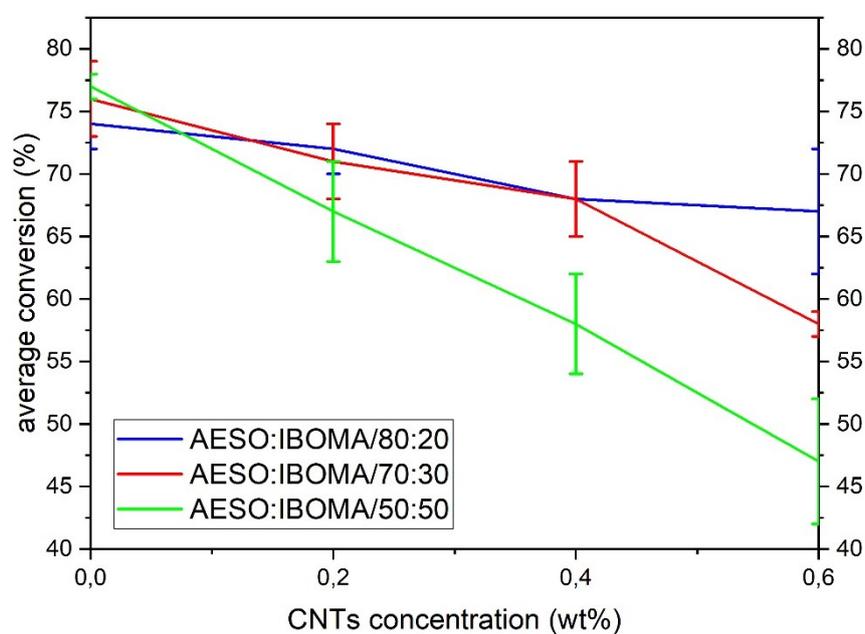


**Figura 3.6** Spettro FT-IR del sistema AESO/IBOMA con CNTs prima e dopo la cura e banda di assorbimento del doppio legame carbonio-carbonio.

In tabella 3.4 vengono riportati i valori del grado di conversione, media di tre valori.

**Tabella 3.4** Tabella del grado di conversione medio delle formulazioni con CNTs, in confronto con le corrispettive formulazioni tal quali.

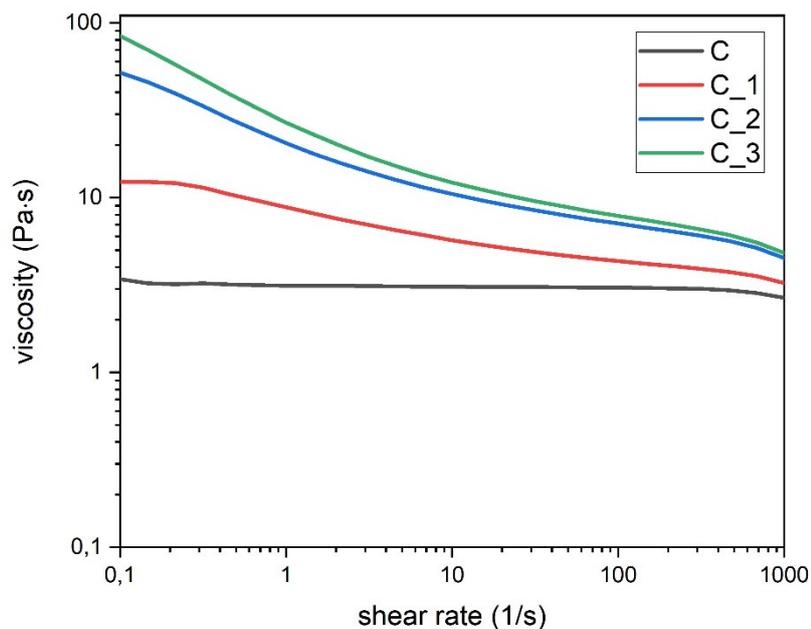
COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	wt% CNTs	MEDIA DEL GRADO DI CONVERSIONE $\alpha$ (%) $\pm$ DEV. ST. (%)
80:20	C	0	74 $\pm$ 2
	C_1	0,2	72 $\pm$ 2
	C_2	0,4	68 $\pm$ 3
	C_3	0,6	67 $\pm$ 5
70:30	D	0	76 $\pm$ 3
	D_1	0,2	71 $\pm$ 3
	D_2	0,4	68 $\pm$ 3
	D_3	0,6	58 $\pm$ 1
50:50	F	0	77 $\pm$ 1
	F_1	0,2	67 $\pm$ 4
	F_2	0,4	58 $\pm$ 4
	F_3	0,6	47 $\pm$ 5

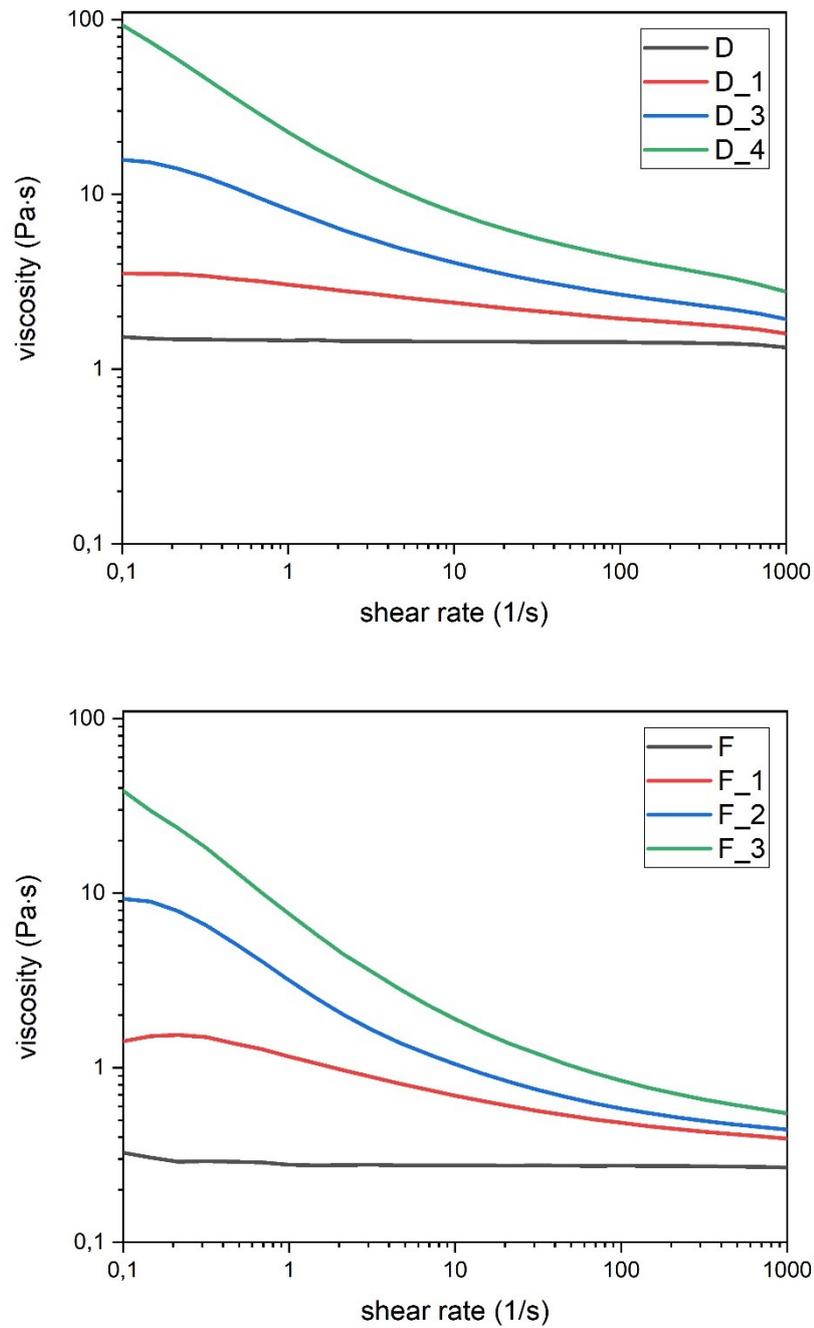


**Figura 3.7** Evoluzione del grado di conversione medio al variare della concentrazione di CNTs in formulazione.

### 3.3.2 Reologia: studio delle curve di viscosità

Attraverso l'analisi reologica è possibile valutare la bontà della dispersione di una carica solida aggiunta alla matrice polimerica. Se la carica non fosse ben dispersa, la viscosità sarebbe più elevata ma la forma della curva di viscosità non verrebbe modificata rispetto a quella del polimero tal quale. In figura 3.8 si nota, all'aumentare del contenuto di carica, oltre a valori di viscosità più elevati, anche la scomparsa del plateau newtoniano e un comportamento di *shear thinning* più accentuato. Questo comportamento reologico è dovuto all'organizzazione della carica in strutture semi tridimensionali che tendono a rallentare il rilassamento delle catene polimeriche. Gli effetti dovuti all'aggiunta della carica sono più evidenti nella regione a basse velocità di deformazione, mentre ad alti valori le curve tendono a coincidere. Questo perché la carica all'interno del fuso causa un restringimento del *gap* in altezza tra i due piatti paralleli e si assiste allora ad un aumento locale del gradiente di velocità a più basse velocità di deformazione; all'aumentare della velocità di deformazione, le catene polimeriche sono sempre più rilassate e orientate lungo la direzione dello sforzo, mentre la carica viene passivamente trascinata dal fuso polimerico, non contribuendo a sostenere la sollecitazione applicata. Il comportamento della matrice è, infatti, dominante nella regione ad elevati gradienti di velocità.



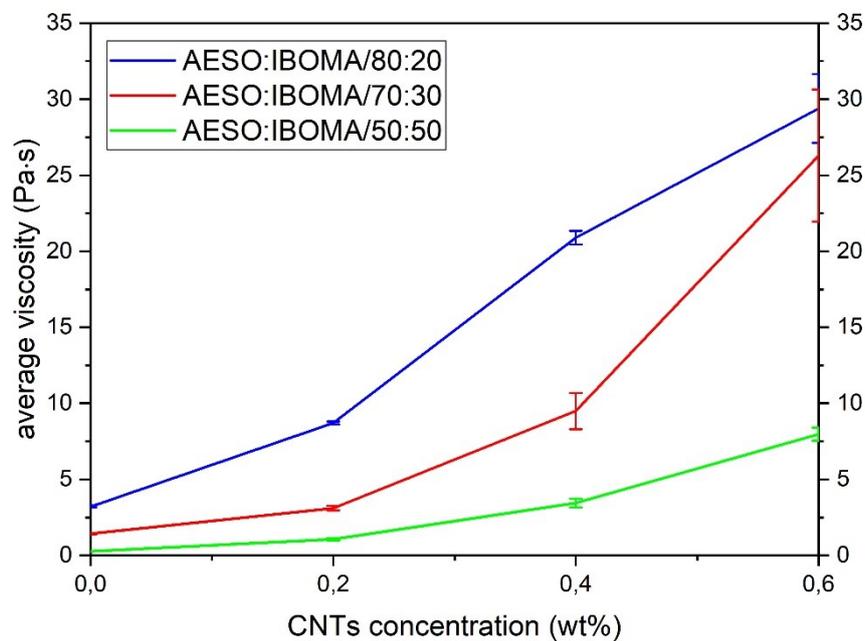


**Figura 3.8** Curve di viscosità delle formulazioni con CNTs a confronto con quelle delle formulazioni tal quali.

In tabella 3.5 e in figura 3.9 viene evidenziato come l'aggiunta della carica nella formulazione causi un aumento del peso molecolare apparente e quindi della viscosità.

**Tabella 3.5** Tabella della viscosità media delle formulazioni con CNTs in confronto con le corrispettive formulazioni tal quali.

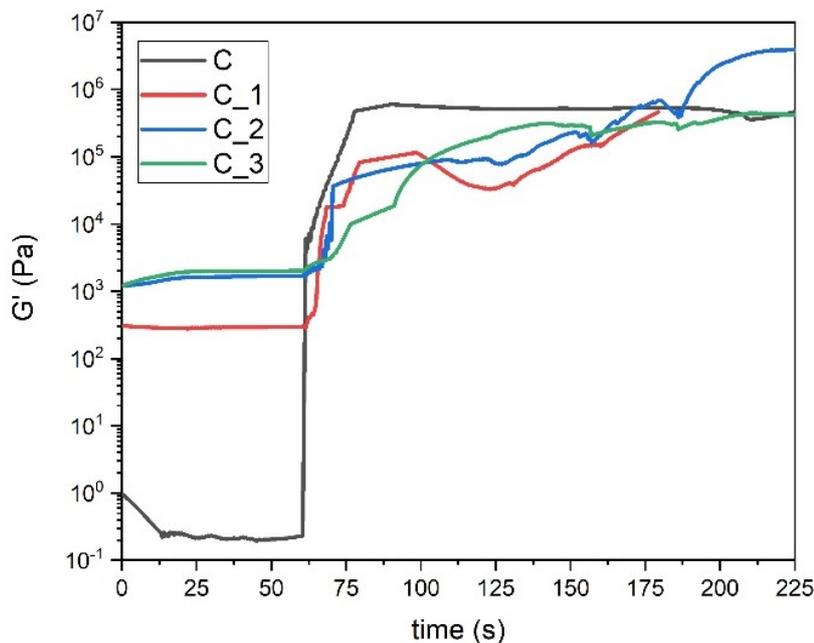
COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	wt% CNTs	VISCOSITÀ MEDIA (Pa·s) ± DEV. ST. (Pa·s)
80:20	C	0	3,21 ± 0,07
	C_1	0,2	8,71 ± 0,09
	C_2	0,4	20,9 ± 0,45
	C_3	0,6	29,4 ± 2,26
70:30	D	0	1,43 ± 0,04
	D_1	0,2	3,11 ± 0,15
	D_2	0,4	9,49 ± 1,19
	D_3	0,6	26,3 ± 4,34
50:50	F	0	0,28 ± 0,01
	F_1	0,2	1,07 ± 0,08
	F_2	0,4	3,45 ± 0,29
	F_3	0,6	7,97 ± 0,42

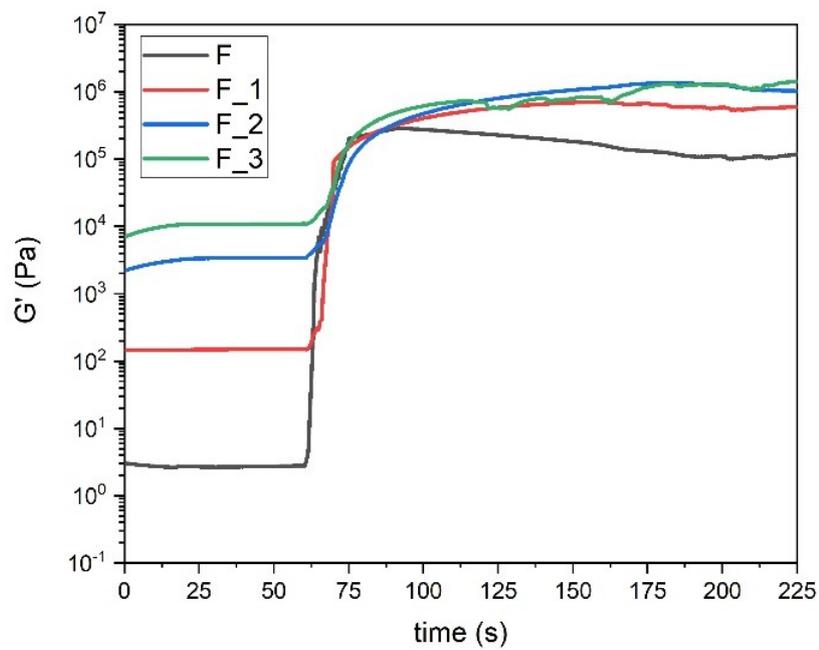
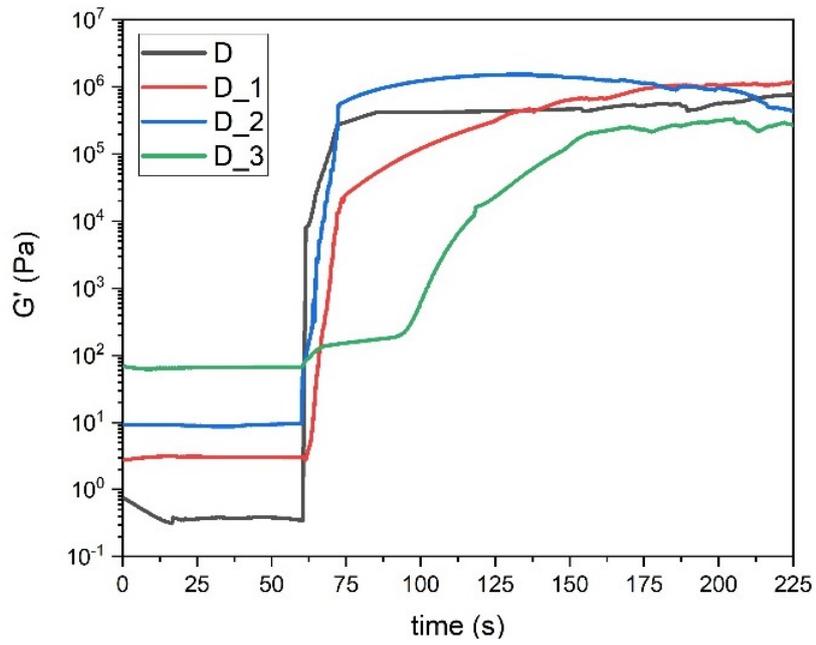


**Figura 3.9** Evoluzione della viscosità media al variare della concentrazione di CNTs in formulazione.

### 3.3.3 Fotoreologia: effetto dei *nanofiller* sulla cinetica di reazione

I risultati del test di fotoreologia suggeriscono come la presenza dei *nanofiller* in formulazione riduca la generazione delle specie reattive a causa di un forte effetto di schermatura. Il punto di gel viene raggiunto con un certo ritardo perché l'effettiva funzionalità delle molecole reattive nel sistema viene ridotta. Successivamente alla gelificazione, durante la reticolazione, la velocità di polimerizzazione decade rapidamente perché la diffusione dei centri attivi è ostacolata dalla presenza della carica e dai *cross-links* tra le catene. Il *network* polimerico che si ottiene alla fine della fase di vetrificazione sarà sempre meno reticolato all'aumentare della concentrazione di CNTs, come risultato di un basso grado di conversione. Questo spiegherebbe perché il tempo impiegato dal modulo  $G'$  per raggiungere il plateau di *solid-like* è maggiore all'aumentare del contenuto di CNTs (figura 3.10). Inoltre, in figura 3.11 sembra che il sistema meno viscoso raggiunga il punto di gel più rapidamente con un maggior contenuto di CNTs rispetto alle altre formulazioni. Questo è probabilmente dovuto alla maggiore concentrazione del diluente, che permetterebbe di ottenere un sistema meno reticolato, attraverso cui i centri attivi possono muoversi più agevolmente.



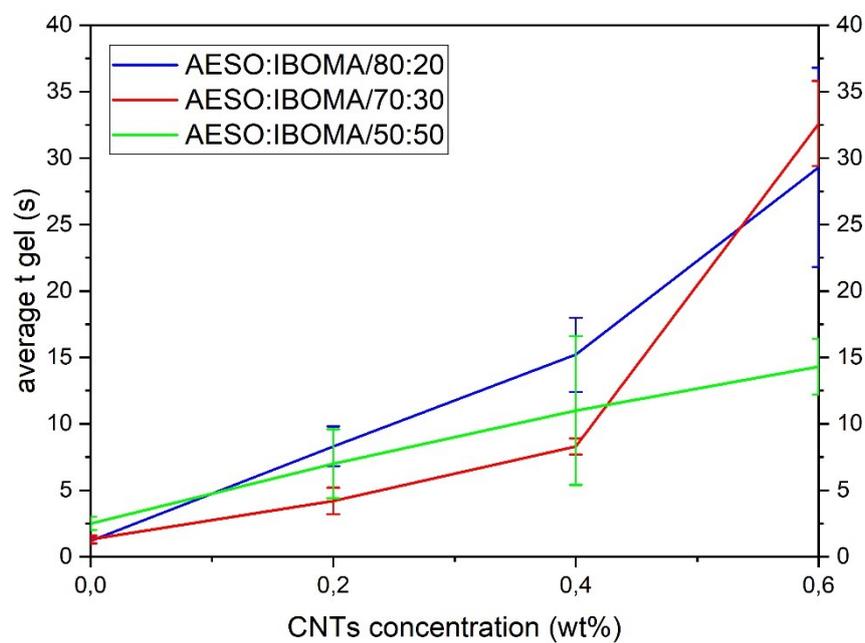


**Figura 3.10** Modulo  $G'$  vs tempo per le formulazioni con CNTs e per le rispettive formulazioni tal quali.

La tabella 3.6 riporta i tempi medi di gelificazione per ogni formulazione.

**Tabella 3.6** Tempi medi di gelificazione per le formulazioni con CNTs e per le rispettive formulazioni tal quali.

COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	wt% CNTs	$t_{gel}(s) \pm DEV. ST. (s)$
80:20	C	0	$1,2 \pm 0,2$
	C_1	0,2	$8,3 \pm 1,5$
	C_2	0,4	$15,2 \pm 2,8$
	C_3	0,6	$29,3 \pm 7,5$
70:30	D	0	$1,3 \pm 0,3$
	D_1	0,2	$4,2 \pm 1$
	D_2	0,4	$8,3 \pm 0,6$
	D_3	0,6	$32,6 \pm 3,2$
50:50	F	0	$2,5 \pm 0,5$
	F_1	0,2	$7 \pm 2,6$
	F_2	0,4	$11 \pm 5,6$
	F_3	0,6	$14,3 \pm 2,1$



**Figura 3.11** Evoluzione del  $t_{gel}$  medio al variare della concentrazione di CNTs.

### 3.4 Caratterizzazione del sistema reticolato con CNTs

La presenza dei nanotubi di carbonio ha un effetto di rinforzo sulla matrice e questo porta ad una maggiore rigidità del polimero e dunque ad una minore caduta del modulo  $G'$  nella transizione da solido elastico a solido gommoso. Generalmente, i compositi hanno uno smorzamento minore nella regione di transizione viscoelastica rispetto al polimero tal quale perché le nanocariche trasferiscono parte del carico e, grazie ad una estesa area di superficie all'interfaccia con il polimero e ad una buona adesione, ne consegue una minore dissipazione di energia. Compositi con un basso contenuto di carica mostrano picchi del  $\tan \delta$  più alti e più stretti rispetto a compositi con un elevato contenuto di carica perché viene dissipata una maggiore quantità di energia in tempi di rilassamento più brevi.

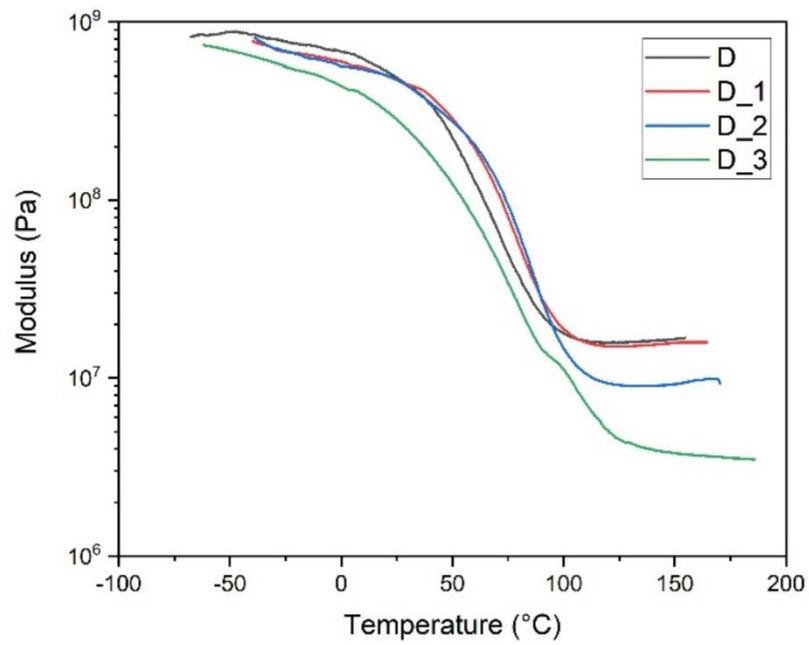
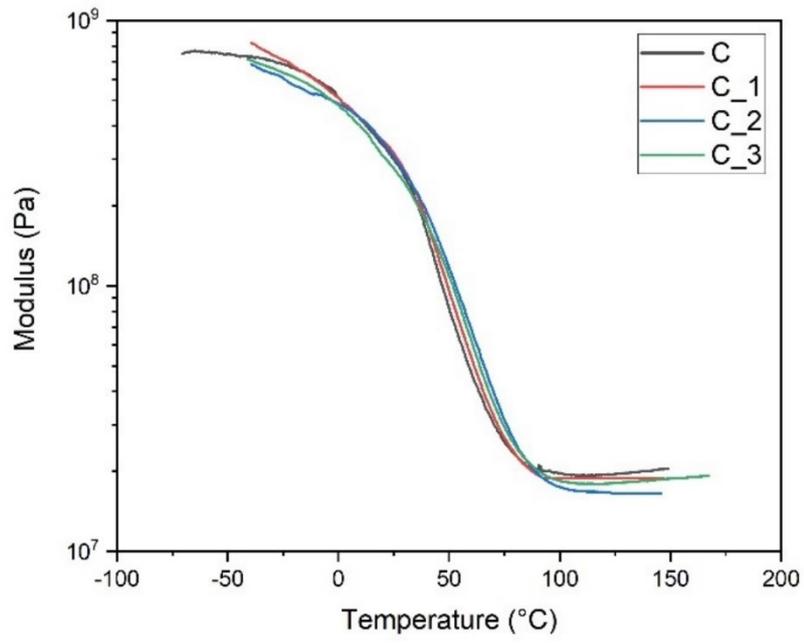
In figura 3.12 sembrerebbe, però, che i valori del modulo elastico siano inferiori per i compositi e che la variazione del modulo nella regione di transizione viscoelastica sia pressoché identica per ogni campione esaminato. Questo è probabilmente dovuto al basso grado di conversione e ad una adesione all'interfaccia, e quindi trasferimento del carico, non ottimale, non essendoci stata alcuna operazione di funzionalizzazione della superficie del *filler*.

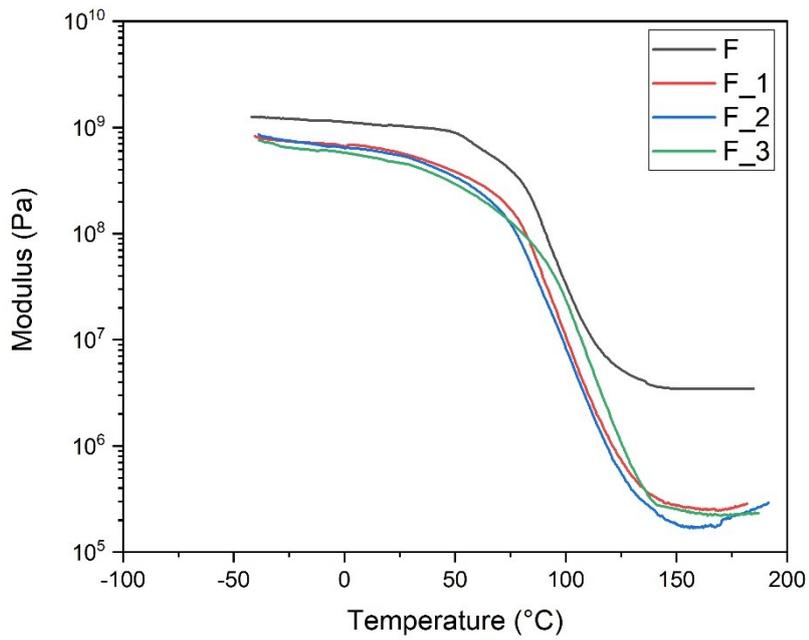
La posizione e l'altezza del picco di  $\tan \delta$  sono indicativi della struttura e delle proprietà viscoelastiche di un particolare materiale composito (figura 3.13). Inoltre, le nanocariche riducono la mobilità e la deformabilità della matrice ed è quindi logico aspettarsi che la temperatura di transizione vetrosa sia maggiore.

Generalmente, se le interazioni all'interfaccia sono abbastanza forti, il valore di picco del  $\tan \delta$  si riduce e si sposta verso  $T_g$  più alte. Questo lo si nota per i campioni ottenuti dalla formulazione più viscosa delle tre in esame ed è giustificabile dal fatto che la superficie della carica è in contatto con una matrice costituita da una frazione più alta di catene polimeriche che partecipano a trasmettere il carico. Si spiega in questo modo anche il perché il carico viene trasferito più efficacemente e perché il modulo elastico non varia sensibilmente rispetto al sistema senza alcun *filler*. Tuttavia, la  $T_g$  tende nuovamente a calare a causa del basso grado di conversione, nonostante il contenuto della carica sia aumentato.

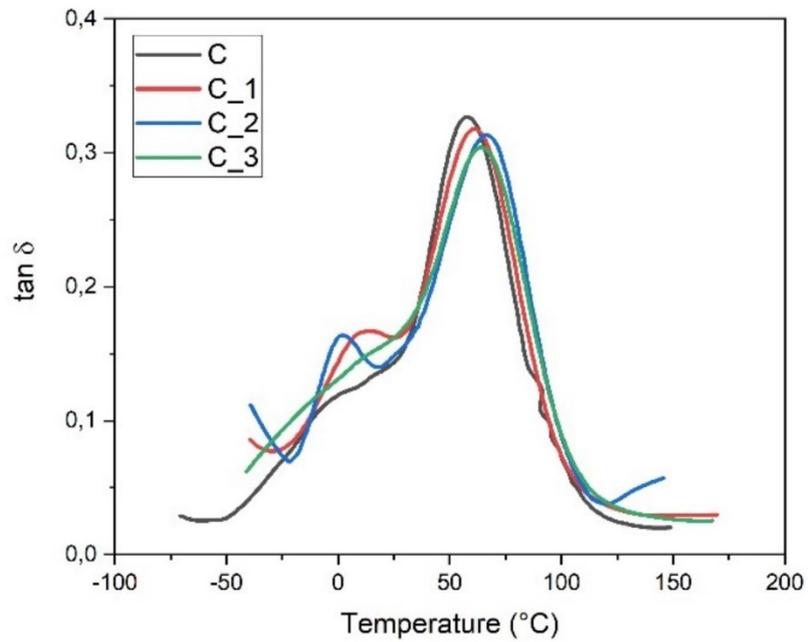
Al contrario, i sistemi reticolati ottenuti dalla formulazione composita meno viscosa, per cui la dispersione del *filler* è migliore, mostrano dei picchi del  $\tan \delta$  sempre più alti rispetto a quello della formulazione tal quale. L'intensità del picco è maggiore perché, in questo caso, la presenza dei nanotubi di carbonio, ben dispersi tra le catene polimeriche, si riflette in una condizione di maggiore attrito viscoso interno e quindi in un modulo dissipativo più alto per l'intero sistema. Anche in questo caso ci si può aspettare un aumento della  $T_g$  in risposta ad un minor volume libero disponibile.

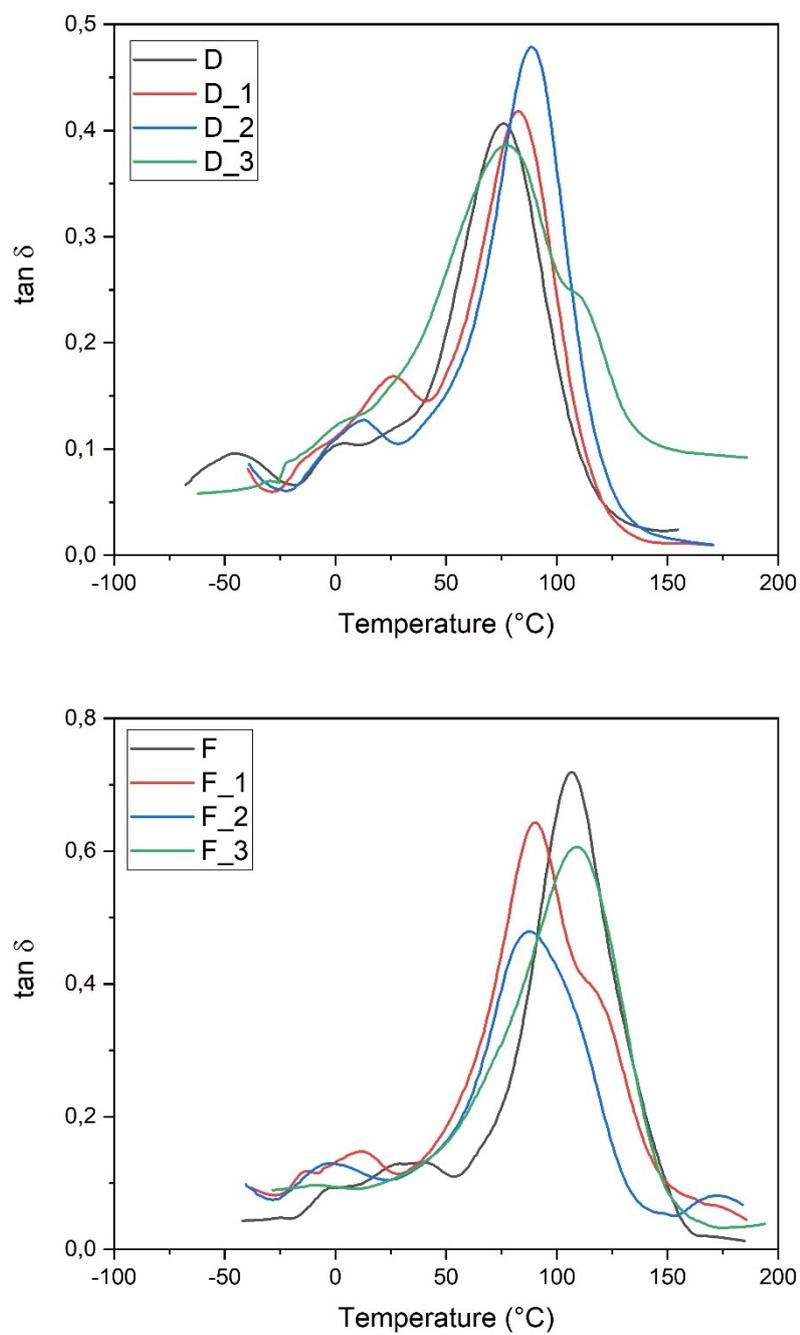
I campioni ottenuti dalla reticolazione del sistema AESO:IBOMA/70:30+CNTs mostrano un comportamento intermedio tra i due sistemi appena descritti. In tabella 3.7 vengono riportate le  $T_g$  di ogni sistema esaminato.





**Figura 3.12** Curve del *modulo* vs *temperatura* per i campioni ottenuti dalla reticolazione di ciascuna formulazione in composito e delle corrispettive formulazioni non caricate.





**Figura 3.13** Curve del  $\tan \delta$  vs temperatura per i campioni ottenuti dalla reticolazione di ciascun sistema composito e delle corrispettive formulazioni non caricate.

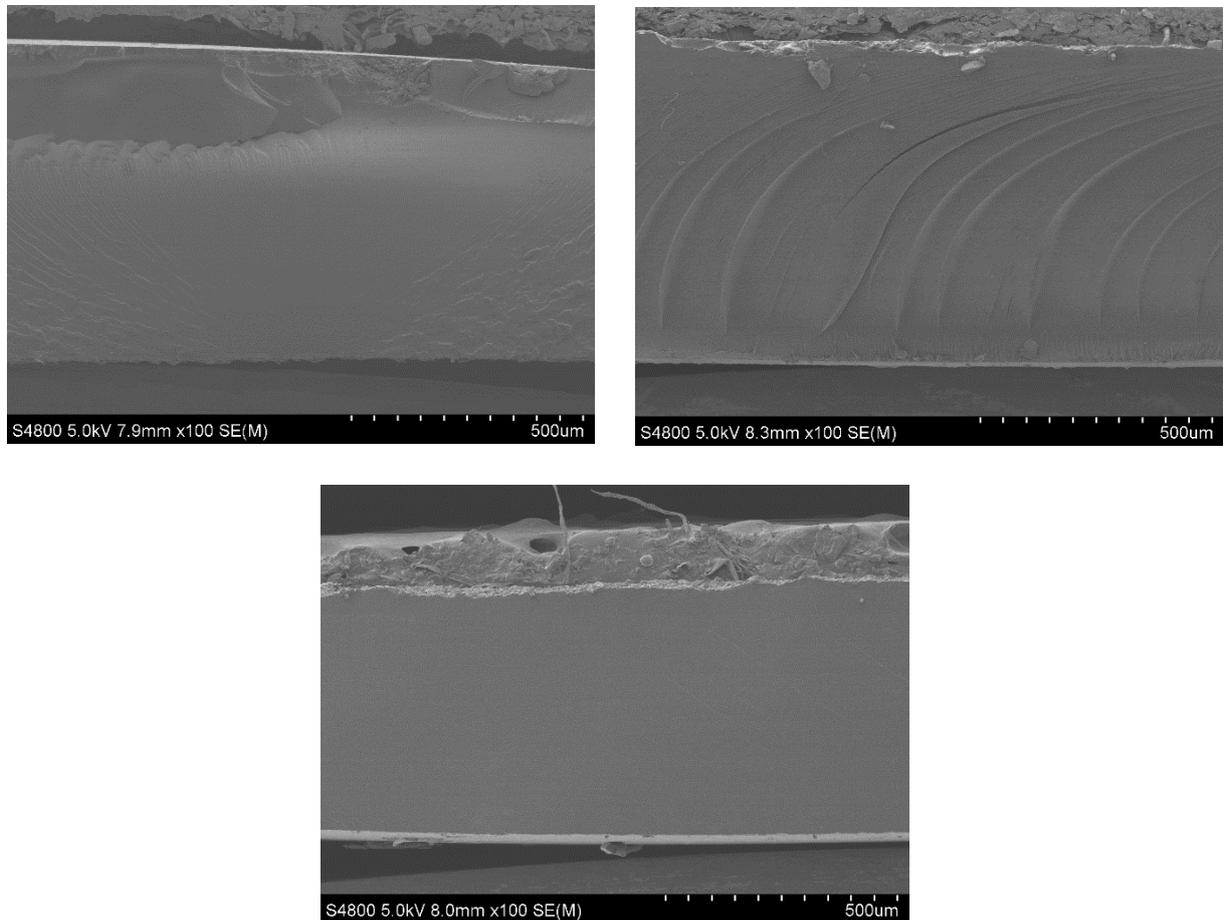
**Tabella 3.7** Temperatura di transizione vetrosa dei sistemi reticolati in composito e dei rispettivi sistemi ottenuti dalla reticolazione delle formulazioni tal quali.

COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	wt% CNTs	$T_g$ (°C)
80:20	C	0	57
	C_1	0,2	61
	C_2	0,4	66
	C_3	0,6	63
70:30	D	0	76
	D_1	0,2	81
	D_2	0,4	87
	D_3	0,6	76
50:50	F	0	107
	F_1	0,2	110
	F_2	0,4	120
	F_3	0,6	123

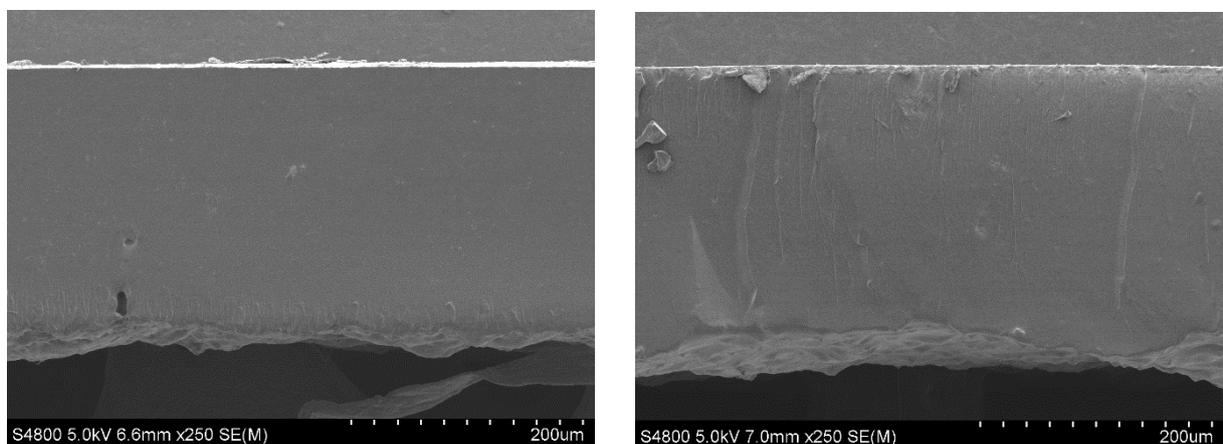
### 3.4.1 Valutazione della distribuzione e del grado di dispersione dei *nanofiller* all'interno della matrice polimerica: FESEM

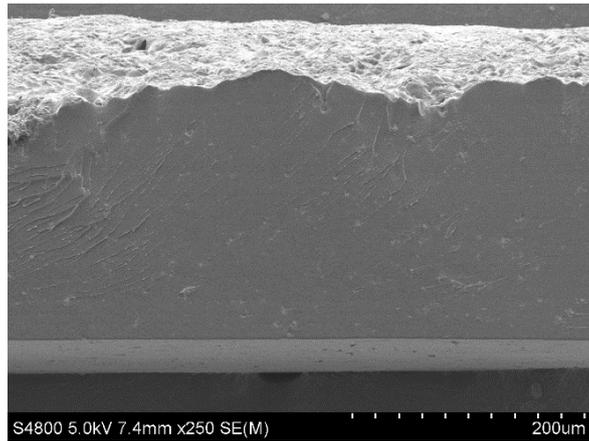
Di seguito vengono riportate le superfici di frattura dei film fotoreticolati. È interessante notare come, in figura 3.14, non ci siano segni di deformazione plastica sulla superficie di frattura per il sistema AESO:IBOMA/50:50. Questo rispecchia il comportamento fragile di un polimero dalla scarsa tenacità. Al contrario per i due sistemi AESO:IBOMA/80:20 e AESO:IBOMA/70:30 le superfici sono il risultato di una frattura di tipo semi-duttile. D'altronde, il sistema meno viscoso ha un più alto contenuto del diluente reattivo, cioè un monomero funzionale che conferisce al sistema reticolato una maggiore rigidità per via della sua struttura chimica. L'aggiunta del *filler* ha poi migliorato la tenacità a frattura grazie ad un effetto di inibizione della propagazione della cricca. I *bundles* di nanotubi, infatti, rappresentano un'area in cui l'energia di frattura è localmente maggiore. Questi riescono allora a deviare la cricca verso le aree più deboli per cui viene spesa minore energia di deformazione. Come si può notare in figura 3.15, questo meccanismo porta ad avere un composito più tenace che mostra una frattura di tipo semi-duttile. Per tutti i campioni in materiale composito, a più alti ingrandimenti, è possibile notare anche un effetto di delaminazione localizzato nell'intorno dei *bundles* di nanotubi. Le cricche hanno infatti origine all'interfaccia con il polimero e tendono a propagare attraverso la matrice, nella zona compresa tra le cariche, lungo un piano che tende a riorientarsi a 45° rispetto al piano normale alla direzione della sollecitazione. Queste cricche coalescono e formano infine delle increspature. In figura 3.16, 3.17, 3.18 è possibile notare che, per via delle forze di Van der Waals, i nanotubi di carbonio tendono ad interagire e a formare

degli agglomerati. Nonostante questo prevenga un' efficace dispersione della carica, possiamo sostenere di aver raggiunto un buon livello di distribuzione. I nanotubi sono ben visibili perché protrudono dalla superficie per effetto di *pull-out*, a causa di una scarsa adesione all'interfaccia.

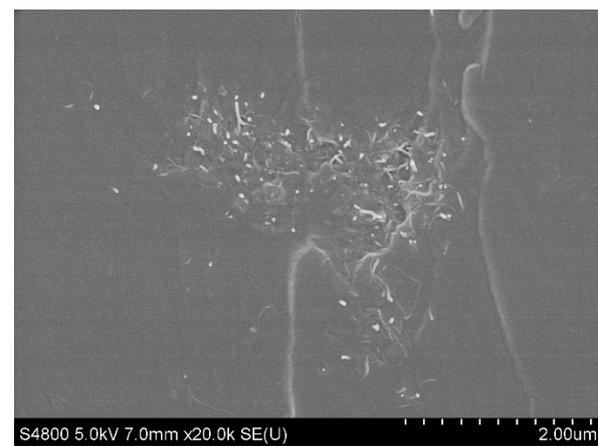
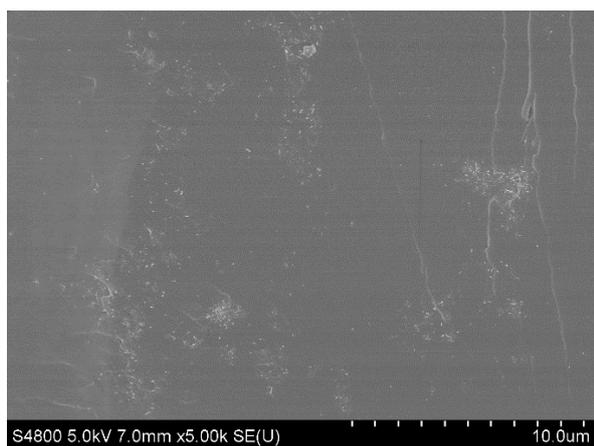
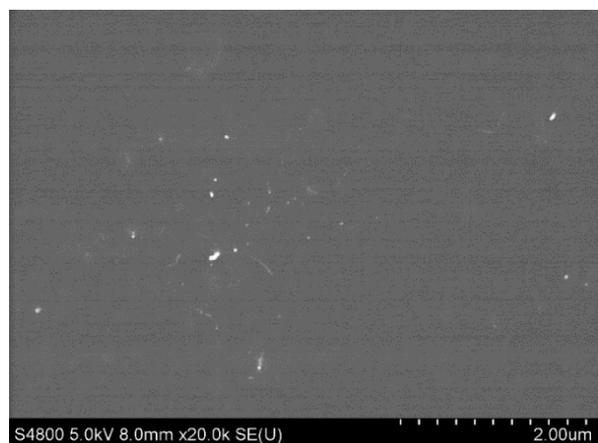
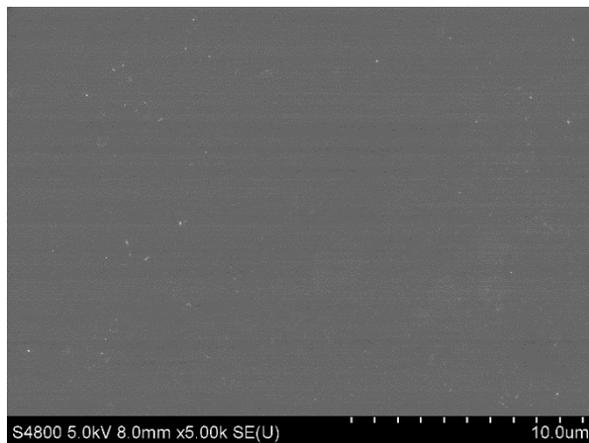


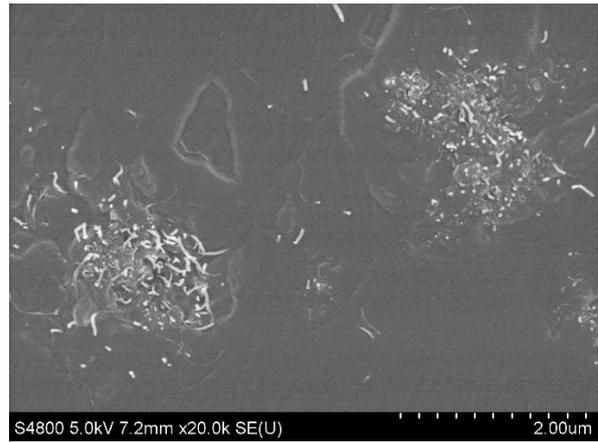
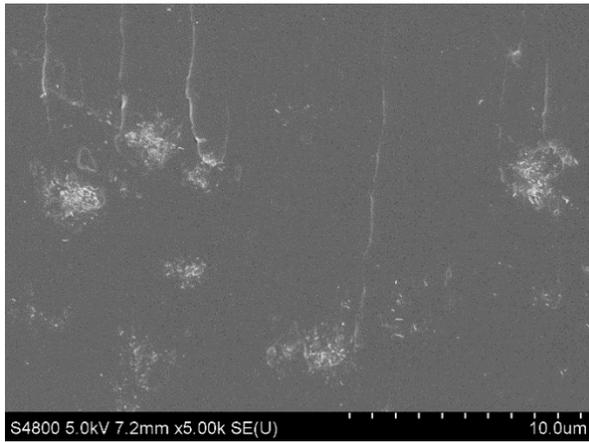
**Figura 3.14** Micrografie della *cross section* dei campioni ottenuti dalle formulazioni tal quali (rispettivamente C-AESO:IBOMA/80:20, D-AESO:IBOMA/70:30 e F- AESO:IBOMA/50:50) ad un ingrandimento 100x.



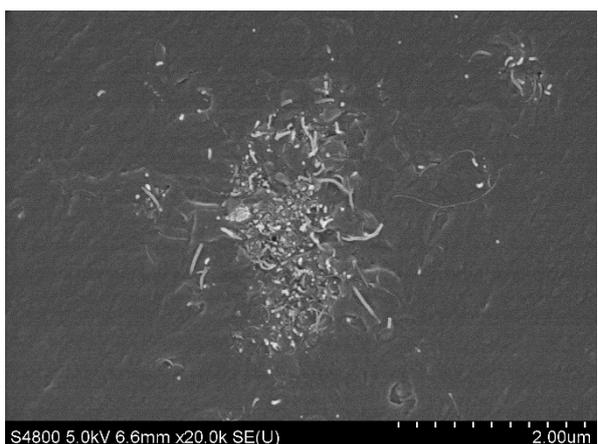
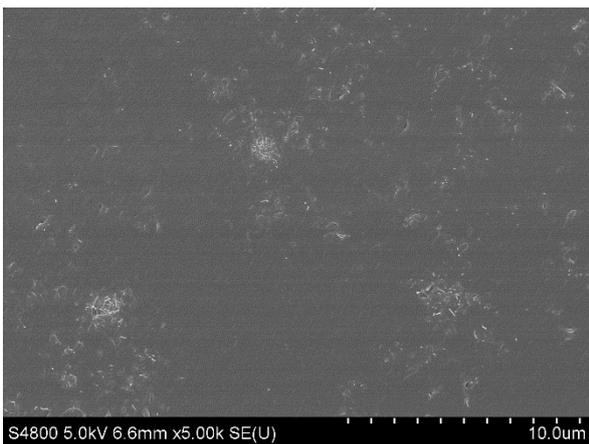
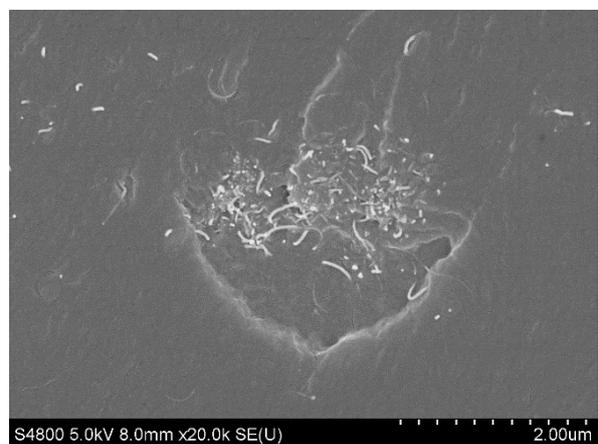
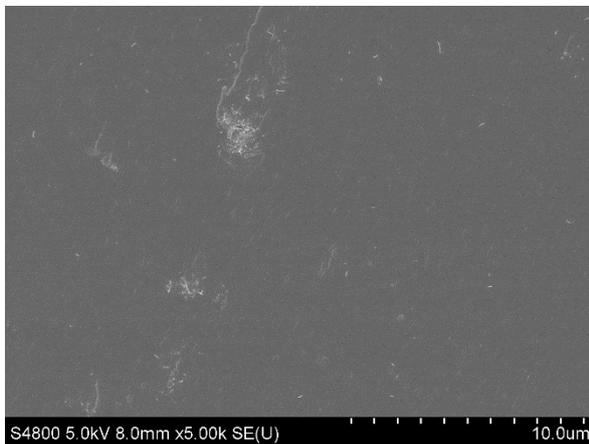


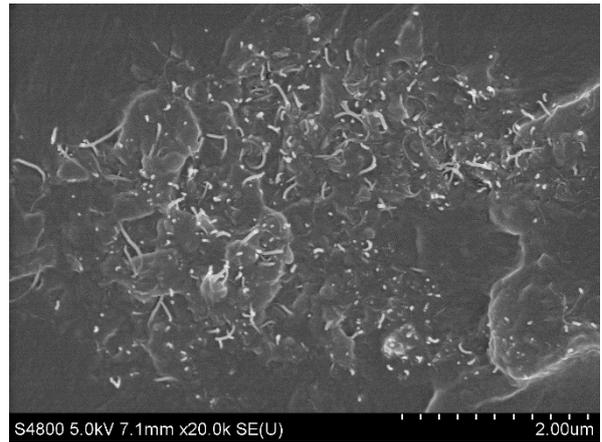
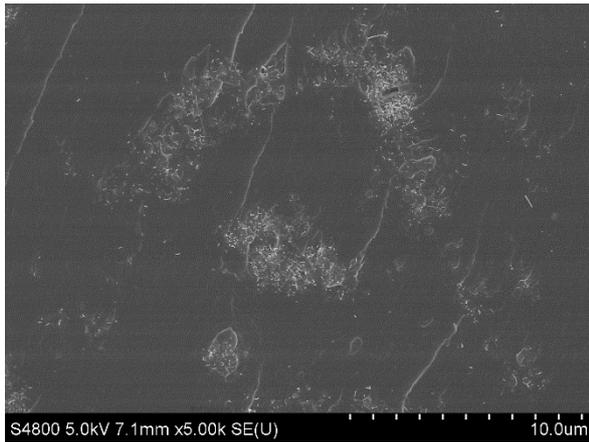
**Figura 3.15** Micrografie della *cross section* dei campioni ottenuti dalle formulazioni in composito con una concentrazione di 0,4 wt% CNTs (rispettivamente C\_2, D\_2, F\_2) ad un ingrandimento 250x.



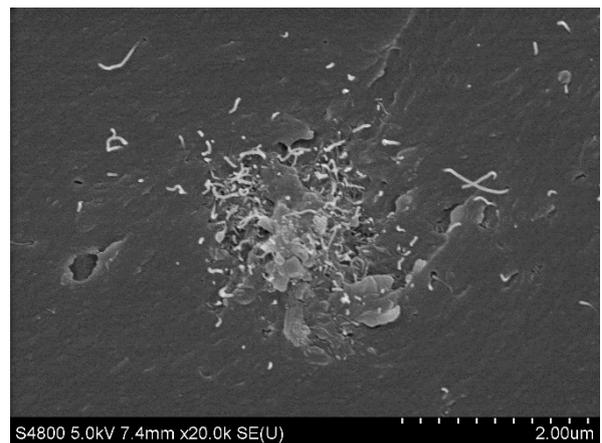
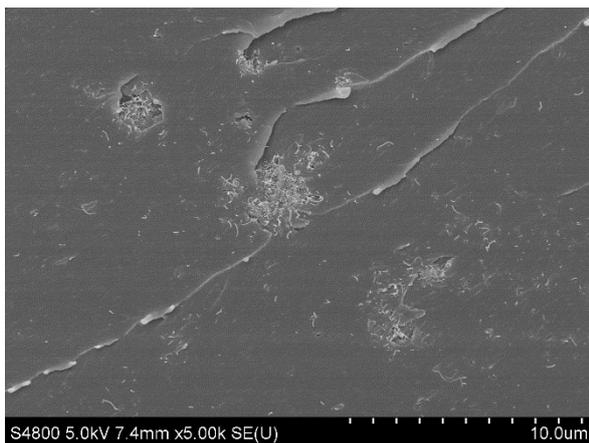
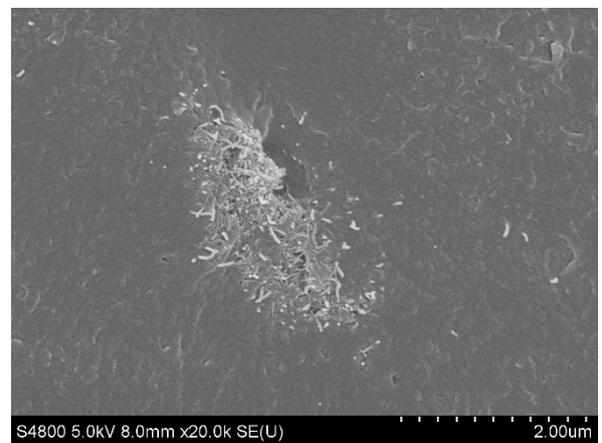
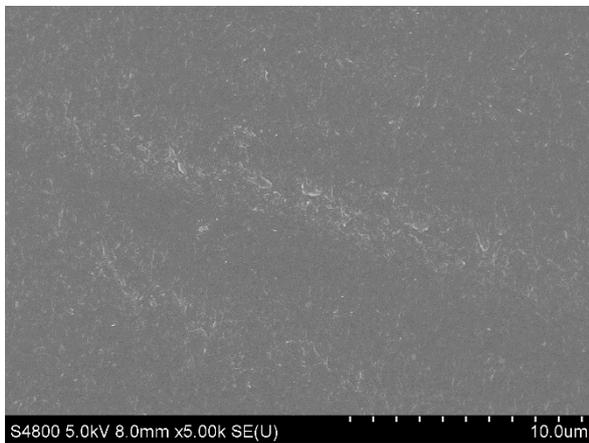


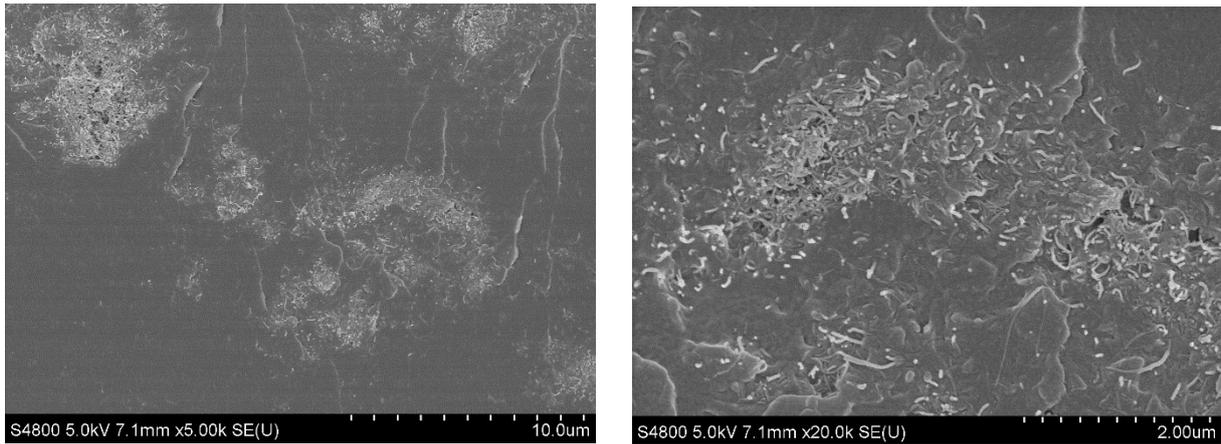
**Figura 3.16** Micrografie della *cross section* dei campioni ottenuti dal sistema AESO:IBOMA/80:20+CNTs (a sinistra C\_1, C\_2, C\_3 a 5000x e, a destra, a 20000x).





**Figura 3.17** Micrografie della *cross section* dei campioni ottenuti dal sistema AESO:IBOMA/70:30+CNTs (a sinistra D\_1, D\_2, D\_3 a 5000x e, a destra, a 20000x).





**Figura 3.18** Micrografie della *cross section* dei campioni ottenuti dal sistema AESO:IBOMA/50:50+CNTs (a sinistra F\_1, F\_2, F\_3 a 5000x e, a destra, a 20000x).

### 3.4.2 Proprietà di conducibilità elettrica: costruzione della curva di percolazione

Le proprietà elettriche di un composito vengono misurate in termini di resistenza. Cariche con una buona conducibilità elettrica possono creare un *network* percolativo tridimensionale che consente il passaggio di elettroni attraverso il materiale. Questo è il modo più comune per convertire un materiale isolante in un conduttore elettrico. La concentrazione limite della carica per cui si ha una netta caduta della resistenza elettrica è chiamata soglia di percolazione. Dalla figura 3.19 è possibile notare come i campioni si comportino come dei resistori pseudoideali, ovvero come dei bipoli passivi che mantengono un valore della resistenza (o conduttanza) costante qualunque siano i valori della tensione e della corrente. La caratteristica esterna si esprime attraverso la legge di Ohm:

$$\Delta V = R \cdot I = \frac{I}{G}$$

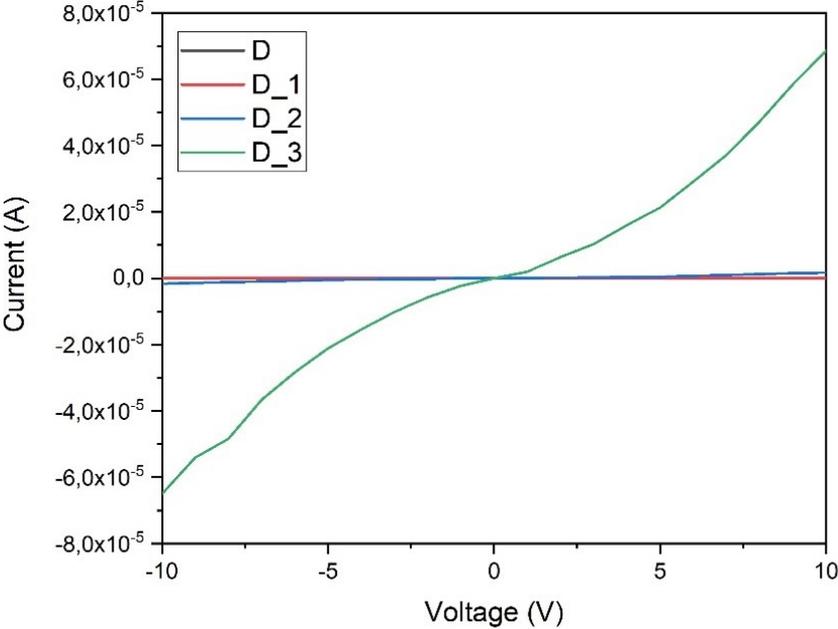
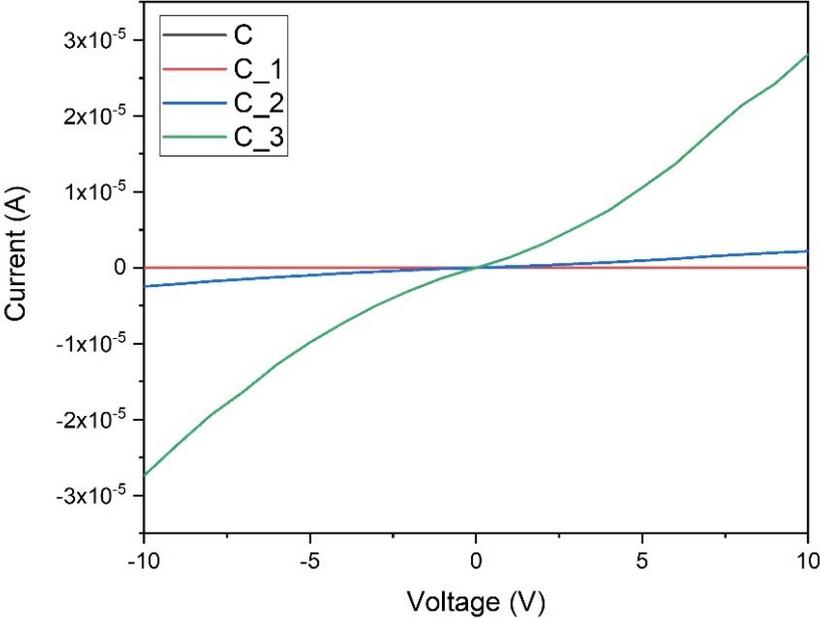
Dove  $\Delta V$  e  $I$  sono rispettivamente la tensione e la corrente di bipolo,  $R$  la resistenza e  $G$  la conduttanza.

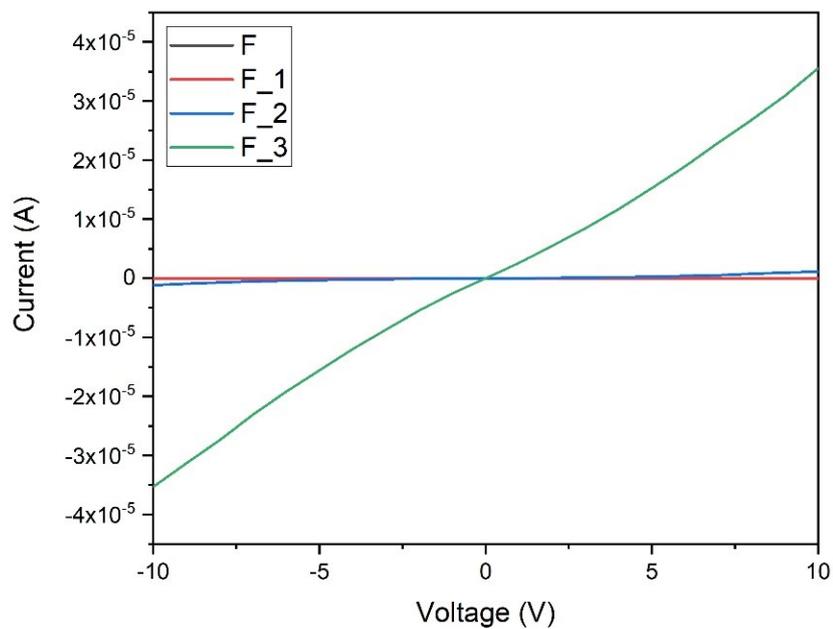
La conducibilità elettrica  $\sigma$ , che è il reciproco della resistività  $\rho$ , è stata misurata attraverso l'espressione:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{t}{R \cdot A} = \frac{t \cdot G}{A}$$

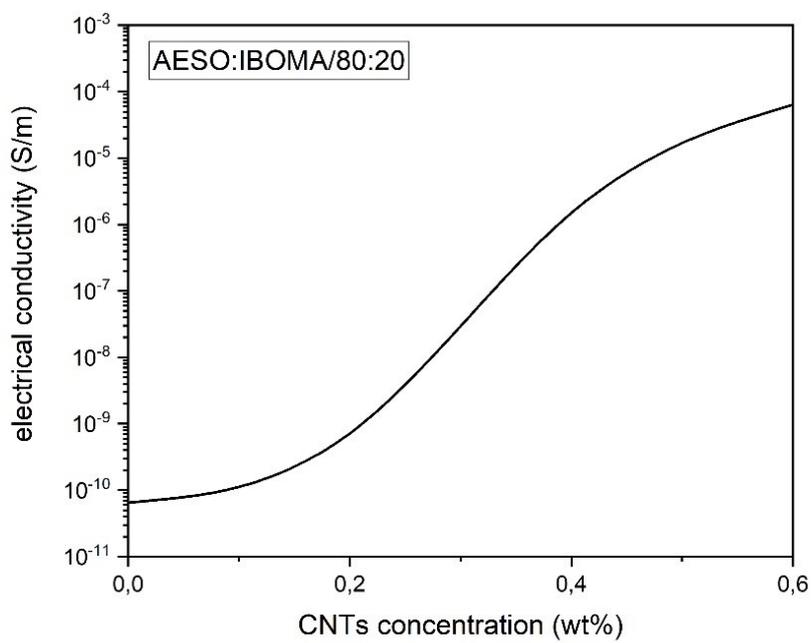
Dove  $t$  è la distanza tra i due elettrodi, ovvero lo spessore del campione, e  $A$  l'area degli elettrodi. Immaginando una disposizione casuale dei CNTs nel polimero, si può verificare una situazione per cui il passaggio di corrente sia possibile anche quando due nanotubi non sono in contatto. Se la distanza tra i nanotubi di carbonio è sufficientemente piccola, le cariche elettriche possono essere trasferite per effetto *tunneling*. Questo spiegherebbe perché la conducibilità elettrica aumenta prima che si arrivi alla soglia di percolazione. Come si può notare dalle curve di percolazione in figura 3.20, la conducibilità elettrica dei nanocompositi è governata dalla concentrazione di CNTs perché le matrici polimeriche sono tipicamente isolanti.

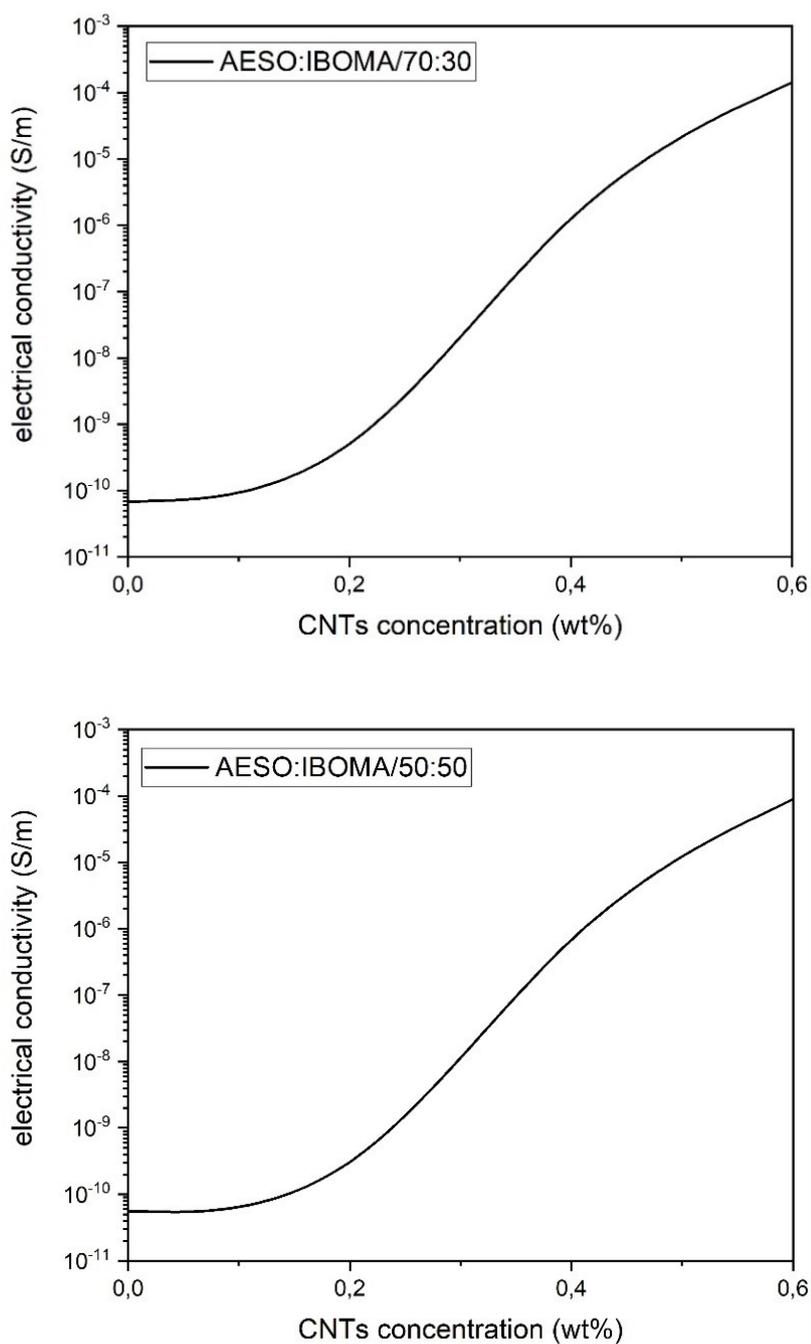
Per ogni sistema AESO:IBOMA esaminato, la soglia di percolazione si assesta intorno ad un valore della concentrazione di CNTs di 0,4 wt%. Una volta superato il valore di soglia, si registrano i più alti valori di conducibilità elettrica.





**Figura 3.19** Caratteristica esterna dei film fotoreticolati in materiale composito.





**Figura 3.20** Curve di percolazione per ciascun sistema esaminato.

In tabella 3.8 e 3.9 vengono riportati i valori di resistenza, conduttanza, resistività e conducibilità elettrica per ciascun film di prova esaminato.

**Tabella 3.8** Tabella dei valori di resistenza e conduttanza.

COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	wt% CNTs	RESISTENZA ( $\Omega$ )	CONDUTTANZA ( $\Omega^{-1}$ )	SPESSORE (m)
80:20	C	0	$4,79 \cdot 10^{11}$	$2,09 \cdot 10^{-12}$	$6,12 \cdot 10^{-4}$
	C_1	0,2	$2,29 \cdot 10^{11}$	$4,36 \cdot 10^{-12}$	$6,14 \cdot 10^{-4}$
	C_2	0,4	$4,60 \cdot 10^6$	$2,17 \cdot 10^{-7}$	$5,41 \cdot 10^{-4}$
	C_3	0,6	$4,03 \cdot 10^5$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$
70:30	D	0	$5,46 \cdot 10^{11}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$	$7,27 \cdot 10^{-4}$
	D_1	0,2	$4,83 \cdot 10^{11}$	$2,07 \cdot 10^{-12}$	$8,33 \cdot 10^{-4}$
	D_2	0,4	$6,91 \cdot 10^6$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$5,62 \cdot 10^{-4}$
	D_3	0,6	$1,75 \cdot 10^5$	$5,71 \cdot 10^{-6}$	$4,89 \cdot 10^{-4}$
50:50	F	0	$4,84 \cdot 10^{11}$	$2,06 \cdot 10^{-12}$	$5,27 \cdot 10^{-4}$
	F_1	0,2	$4,92 \cdot 10^{11}$	$2,03 \cdot 10^{-12}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$
	F_2	0,4	$1,11 \cdot 10^7$	$9,05 \cdot 10^{-8}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$
	F_3	0,6	$2,98 \cdot 10^5$	$3,35 \cdot 10^{-6}$	$5,21 \cdot 10^{-4}$

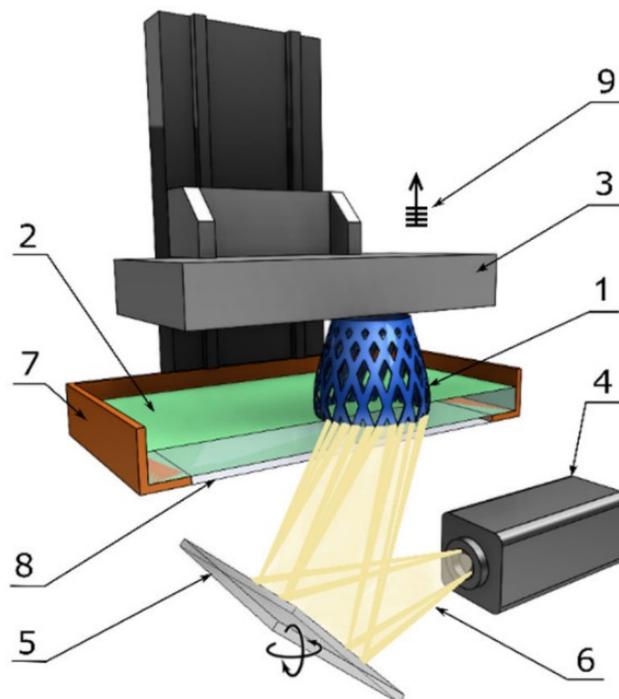
**Tabella 3.9** Tabella dei valori di resistività e conducibilità elettrica.

COMPOSIZIONE (AESO:IBOMA)	NOME	wt% CNTs	RESISTIVITÀ ( $\Omega \cdot m$ )	CONDUCIBILITÀ (S/m)
80:20	C	0	$1,54 \cdot 10^{10}$	$6,51 \cdot 10^{-11}$
	C_1	0,2	$7,34 \cdot 10^9$	$1,36 \cdot 10^{-10}$
	C_2	0,4	$1,67 \cdot 10^5$	$5,98 \cdot 10^{-6}$
	C_3	0,6	$1,57 \cdot 10^4$	$6,37 \cdot 10^{-5}$
70:30	D	0	$1,47 \cdot 10^{10}$	$6,79 \cdot 10^{-11}$
	D_1	0,2	$1,14 \cdot 10^{10}$	$8,79 \cdot 10^{-11}$
	D_2	0,4	$2,41 \cdot 10^5$	$4,14 \cdot 10^{-6}$
	D_3	0,6	$7,02 \cdot 10^3$	$1,43 \cdot 10^{-4}$
50:50	F	0	$1,81 \cdot 10^{10}$	$5,54 \cdot 10^{-11}$
	F_1	0,2	$1,94 \cdot 10^{10}$	$5,15 \cdot 10^{-11}$
	F_2	0,4	$4,65 \cdot 10^5$	$2,15 \cdot 10^{-6}$
	F_3	0,6	$1,12 \cdot 10^4$	$8,89 \cdot 10^{-5}$

### 3.4.3 Stampa 3D-DLP: definizione delle migliori condizioni di processo

I processi di *vat photopolymerization*, e in particolare la 3D-DLP (figura 3.21), sono processi di stampa ideali per creare oggetti con dettagli accurati e con una buona finitura superficiale. Un requisito che accomuna tutte le tecnologie di stampa 3D è l'utilizzo di una resina fotosensibile di bassa viscosità e dalla buona fluidità. Se la viscosità della resina fosse troppo alta si avrebbe una scarsa fluidità e quindi tempi di produzione più lunghi, rallentando così le operazioni di *recoating* (sempre nuova resina deve rivestire la superficie che ha reagito dopo che ogni *layer* è stato polimerizzato). D'altra parte, resine poco viscosi e quindi dal basso peso molecolare sono più reattive e porterebbero all'ottenimento di un materiale eccessivamente duro e fragile.

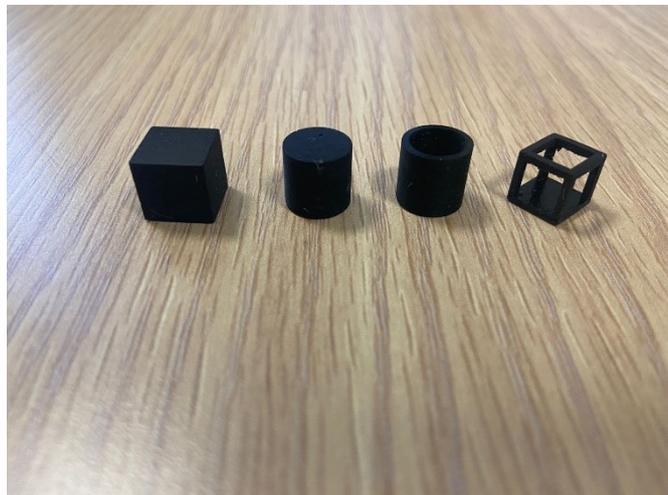
Inoltre, il *cure depth* deve essere adeguato e quindi la resina deve essere abbastanza trasparente da consentire la reticolazione dell'intero *layer*. Un altro aspetto problematico riguarda l'*over-curing*. Ogni volta che la resina non ha reagito o ha reagito solo parzialmente, un'operazione di *post-curing* è necessaria per portare a solidificazione l'oggetto nella sua interezza e far sì che abbia le proprietà meccaniche desiderate. Tuttavia, prolungare i tempi di esposizione in modo eccessivo avrebbe come risultato un effetto di *over curing*, o, nei casi peggiori, il decadimento delle proprietà e quindi delle performance. D'altronde, anche una corretta esposizione potrebbe portare a delle conseguenze negative. Ci potrebbe essere un sensibile effetto di ritiro e conseguente perdita di accuratezza nella stampa. Questo deriva probabilmente dalla possibilità che radicali possano rimanere intrappolati nella struttura acrilica 3D. Più una resina viene funzionalizzata, più rapidamente reticola e indurisce, prevenendo la diffusione dei radicali. Ad una minore funzionalità consegue, invece, un minor ritiro ma una polimerizzazione più lenta.



**Figura 3.21** Principali componenti di una stampante 3D-DLP: 1-parte stampata; 2-resina liquida; 3-piattaforma di stampa; 4-sorgente UV; 5-proiettore digitale; 6-fascio di luce; 7-serbatoio della resina; 8-finestra trasparente all'UV; 9- elevazione *layer by layer*. [78].

L'aggiunta del *filler* nella formulazione ha un effetto positivo in termini di riduzione del ritiro e quindi migliore accuratezza. Infatti, esso limita la mobilità delle catene polimeriche prevenendo un'eccessiva contrazione, a cui la carica non è soggetta. Per garantire le migliori condizioni di stampa, però, le resine composite devono essere stabili per tutta la durata del processo; dunque, si devono prevenire la sedimentazione e l'agglomerazione della carica. Inoltre, il *filler* non deve causare fenomeni di *scattering* della luce o compromettere la trasparenza della formulazione per eccessivo assorbimento.

Sulla base di queste considerazioni si è scelta quale formulazione, tra quelle oggetto della precedente caratterizzazione, si prestasse meglio ad un'applicazione di stampa 3D-DLP. Si è deciso di processare la formulazione con un maggior contenuto del diluente reattivo e di CNTs (AESO:IBOMA/50:50+0,6 wt% CNTs). Sono state tentate diverse prove di stampa per poter stabilire quali fossero i parametri ottimali di processo per la suddetta formulazione. Sono stati stampati diversi campioni dalla geometria relativamente complessa alla temperatura di 50°C (figura 3.22). Lo spessore ottimale del singolo *layer* è stato di 50 µm. Variare lo spessore del *layer* influenza sia il comportamento meccanico che l'accuratezza geometrica. Nonostante un *layer* dallo spessore minore permetta di catturare dettagli più piccoli e complessi della parte stampata, lo spessore controlla anche la profondità di penetrazione della luce attraverso i *layer* precedentemente polimerizzati. Riducendo lo spessore, la profondità a cui penetra la luce aumenta causando ulteriore reticolazione dei *layer* sottostanti. Questo valore dello spessore è stato scelto in combinazione con un tempo di esposizione di 8 s e irraggiamento di 35 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.22** Parti stampate in 3D nelle condizioni ottimali di processo.



## 4. Conclusioni

In questo studio, un monomero monofunzionale IBOMA è stato impiegato come diluente reattivo per la resina AESO con lo scopo di produrre una formulazione polimerica termoindurente di origine naturale che reticolasse tramite polimerizzazione radicalica fotoindotta. A causa della ridotta funzionalità del metacrilato, il modulo elastico diminuisce in risposta ad una minore densità di reticolazione, mentre la tenacità aumenta.

È di fondamentale importanza sapere quale sia la temperatura di lavoro del *coating* e, in particolare, quanto questa sia vicina alla temperatura di transizione vetrosa. Da questo dipende, infatti, lo stato fisico del coating e il suo comportamento. Se la  $T_g$  è inferiore alla temperatura di lavoro del *coating*, quest'ultimo appare flessibile, dalle scarse proprietà barriera (verso sostanze chimiche, ossigeno, acqua) mentre se la  $T_g$  è superiore alla temperatura di lavoro, il coating appare duro e in parte fragile, e dalle alte proprietà barriera. Riducendo la densità di reticolazione è possibile aumentare la  $T_g$ , ma basse densità di reticolazione sono difficili da realizzare senza usare un elevato contenuto del diluente reattivo monofunzionale.

Uno dei metodi più noti per personalizzare le proprietà meccaniche e fisiche di un polimero consiste nell'aggiunta di *filler* o *nanofiller*. Uno dei più importanti benefici di aggiungere CNTs alla matrice polimerica è la possibilità di ottenere materiali elettricamente conduttivi per applicazioni nel campo dell'elettronica. Lo smaltimento di questo tipo di prodotti ha come risultato una grande quantità di scarti, spesso difficili da trattare e dal diverso grado di tossicità. A causa della loro scarsa durabilità e del loro alto tasso di sostituzione, è necessario identificare materiali alternativi che possano essere processati senza richiedere gravi conseguenze per l'ambiente.

Il diluente e la resina utilizzati in questo studio derivano da fonti biorinnovabili e hanno un'elevata sostenibilità, se quantificata al loro contenuto di carbonio organico. Gli acrilati dell'olio di soia sintetizzati dall'olio di soia epossidato rappresentano una valida alternativa alle comuni resine presenti sul mercato per applicazioni di *additive manufacturing*. I prototipi realizzati hanno dimostrato un'alta compatibilità della resina di origine naturale con la tecnologia DLP su scala microscopica. In fase di lavorazione, una formulazione così concepita mostrerebbe numerosi vantaggi in termini di scarse emissioni di VOC, bassa tossicità, viscosità ridotte e personalizzazione della temperatura di transizione vetrosa. L'industria dei polimeri è ancora subordinata all'impiego di materiali di origine fossile e, in questi anni, è sempre più pressante la richiesta di trovare nuove strategie di sviluppo ecosostenibili. La biomassa rappresenta una fonte di energia promettente perché le materie prime che ne derivano possono essere lavorate con un basso impatto ambientale attraverso processi di produzione energeticamente più efficienti di quelli richiesti per le plastiche derivate dal petrolio. La transizione verso plastiche e polimeri "*fossil free*" sta portando nuove prospettive di mercato per ogni tipo di applicazione e la produzione di nanocompositi affidabili e di origine naturale, facendo uso di fonti rinnovabili, fa parte di un progetto destinato a concretizzarsi in futuro.



## Bibliografia

- [1] Yin S. and O'Brien M., New Polyester Polyols for Energy-Curable Ink Applications. *Radtech Rep.*, 2013, **1**, 18.
- [2] Bachmann C. and Cantor S., UV Structural Adhesives and Sealants. *Adhes. Age*, 1999, **April**, 24.
- [3] Dehkordi P. and Lennox J., An Explosion Proof UV Curable Sealant System. *Adhes. Seal. Indus.*, 2011, **May**, 35.
- [4] Goetz J., Kwisnek L. and Nazarenko S., From Gas Barriers to High Gas Flux Membranes: UV-Cured Thiol-ene Networks for Transport Applications. *Radtech Rep.*, 2012, **4**, 27.
- [5] Spyrou E. and Ebbing-Ewald M., Method for Producing Radiation Curable Formulations with Increased Corrosion Protection on Metal Substrates and Formulations of this Type, US8222312, 2012.
- [6] Sanders D., Advances in Patterning Materials for 193 nm Immersion Lithography. *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 321.
- [7] Eiroma K., Hakola L., Hast J., Maaninen A. and Petaja J., UV Curing for Printed Electronics. *Radtech Rep.*, 2007, **September/October**, 31.
- [8] Vanasse T., Gupta G. and Meridew J., Metallic Structures Having Porous Regions from Imaged Bone at Predefined Anatomic Locations, US20140025181, 2014.
- [9] Sun J., Zhao X., Illeperuma W., Chaudhuri O., Oh K., Mooney D., Vlassak J. and Suo Z., Highly Stretchable and Tough Hydrogels. *Nature*, 2012, **489**, 133.
- [10] Ling Q. D., Liaw D. J., Zhu C. X., Chan D. S. H., Kang E. T. and Neoh K. G., Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**(10), 917-978.
- [11] Sangermano M., Pegel S., Pötschke P. and Voit, B., Antistatic epoxy coatings with carbon nanotubes obtained by cationic photopolymerization. *Macromolecular rapid communications*, 2008, **29**(5), 396-400.
- [12] Jaswal S. and Gaur B., New trends in vinyl ester resins. *Reviews in Chemical Engineering*. 2014, **30**(6), 567-581.
- [13] Liu P., Gu A., Liang G., Guan Q., Yuan L., Preparation and properties of novel high-performance UV-curable epoxy acrylate/hyperbranched polysiloxane coatings. *Prog. Org. Coat.* 2012, **74**, 142-150.
- [14] Schwalm, Reinhold, *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. Elsevier Science, 2006.
- [15] Dietliker K. and Crivello J. V., In *Photoinitiators for Free Radical, Cationic and Anionic Photopolymerization*, 2nd ed., Vol. 3, In *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints*, G. Bradley, ed., John Wiley and Sons/SITA Technology, London, 1998, Chapter 4.

- [16] Lago M. A., Rodriguez-Bernaldo de Quiros A., Sendón R., Bustos J., Nieto M. T. and Paseiro P., Photoinitiators: a food safety review. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2015 **32**(5), 779-798.
- [17] Beech S., Noimark S., Page K., Noor N., Allan E., Parkin I., Incorporation of Crystal Violet, Methylene Blue and Safranin O into a Copolymer Emulsion-The Development of a Novel Antimicrobial Paint. *RSC Adv*, 2105, **5**, 26364-26375.
- [18] *L'Enciclopedia degli idrocarburi*, Istituto della Enciclopedia Italiana fondata da Giovanni Treccani, 2008, Vol. 5.
- [19] Barner-Kowollik C., Acrylate free radical polymerization: From mechanism to polymer design. *Macromol. Rapid Commun*, 2009, **30**, 1961-1963.
- [20] Greenley R. Z., Free Radical Copolymerization Reactivity Ratios. In: Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., editors. *Polymer Handbook*. New York: J. Wiley & Sons Inc, 1999, Chapter 2.
- [21] Odian G., *Principles of Polymerization*, 2nd ed., New York: Wiley Interscience, 1982.
- [22] Rabek J. F., *Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers. Theory and applications*, New York: Wiley, 1987, Chapter 5, 169.
- [23] Lyubimova, T. and Righetti P. G., On the kinetics of photopolymerization: a theoretical study. *Electrophoresis*, 1993, **14**(1), 191-201.
- [24] Dušek K., Network formation involving polyfunctional polymer chains. In: Stepto RFT, editor. *Polymer networks: principles of their formation, structure and properties*. London: Blackie Academic and Professional, 1998, Chapter 3.
- [25] Lovestead T. M., O'Brien A. K., Bowman C. N., Models of multivinyl free radical photopolymerization kinetics. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2003, **159**, 135-143.
- [26] Matias J. M., Bartolo P. J., Pontes A. V., Modeling and simulation of photofabrication processes using unsaturated polyester resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**, 3673-3685.
- [27] Decker C., The use of UV irradiation in polymerization. *Polym. Int.*, 1998, **45**, 133-141.
- [28] Bowman C. N., Kloxin C. J., Toward an enhanced understanding and implementation of photopolymerization reactions. *AIChE J.*, 2008, **54**, 2775-2795.
- [29] Achilias D. S., A Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions. *Macromol. Theory Simul.*, 2007, **16**, 319-347.
- [30] Mayo F. R., Lewis F. M., Copolymerization. I. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate. *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**(9), 1594-1601.
- [31] Udding-Lourier S., Bajjards R. A., Feima N. W., RadTech Europe 1999, Conference Proceedings, 1999, 607-613.

- [32] Burget D., Mallein C., Manguiere-Guyonnet F., Fouassier J. P., Varelas C. G., Apostolatos S., Charalambopoulou G., Manea M. and Lundmark S., RadTech Europe 2003, Conference Proceedings, 2003, Vol. 1, 57-62.
- [33] Paraskar P. M., Hatkar V. M. and Kulkarni R. D., Facile synthesis and characterization of renewable dimer acid-based urethane acrylate oligomer and its utilization in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2020, **149**, 105946.
- [34] Moon, J. I., Lee Y. H. and Kim, H. J., Synthesis and characterization of acrylic-grafted polyester coatings for automotive pre-coated metal. *Progress in Organic Coatings*, 2012, **75**(3), 162-169.
- [35] Allen N. S., Lo C. K. and Salim M. S., RadTech Europe '89, Florence, 1989.
- [36] Bolon D. A. and Webb K. K., Barrier coats versus inert atmospheres. The elimination of oxygen inhibition in free-radical polymerizations. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, **22**(9), 2543-2551.
- [37] Webster G., Bradley G., Lowe C., A Compilation of Oligomers & Monomers Commercially Available for UV Today, *SITA Technology*, Edingburgh and London, UK 2001.
- [38] Schrof, W., Binder, H., Schwalm, R. and Weiguny, S., Cationic UV curing: Benefits of formulating epoxides and vinyl ethers together, RadTech Europe 1999, Conference Proceedings. 1999, 99–102.
- [39] Decker C. and Decker D., Photoinitiated Polymerization of Vinyl Ether and Acrylate Monomer Mixtures. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1997, **34**(4), 605-625.
- [40] Crivello J.V. et al., *Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Polymerization*, 2nd ed., J. Wiley and Sons, 1998, Vol. 3, 327.
- [41] Fouassier J. P., "Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring". Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1995.
- [42] Davidson R. S., The chemistry of photoinitiators-some recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993, **73**(2), 81-96.
- [43] Fouassier J. P., *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring-Fundamentals and Applications*, Hanser Publisher, 1995, Chapter 4.
- [44] Mendes-Felipe C., Oliveira J., Etxebarria I., Vilas-Vilela J. L., Lanceros-Mendez S., State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies. *Adv. Mater. Technol.*, 2019, **4**, 1800618.
- [45] Zweifel H., *Stabilisation of Polymeric Materials*, Springer-Verlag, 1998.
- [46] Schwalm R., Binder H., Funhoff D., Lokai M., Schrof W. and Weiguny S., Vinyl ethers in UV curing: Copolymers with acrylates and unsaturated polyesters, RadTech Europe 1999, Conference Proceedings, 1999, 103–109.

- [47] Pfaendner R., (Photo)oxidative Stabilization of Flame-Retarded Polymers, Constantine D. Papaspyrides, Pantelis Kiliaris, *Polymer Green Flame Retardants*, Elsevier, 2014, Chapter 13, 419-439.
- [48] Decker C., UV-radiation curing chemistry. *Pigment & Resin Technology*, 2001, **30**(5), 278-286.
- [49] Decker C., The use of UV irradiation in polymerization. *Polymer International*, 1998, **45**(2), 133-141.
- [50] Dong J., He J., Jia C., Song Y., He Z., Wei H., Zhang T., Zheng W., Jiang Z., Huang Y., Growth of carbon black onto continuous carbon fiber to produce composites with improved mechanical and interfacial properties: A step closer to industrial production. *Composites Science and Technology*, 2019, **173**, 83-89.
- [51] Liao W. B. and Tseng F. P., The effect of long-term ultraviolet light irradiation on polymer matrix composites. *Polymer composites*, 1998, **19**(4), 440-445.
- [52] Kumar B. G., Singh R. P. and Nakamura T., Degradation of carbon fiber-reinforced epoxy composites by ultraviolet radiation and condensation. *Journal of Composite materials*, 2002, **36**(24), 2713-2733.
- [53] Crivello J. V., Narayan R. and Sternstein S. S., Fabrication and mechanical characterization of glass fiber reinforced UV-cured composites from epoxidized vegetable oils. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **64**(11), 2073-2087.
- [54] Endruweit A., Johnson M. S. and Long A. C., Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review. *Polymer composites*, 2006, **27**(2), 119-128.
- [55] Yuan Q., Yang M. B. and Mai Y. W., Ultraviolet curing of glass fibre reinforced polyester composites. *Advanced Composites Letters*, 2000, **9**(5), 341.
- [56] Zhu Y., Romain C. and Williams C., Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 2016, **540**, 354-362.
- [57] P. N. Shah, N. Kim, Z. Huang, M. Jayamanna, A. Kokil, A. Pine, J. Kaltsas, E. Jahngen, D. K. Ryan, S. K. Yoon, R. F. Kovar and Y. W. Lee, Environmentally benign synthesis of vinyl ester resin from biowaste glycerin. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 38673 -38679.
- [58] N. A. Rorrer, J. R. Dorgan, D. R. Vardon, C. R. Martinez, Y. Yang and G. T. Beckham, Renewable Unsaturated Polyesters from Muconic Acid. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6867 -6876.
- [59] Liu T., Hao C., Wang L., Li Y., Liu W., Xin J. and Zhang J., Eugenol-Derived Biobased Epoxy: Shape Memory, Repairing, and Recyclability, *Macromolecules*, 2017, **50**, 8588 -8597.
- [60] Güner F. S., Yağcı Y. and Erciyes A. T., Polymers from triglyceride oils. *Progress in polymer science*, 2006, **31**(7), 633-670.

- [61] Das S. K. and Lenka S., Interpenetrating polymer networks composed of castor oil-based polyurethane and 2-hydroxy-4-methacryloyloxy acetophenone. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **75**, 1487-1492.
- [62] Islam M. R., Beg M. D. H. and Jamari, S. S., Development of vegetable-oil-based polymers. *Journal of applied polymer science*, 2014, **131**(18).
- [63] Pandey S., Rajput B. S. and Chikkali S. H., Refining plant oils and sugars to platform chemicals, monomers, and polymers. *Green Chemistry*, 2021, **23**(12), 4255-4295.
- [64] Ronda J. C., Lligadas G., Galià M., Cádiz V., Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2011, **113**, 46-58.
- [65] Slivniak R., Domb A. J., Lactic acid and ricinoleic acid-based copolymers. *Macromolecules* 2005, **38**, 5545–5553.
- [66] Hiemenz P. C. and Lodge T. P. *Polymer chemistry*, CRC press, 2007.
- [67] Nayak P. L., Natural oil-based polymers: opportunities and challenges. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2000, **40**(1), 1-21.
- [68] Branciforti D. S., Lazzaroni S., Milanese C., Castiglioni M., Auricchio F., Pasini D. and Dondi, D., Visible light 3D printing with epoxidized vegetable oils. *Additive Manufacturing*, 2019, **25**, 317-324.
- [69] Wu B., Sufi A., Ghosh Biswas R., Hisatsune A., Moxley-Paquette V., Ning P. and Simpson, A. J., Direct conversion of McDonald's waste cooking oil into a biodegradable high-resolution 3D-printing resin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **8**(2), 1171-1177.
- [70] Liang B., Li R., Zhang C., Yang Z. and Yuan T., Synthesis and characterization of a novel tri-functional bio-based methacrylate prepolymer from castor oil and its application in UV-curable coatings. *Industrial Crops and Products*, 2019, **135**, 170-178.
- [71] Gan Y. and Jiang X., CHAPTER 1: Photo-cured Materials from Vegetable Oils, *Green Materials from Plant Oils*, 2014, pp. 1-27.
- [72] Wuzella G., Mahendran A. R., Müller U. et al., Photocrosslinking of an Acrylated Epoxidized Linseed Oil: Kinetics and its Application for Optimized Wood Coatings. *J Polym Environ.*, 2012, **20**, 1063–1074.
- [73] Cheong, M. Y., Lye Ooi T., Ahmad S., Yunus W. M. Z. W. and Kuang D., Synthesis and characterization of palm-based resin for UV coating. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **111**, 2353-2361.
- [74] Samuelsson J, Sundell P, Johansson M. Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional acids. *Prog Org Coat.*, 2004, **50**, 193–198.
- [75] Liu T., Guo X., Liu W., Hao C., Wang L., Hiscox W. C., Liu C., Jin C., Xin J. and Zhang J., Selective cleavage of ester linkages of anhydride-cured epoxy using a benign

method and reuse of the decomposed polymer in new epoxy preparation. *Green Chem.*, 2017, **19**, 4364-4372.

- [76] Gandini A., Lacerda T. M., Carvalho A. J., Trovatti E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chem Rev.*, 2016, **116**(3), 1637-1669.
- [77] Liu K., Madbouly S. A. and Kessler M. R., Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol. *European Polymer Journal*, 2015, **69**, 16-28.
- [78] Pagac M., Hajnys J., Ma Q. P., Jancar L., Jansa J., Stefek P., Mesicek, J., A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers*, 2021, **13**, 598.