

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Progettazione di formulazioni fotoreticolabili
da fonti bio-rinnovabili per 3D printing**



Relatore:

Prof. Marco Sangermano

Candidata:

Matilde Porcarello

Marzo 2023

Indice

1	Introduzione.....	1
1.1	Stampa 3D: funzionamento e varie tipologie di stampa.....	1
1.2	Tecniche di VAT polymerization.....	5
1.3	Resine processabili con metodo DLP.....	9
1.3.1	Fotopolimerizzazione radicalica: resine (met)acrilate, sistemi tiolo-ene e tiolo-ino.....	9
1.3.2	Fotopolimerizzazione cationica: resine epossidiche.....	11
1.4	Materiali provenienti da fonti rinnovabili fotopolimerizzabili.....	11
1.5	Scopo del lavoro di Tesi.....	15
2	Materiali e metodi.....	16
2.1	Materiali.....	16
2.2	Preparazione delle formulazioni.....	16
2.3	Stampa 3D e preparazione dei campioni.....	17
2.4	Tecniche di caratterizzazione.....	19
2.4.1	Spettroscopia FT-IR.....	19
2.4.2	Foto calorimetria a scansione differenziale (foto DSC).....	20
2.4.3	Reologia e Fotoreologia.....	21
2.4.4	DMTA.....	21
2.4.5	Prove a trazione.....	22
2.4.6	Scansione 3D.....	22
2.4.7	Microscopio ottico e digitale.....	23
3	Risultati e discussione.....	24
3.1	Studio di reattività con due diversi diluenti reattivi.....	24
3.1.1	Spettroscopia FT-IR.....	24
3.1.2	Foto DSC.....	26
3.1.3	Fotoreologia.....	29
3.1.4	Reologia.....	31
3.2	Caratterizzazione proprietà termomeccaniche e meccaniche dei campioni stampati.....	34
3.2.1	DMTA.....	35
3.2.2	Prove a trazione.....	38
3.3	Caratterizzazione del processo di stampa 3D.....	40
3.3.1	Scanner 3D.....	41
3.3.2	Microscopio ottico e microscopio digitale.....	45
4	Conclusioni.....	49
5	Bibliografia.....	51

1 Introduzione

Negli ultimi decenni lo sviluppo e l'utilizzo di polimeri provenienti da fonti bio-rinnovabili è diventato di fondamentale importanza. Questa necessità è frutto principalmente della preoccupazione nei confronti dei cambiamenti climatici ai quali è sottoposto il pianeta, ma anche dalla scarsità di riserve di petrolio, essendo esso la principale fonte da cui vengono ricavati i materiali polimerici [1]. Anche il tipo di processo con cui vengono sviluppati deve essere tenuto in considerazione, cercando di dare priorità ai metodi di sintesi più "green" (a basso impatto ambientale).

Dal punto di vista delle materie prime si trovano sicuramente, tra i più interessanti, gli oli vegetali. Essi rappresentano una delle possibili fonti per la sintesi di polimeri bio-based, grazie alla presenza di numerosi siti reattivi che possono essere modificati al fine di ottenere dei precursori. Inoltre, la loro elevata disponibilità, ad un costo contenuto, li rende ancora più affascinanti per eventuali applicazioni su larga scala. L'olio di soia (SBO) rientra tra quelli più utilizzati. I derivati della sua diretta polimerizzazione risultano molto viscosi e di scarso interesse a livello di proprietà. Per questo motivo viene spesso modificato attraverso l'inserimento di gruppi funzionali più reattivi. La variante più interessante, soprattutto per la realizzazione di coatings, è l'olio di soia epossidato acrilato (AESO), utilizzato anche nella preparazione di vernici, tinte e applicazioni annesse [2].

Nell'ambito dei processi di sintesi, l'utilizzo della tecnologia UV per il consolidamento dei polimeri è sicuramente tra le tecniche considerate più "green". Questo è correlato alla bassa emissione di specie organiche volatili (VOC), all'elevata efficienza del metodo e alle quantità di energia inferiori utilizzate rispetto ad altri processi che utilizzano ad esempio il calore. Inoltre, la cura UV consente un veloce consolidamento dei materiali conferendo buone proprietà al prodotto finale, rendendo questa tecnologia ampiamente utilizzata per la realizzazione di adesivi, rivestimenti, inchiostri e in ambito dentistico [2].

Per quanto concerne la sostenibilità, anche nel campo dell'additive manufacturing (AM), vi sono degli aspetti che possono contribuire alla riduzione degli scarti e dei consumi energetici. Come primo aspetto, l'utilizzo di un prototipo 3D può minimizzare la produzione di rifiuti o di sottoprodotti indesiderati. Come secondo aspetto, la possibilità di impiegare materiali provenienti da fonti bio rinnovabili anche nell'ambito AM consente di abbandonare sempre di più l'utilizzo di polimeri provenienti da fonti fossili [3].

La combinazione di questi aspetti consente di ottenere un prodotto finale con un impatto ambientale minore in grado di rispettare le sempre più stringenti normative imposte all'industria chimica [2].

1.1 Stampa 3D: funzionamento e varie tipologie di stampa

La stampa 3D, anche conosciuta con il termine più generico "additive manufacturing", è un metodo innovativo utilizzato per la fabbricazione di componenti a partire da un prototipo tridimensionale. Il principio su cui si basa questo metodo risiede nella deposizione di strati successivi di materiale che

può avvenire attraverso procedimenti differenti a seconda della tipologia di stampa utilizzata. In *Figura 1.1* vengono mostrati i principali passaggi su cui si basa ogni processo di stampa 3D.

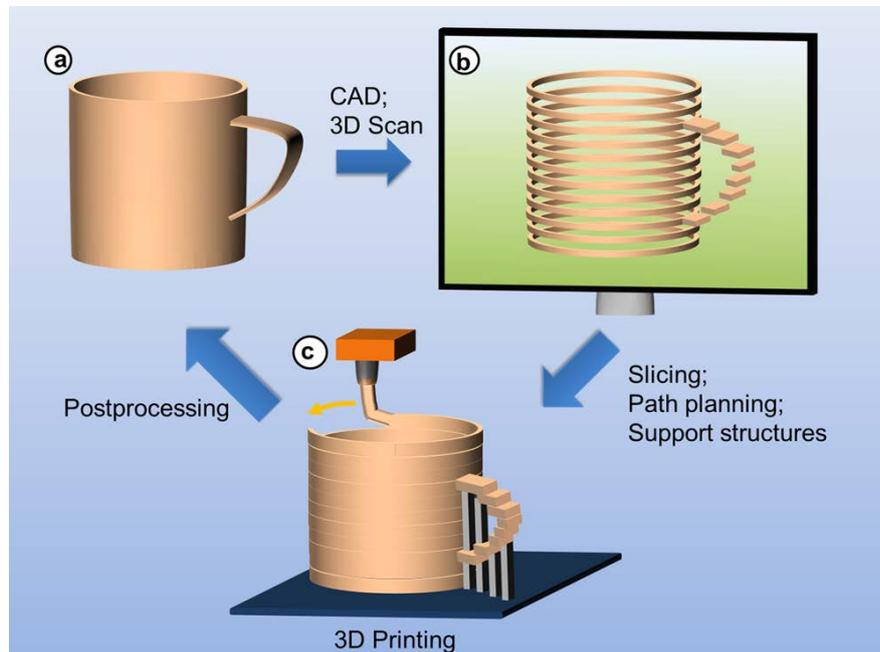


Figura 1.1 - Principi base dell'additive manufacturing: (a) creazione del prototipo digitale, (b) slicing del modello, (c) stampa vera e propria dell'oggetto attraverso deposizione di strati successivi seguita da eventuale post-processing [4].

Tra i vantaggi di questa tecnica, vi è sicuramente la possibilità di creare oggetti con forme diverse, anche con geometrie molto più complesse, rispetto ai metodi tradizionali come la colata, senza la necessità di effettuare trattamenti post processo [5]. Inoltre, è possibile utilizzare una grande varietà di materiali per la stampa, tra cui ceramici, metalli, polimeri, calcestruzzo e materiali compositi, generalmente di matrice polimerica. Questo ha permesso sviluppi nella produzione di componenti nel settore aerospaziale, alimentare [6], delle costruzioni, ma anche nel settore medico per la produzione di tessuti, di denti [7] e ossa sintetiche [8].

Secondo l'American Society for Testing Materials (ASTM) l'additive manufacturing può essere suddivisa in sette categorie che comprendono: VAT polymerization, Material Jetting, Binder Jetting, Material Extrusion, Powder Bed Fusion, Sheet Lamination e Direct Energy Deposition [9]. In seguito, verrà riportata una breve descrizione di ciascuna di queste tecniche, mentre quelle di tipo VAT polymerization saranno approfondite nel paragrafo 1.2, con particolare attenzione alla Direct Light Processing (DLP), tecnologia di stampa 3D utilizzata in questo lavoro di tesi.

- **Material Jetting (MJ):** si basa su un principio simile alla normale stampante ad inchiostro. Tramite degli ugelli viene espulso il materiale sotto forma di piccole gocce ad elevata precisione su un substrato, dove esse si distribuiscono e coalescono. Successivamente alla deposizione di uno strato avviene la solidificazione di esso generalmente attraverso radiazione UV. Solitamente vengono stampate due tipologie di materiali per questa tecnica: il materiale con cui si vuole

stampare l'oggetto in questione ed il materiale di supporto (in caso di particolari sporgenti nell'oggetto stampato), che verrà poi immerso in una soluzione al fine di essere dissolto [10]. Questa tipologia di stampa consente inoltre di stampare diversi materiali funzionali contemporaneamente mantenendo un'elevata risoluzione di stampa, come nel caso di microsistemi basati su inchiostri dielettrici e conduttivi con elettronica incorporata [11].

- Binder Jetting (BJ): è un processo che consente la creazione di un oggetto 3D attraverso la deposizione di un legante (binder) liquido su un letto di polveri, anche noto come “green”. Per ogni strato viene depositata la polvere attraverso un distributore apposito e in seguito viene spruzzato il legante attraverso una testina di stampa, in modo da creare il motivo 2D per lo strato in questione. In alcuni casi è necessaria l'applicazione di calore per l'evaporazione del solvente contenuto nel binder o per favorire il processo di curing. Dopo ogni strato la piattaforma viene abbassata per favorire la deposizione successiva [12]. Alla fine di questo processo di stampa, sono richiesti solitamente dei passaggi di post-processing in quanto l'oggetto risulta essere molto fragile. Nel caso di alcuni materiali metallici e dei ceramici sono necessari step di sinterizzazione, infiltrazione, trattamenti termici e di hot isostatic pressing (per la compattazione), prima dell'utilizzo. Invece per quanto concerne le materie plastiche e la maggior parte dei materiali metallici, non risulta necessario alcun trattamento di post-processing [13], [14].

Questo processo di stampa presenta notevoli vantaggi rispetto alle altre tecniche di AM, poiché, a livello teorico, è possibile lavorare con qualsiasi tipologia di polvere. Inoltre, consente di raggiungere velocità di stampa maggiori rispetto al material jetting, in quanto, in BJ è necessario stampare soltanto il binder che è una parte del volume totale [12].

- Material Extrusion: consiste nell'estrusione attraverso un ugello riscaldato di materiale semi-fuso. Solitamente i materiali utilizzati sono di tipo metallico o polimerico, per il fatto che essi (nella maggior parte dei casi) possiedono delle temperature di fusione non elevate. Infatti, il materiale viene riscaldato fino a $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sopra la sua temperatura di fusione, in modo che riesca a solidificare velocemente prima che venga depositato lo strato successivo di materiale. È anche possibile co-stampare materiali diversi; questo può essere utile per stampare elementi di supporto in presenza di strutture geometriche complesse oppure per stampare oggetti di colore diverso (attraverso l'utilizzo di materiali diversi che possono essere anche miscelati tra loro). I vantaggi di questa tecnica consistono nel fabbricare oggetti 3D ad elevata stabilità termica che non necessitano di post elaborazione chimica. La qualità delle superfici invece risulta essere scarsa a causa dello spessore del filamento, è quindi fondamentale la rifinitura superficiale dei pezzi [15].
- Powder Bed Fusion: questo processo consiste nella fabbricazione di un oggetto, sempre attraverso il principio di deposizione layer-by-layer, utilizzando come materiale di partenza delle polveri. Esse vengono depositate con un rullo all'interno della camera e attraverso il calore

prodotto da un laser o da un fascio di elettroni vengono irradiate e portate a fusione seguendo il pattern stabilito dal file CAD. Grazie alla precisione fornita dal laser e dal fascio di elettroni, è possibile ottenere oggetti di piccole dimensioni ad elevata rifinitura superficiale. Esistono diverse sottocategorie di questo processo: Selective Laser Sintering (SLS), Selective Laser Melting (SLM), Direct Metal Laser Sintering (DMLS), Selective Heat Sintering (SHS) e Electron Beam Melting (EBM). SLS e SLM differiscono per il metodo con cui i vari layer di polveri vengono consolidati: nel primo caso viene sfruttato il principio di sinterizzazione nel secondo caso le particelle vengono fuse. Nel metodo SHS le polveri vengono fuse tramite una testina riscaldata che viene posta a contatto con il letto di polveri seguendo il modello STL. Nell'EBM invece la fonte di calore proviene dal fascio elettronico creato attraverso un filo di tungsteno riscaldata. In questa tecnica è richiesta la presenza di alto vuoto ed elevate temperature, associati di conseguenza ad elevati costi. È possibile ottenere componenti metalliche di elevata qualità e ad elevato controllo microstrutturale [16].

- Sheet Lamination (SL): è stata una delle prime tecnologie di AM. In questa tecnica fogli di materiale vengono tagliati in modo preciso attraverso un cutter meccanico o un laser e successivamente vengono uniti insieme tramite applicazione di pressione o calore. Questo metodo viene chiamato form-then-bond, altrimenti è possibile che avvenga prima l'unione degli strati e poi successivamente il taglio per raggiungere la forma desiderata (bond-then-form). Può essere utilizzato per una grande varietà di materiali come polimeri, ceramici, compositi, metallici e carta. Senza trattamenti di post-processing gli oggetti ottenuti con questo metodo possiedono qualità superficiale e accuratezza dimensionale inferiori rispetto alle tecniche di powder bed. Quindi solitamente non viene utilizzato per realizzazione di forme complesse, mentre può essere vantaggioso utilizzare SL per creare delle strutture di grandi dimensioni [5]. Inoltre, un altro limite risiede nella scarsa capacità di produrre dei pezzi con delle cavità interne [17].
- Direct Energy Deposition (DED): è un metodo utilizzato principalmente per la riparazione di alcuni pezzi (ambito aerospaziale e automotive) o per l'aggiunta di materiale in componenti già finiti [18]. Viene utilizzata come sorgente di energia un laser o un fascio di elettroni che viene focalizzato su una piccola regione del substrato e contemporaneamente viene portato a fusione il materiale di alimentazione, che può essere sottoforma di polvere o di filamento. Dopo la deposizione, il materiale viene solidificato in seguito all'allontanamento del fascio [5]. Grazie all'elevata precisione e alle ridotte dimensioni del fascio, questo metodo consente un'accurata riparazione degli oggetti poiché la fusione risulta molto localizzata. Di conseguenza anche la zona termicamente affetta (ZTA) diminuisce, determinando un livello di distorsione inferiore rispetto alle normali tecnologie di riparazione (tra cui la saldatura con filamento di tungsteno) [19].

1.2 Tecniche di VAT polymerization

VAT polymerization è una tecnica di additive manufacturing in cui il materiale di alimentazione è un fotopolimero che viene inserito all'interno di una vaschetta (vat) e viene fotopolimerizzato attraverso una fonte luminosa. Solitamente nel vat sono presenti il fotopolimero, sottoforma di monomeri e oligomeri, miscelato con il fotoiniziatore, una specie in grado di assorbire la radiazione luminosa. Infatti, quando il fotoiniziatore viene esposto alla luce (UV o visibile) esso innesca la reazione interagendo con i monomeri e gli oligomeri generando catene di lunghezza maggiore [20].

Esistono principalmente due diverse categorie di VAT polymerization: la stereolitografia (SLA) e la digital light processing (DLP). In seguito, sono state sviluppate anche la continuous liquid interface production (CLIP, un'evoluzione del metodo DLP), la two-photon/multiphoton polymerization (TPP) e la computed axial lithography (CAL) [21].

La stereolitografia (SLA) fu il primo esempio di stampante 3D. In questo processo la solidificazione della resina liquida avviene attraverso l'utilizzo di un fascio laser, con cui viene illuminato un determinato pattern sulla superficie della resina. Al termine di questo primo step si ottiene uno strato di resina solidificata fino ad una determinata profondità, ben aderito sulla piattaforma di supporto. Successivamente la piattaforma viene in direzione verticale e viene allontanata dalla superficie della resina liquida, in modo da poter procedere con il layer successivo. Questi passaggi vengono ripetuti fino all'ottenimento dell'oggetto 3D desiderato.

Esistono due configurazioni diverse dell'apparato della stereolitografia: top-down e bottom-up. Nella configurazione top-down la sorgente laser è posizionata sopra la vaschetta, mentre la piattaforma di crescita è immersa nel vat, appena sotto la superficie della resina liquida come mostrato in *Figura 1.2*.

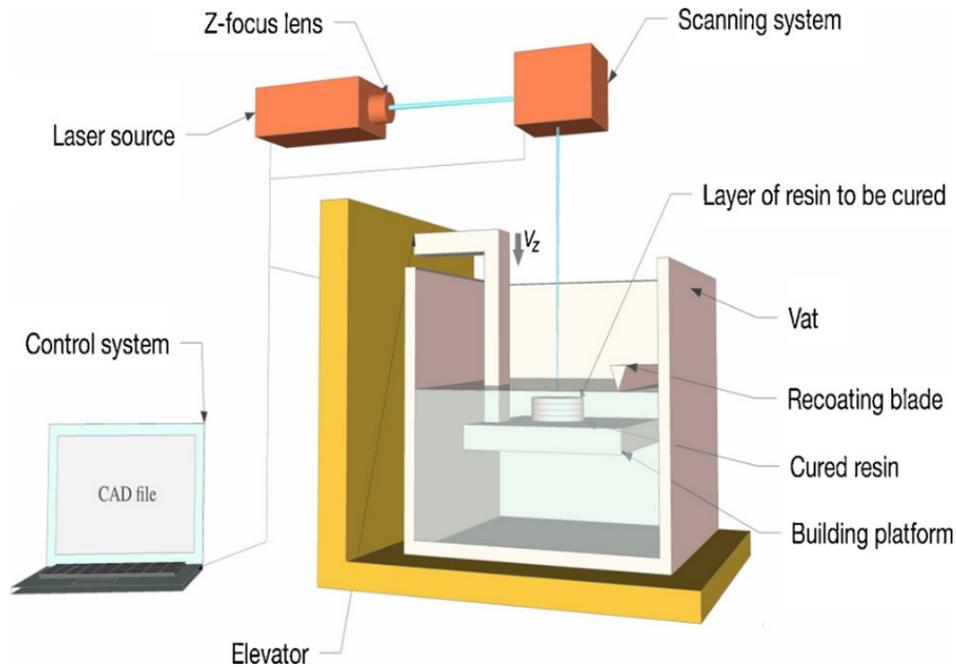


Figura 1.2 - Configurazione top-down per la SLA [22].

In questo modo, solo uno strato sottile di resina viene a contatto con il laser e quindi viene solidificato. Dopo la formazione di ogni layer la piattaforma si abbassa verticalmente, in modo da esporre un altro strato alla radiazione, e così via [23][24].

Vi sono delle criticità connesse a questa tipologia di apparato. In primo luogo, l'abbassamento della piattaforma causa un disturbo nell'equilibrio del livello di resina; questo comporta un consumo di tempo per il ripristino dello stato di equilibrio con abbassamento dell'efficienza dell'intero processo. In secondo luogo, il controllo dello spessore del layer può essere difficile, poiché il livellamento della superficie è controllato soltanto dalla gravità. È possibile ovviare a questa problematica utilizzando una barra livellatrice, aumentando di conseguenza il tempo di processo. Altri svantaggi connesi a questo tipo di configurazione sono: la necessità di grandi quantità di resina (quindi grandi vat) e il costante contatto tra resina liquida e l'ossigeno. Esso può interagire con alcuni monomeri causando un'inibizione del processo di cura, che può rendere l'oggetto stampato appiccicoso e non interamente solidificato [22].

La configurazione bottom-up consente di superare le limitazioni della configurazione precedentemente descritta. In questo caso la sorgente luminosa è posta al di sotto del vat; per questo motivo il fondo del vat deve essere trasparente e soprattutto deve consentire facilmente il distacco degli strati solidificati [25][23], come mostrato in *Figura 1.3*.

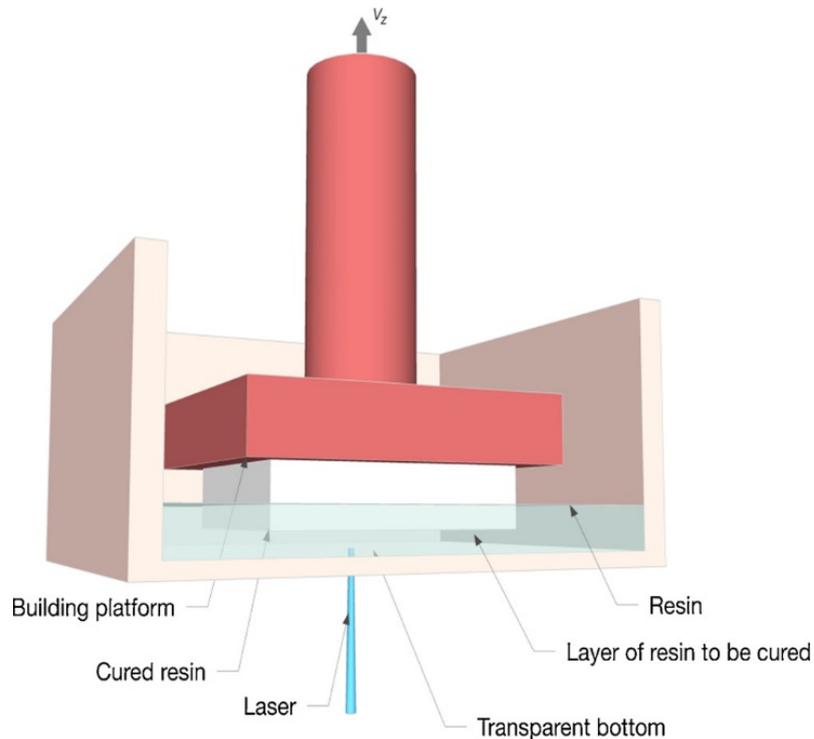


Figura 1.3 - Configurazione bottom-up per la SLA [22].

Per facilitare questo aspetto, possono essere utilizzati dei rivestimenti come il Teflon o film silicici [9]. La piattaforma si trova immersa nella resina liquida, quasi a contatto con il fondo della vaschetta, in modo da lasciare lo spazio per un singolo layer. Una volta avvenuta la scansione dello strato, la piattaforma di crescita si alza per consentire il distacco del layer curato e la formazione di un nuovo strato di resina liquida tra il fondo del vat e lo strato consolidato. Grazie a questa configurazione viene ridotto il contatto tra resina e ossigeno (gli strati polimerizzati sono sempre sul fondo della vaschetta e non a contatto con l'ossigeno), viene ridotta la quantità di resina necessaria alla stampa e l'altezza del pezzo non è limitata dalla profondità della vaschetta. Il metodo bottom-up permette di ottenere una risoluzione verticale maggiore, poiché lo spessore di ogni layer non è controllato dalle proprietà della resina fluida, ma dalla movimentazione verticale della piattaforma.

La digital light processing (DLP) è l'altra tecnica principale di vat polymerization. La configurazione utilizzata dal metodo DLP è corrispondente a quello di tipo bottom-up della stereolitografia rendendo quindi la DLP meno sensibile all'inibizione dell'ossigeno. In questo processo viene utilizzato un sistema di specchi in grado di riflettere la sorgente luminosa chiamato Digital Mirror Device (DMD) [26]. Con questo dispositivo ogni strato viene interamente esposto alla radiazione, rendendo il processo complessivamente più rapido rispetto alla SLA (scansione punto per punto). La risoluzione degli oggetti stampati dipende fortemente dalla tipologia di sorgente luminosa utilizzata. Infatti, nel metodo DLP l'accuratezza sul piano xy dipende dalla matrice di pixel, che è definita a sua volta dalla risoluzione del sistema di specchi del DMD. Nella SLA la risoluzione è determinata dall'impronta del raggio laser sul piano xy, ed è rappresentata da uno spot a diametro variabile. Questo consente alla

SLA una maggiore flessibilità, grazie al movimento libero del fascio laser, a scapito di una velocità di processo ridotta rispetto alla DLP [20].

Un'evoluzione di questo processo è rappresentata dal metodo CLIP. Con questa tecnica viene utilizzata la proiezione digitale con LED e il fondo della vaschetta viene sostituito con un materiale trasparente e permeabile all'ossigeno. In questo modo viene creata una dead zone molto sottile, in cui è presente una quantità sufficiente di ossigeno in grado di inibire la reazione di fotopolimerizzazione, lasciando la resina completamente liquida la quale fluisce all'interfaccia tra la parte stampata e il fondo del vat [20]. La posizione lungo l'asse z della piattaforma di crescita è quindi determinata dalla profondità della dead zone e il suo movimento è continuo, aumentando così la velocità del processo [27].

Un'altra tecnologia innovativa è la Two Photon Polymerization (TPP o 2PP). Come sorgente luminosa in questo caso viene utilizzato un laser a femtosecondi, capace di generare impulsi ad elevata frequenza ed energia. In questo processo l'assorbimento di due fotoni avviene in modo quasi simultaneo in un piccolo volume di resina, inducendo reazioni tra le molecole di fotoiniziatore e i monomeri. La solidificazione della resina avviene quindi all'interno di un volume altamente localizzato, pari a λ^3 , con λ lunghezza d'onda della radiazione [28]. Con questa tecnica è possibile arrivare a risoluzioni molto ridotte, intorno ai 100 nm [21].

La tecnologia più recente è la Computed Axial Lithography (CAL). Si tratta di una tecnica di tipo volumetrico in cui un volume rotante di materiale fotosensibile viene illuminato con una serie di immagini 2D a diverse angolazioni. La sovrapposizione dell'energia luminosa provoca la solidificazione della resina creando un oggetto 3D in un tempo molto ridotto. Inoltre, rispetto alle tecniche layer-by-layer, si ottiene una risoluzione superiore, poiché viene abbandonato l'effetto "a scalino" dovuto alla sovrapposizione di strati diversi [21], [29].

In generale, al termine di ogni processo di stampa sopra descritto, viene rimosso l'eccesso di resina dalla struttura stampata attraverso dei lavaggi in solventi, solitamente effettuati in alcol isopropilico (IPA) e infine, per aumentare le proprietà meccaniche e per completare la polimerizzazione del pezzo, esso viene esposto nuovamente alla radiazione UV [20].

Sebbene la vat polymerization sia considerata una metodologia di stampa generalmente rapida e precisa, vi sono dei compromessi tra elevata velocità di costruzione del pezzo, volume ed alta risoluzione. Ad esempio, la TPP può essere utilizzata per la fabbricazione di strutture complesse di ordine di grandezza pari al micrometro. Tuttavia, le dimensioni del pezzo stampato vengono limitate ad 1 cm^3 . Nel caso della CLIP è possibile realizzare oggetti con risoluzione laterale superiore a $100 \mu\text{m}$, con grandezza complessiva intorno a centinaia di cm^3 . Con la tecnica CAL è possibile generare strutture su larga scala ad elevata velocità, ma con risoluzione limitata (ordine dei mm). Quindi

complessivamente le tecniche più veloci risultano essere CLIP e CAL, mentre quelle a risoluzione più elevata sono la SLA e la DLP [21].

1.3 Resine processabili con metodo DLP

Dal punto di vista dei materiali processabili con questa tipologia di stampa, oltre alla capacità di essere fotopolimerizzati, è necessaria un'adeguata fluidità. Per quanto concerne il primo aspetto, le resine maggiormente utilizzate sono di tipo acrilato, metacrilato oppure le resine epossidiche. La seconda caratteristica viene conferita dal valore viscosità, che deve essere sufficientemente basso da consentire alla resina di fluire all'interno dell'area di stampa, poiché nelle tecniche di vat polymerization non è previsto nessun dispositivo che distribuisca meccanicamente il materiale. Per abbassare il valore di viscosità e ampliare il numero di fotopolimeri stampabili attraverso questi metodi è possibile utilizzare dei diluenti [21]. A bassi valori di viscosità viene facilitata inoltre la diffusione delle molecole che comporta un aumento di reattività durante la fotopolimerizzazione con conseguente riduzione del tempo di processo. Alte viscosità della resina liquida possono rendere difficile il distacco della piattaforma durante la fase di innalzamento dalla formulazione liquida nella configurazione di tipo bottom-up. Inoltre, un'eccessiva viscosità può avere effetti negativi anche sulla risoluzione finale del pezzo [30]. Esistono altre specie che possono migliorare l'accuratezza di stampa delle resine, come gli inibitori di radicali e gli assorbitori di luce. Gli inibitori di radicali vengono utilizzati con gli acrilati per prevenire che gelifichino prematuramente, mentre gli assorbitori di luce possono limitare la profondità di fotopolimerizzazione [21].

Sulla base delle considerazioni effettuate, viene riportata in seguito una descrizione delle resine più comunemente utilizzate con il metodo di stampa DLP, distinguendo quelle che polimerizzano con meccanismo radicalico da quelle con meccanismo cationico.

1.3.1 Fotopolimerizzazione radicalica: resine (met)acrilate, sistemi tiolo-ene e tiolo-ino

È una tipologia di polimerizzazione che sfrutta la realizzazione di radicali a partire dall'assorbimento di luce da parte di un fotoinziatore, grazie alla conversione di questa energia assorbita in specie reattive. Ogni fotoinziatore è in grado di assorbire radiazioni ad una determinata lunghezza d'onda a seconda della sua struttura chimica; quindi, è necessario scegliere accuratamente il tipo di fotoinziatore in base alla sorgente luminosa a disposizione per il processo [4]. Esistono due tipologie di fotoiniziatori radicalici: Norrish tipo I e Norrish tipo II. Quelli di tipo I sono molecole in grado di generare dei frammenti radicalici quando vengono esposti alla radiazione luminosa di una determinata lunghezza d'onda. Quelli di tipo II sono dei sistemi in cui la formazione del radicale avviene per estrazione di un atomo di idrogeno da un donatore chiamato co-inziatore.

Le resine più utilizzate di questa categoria sono quelle (met)acrilate. La funzionalità e il peso molecolare possono influenzare il comportamento della resina. Ad esempio, le resine acrilate

monofunzionali solitamente presentano viscosità inferiori, mentre quelle ad elevata funzionalità presentano elevata viscosità, minore flessibilità e minore tempo di processo [31]. Questo avviene a causa di un'accelerazione nella fase di inizio della polimerizzazione a catena, poiché le reazioni di terminazione risultano essere limitate dalla scarsa mobilità delle catene [32]. L'elevata lunghezza della catena cinetica comporta la formazione di network con bassa uniformità ed elevata fragilità, riducendo così la flessibilità del materiale consolidato. Un basso peso molecolare determina invece una maggiore reattività e rigidità; al contrario un peso molecolare elevato causa una maggiore flessibilità e una minore reattività [31].

Nonostante vengano utilizzate ampiamente nell'ambito della stampa 3D presentano delle limitazioni, tra cui il ritiro volumetrico e l'inibizione dell'ossigeno. Il ritiro dipende dalla struttura del monomero/oligomero utilizzato; ad esempio, gli acrilati con gruppi aromatici e ciclo alifatici sono meno soggetti a questo fenomeno [33]. Le resine (met)acrilate pure gelificano a conversioni molto basse, in base alla funzionalità del monomero di partenza. A causa di ciò la parte di resina non ancora polimerizzata viene limitata nel flusso e un'ulteriore fotopolimerizzazione determina un aumento di stress per ogni nuovo legame formato. A livello macroscopico questo si traduce in un'arricciatura (in gergo *curling*) del pezzo e in distorsioni durante la deposizione dei vari layer [4]. L'utilizzo di resine acrilate ad alto peso molecolare, quindi minor concentrazione di gruppi reattivi, può ridurre il ritiro. Tuttavia, possono presentare elevata viscosità richiedendo utilizzo di calore durante il processo di stampa [34]. Il problema dell'inibizione dell'ossigeno può essere risolto seguendo diverse strategie. In primo luogo, è possibile utilizzare degli additivi come le ammine terziarie. Vi sono tuttavia dei limiti sul loro utilizzo; esse, infatti, non possono essere aggiunte a resine che contengono sia gruppi (met)acrilati ed epossidici poiché inibiscono la polimerizzazione cationica [35]. Inoltre, causano lo scolorimento dei materiali curati. In alternativa è possibile utilizzare delle tipologie di processo come la CLIP, in cui l'inibizione da ossigeno è importante per evitare che la piattaforma di crescita si attacchi al fondo della vaschetta [4].

L'altra categoria di resine che presenta polimerizzazione di tipo radicalico è costituita dai sistemi tiolo-ene e tiolo-ino. I sistemi tiolo-ene derivano dalla reazione dei tioli con il doppio legame carbonio-carbonio (da cui il suffisso *ene*). Essi presentano dei vantaggi rispetto alle resine acrilate e metacrilate. Infatti, non sono sensibili all'inibizione da parte dell'ossigeno [36] e presentano un ritiro inferiore. Questo secondo aspetto è dovuto al meccanismo di reazione a stadi che causa il raggiungimento del punto di gel ad elevati valori di conversione (>30%) [37]. Inoltre, presentano una biocompatibilità maggiore delle resine (met)acrilate. Dal punto di vista meccanico risultano meno fragili delle resine acrilate. Questa caratteristica è attribuibile ad una maggiore omogeneità nella loro struttura. Spesso però questa loro morbidezza li rende inutilizzabili per alcune applicazioni [38]. Anch'essi presentano degli svantaggi come il cattivo odore e la scarsa durata di conservazione [39].

I sistemi tiolo-ino derivano dalla reazione di addizione tra tioli alchilici e triplo legame carbonio-carbonio. In questa reazione ogni triplo legame può reagire con due tioli, creando complessivamente un network più reticolato con conseguente aumento di modulo e Tg [40]. Purtroppo, le conversioni di questi sistemi non sono molto elevate; per questo motivo non vengono molto utilizzati nelle tecniche di stampa 3D di tipo vat polymerization [4].

1.3.2 Fotopolimerizzazione cationica: resine epossidiche

La fotopolimerizzazione cationica è un processo in cui vengono utilizzati dei fotoiniziatori cationici, solitamente dei sali, che esposti alla radiazione UV decompongono generando delle specie reattive. Al termine del processo di foto-decomposizione viene generato un acido di Brønsted molto forte in grado di iniziare la reazione di polimerizzazione a catena [41]. Questa tecnologia non è sensibile all'inibizione da parte dell'ossigeno, i monomeri non sono tossici o irritanti come gli acrilati e metacrilati e infine, presentano un ritiro inferiore generando degli stress minori all'interno del pezzo stampato. Le resine di questa categoria utilizzate maggiormente per la stampa 3D sono quelle di tipo epossidico. Esse sono caratterizzate da un basso ritiro volumetrico (~3%) che avviene durante la reazione di apertura dell'anello epossidico [42]. Essendo il meccanismo di reazione a catena con un elevato numero di punti di cross-linking, a livello meccanico il prodotto finale risulta molto fragile. Per ovviare a questo problema possono essere inseriti durante la reazione degli agenti di trasferimento di catena a basse concentrazioni (5-20 wt%), in modo da abbassare il numero di collegamenti tra le catene. In alternativa è possibile utilizzare sistemi contenenti diversi monomeri con differente reattività, al fine di regolare la velocità di fotopolimerizzazione e modulare le proprietà finali del prodotto stampato come la riduzione dell'incurvamento [39].

Considerando la famiglia dei fotopolimeri, il quantitativo di essi che è possibile processare attraverso tecniche di vat polymerization risulta essere molto limitato. Una possibile via per l'ampliamento di questa categoria è la funzionalizzazione di polimeri non fotopolimerizzabili con gruppi funzionali fotopolimerizzabili. Alcuni studi hanno permesso la stampa di resine elastiche [43], elastomeri siliconici [44] e idrogel [45].

1.4 Materiali provenienti da fonti rinnovabili fotopolimerizzabili

Come anticipato nel paragrafo introduttivo, per alimentare la transizione verso un'economia circolare è di fondamentale importanza sostituire le resine provenienti da fonti fossili con quelle di tipo bio-based. Negli ultimi decenni sono state studiate e sviluppate delle possibili alternative che spesso utilizzavano gli oli vegetali destinati al consumo alimentare umano e animale, come nel caso della produzione di biodiesel. Esistono tuttavia delle alternative non commestibili, la cui produzione non entra in competizione con il settore alimentare, come le alghe, la lignina, la cellulosa, i polisaccaridi e le proteine vegetali. Essi, infatti, sono ampiamente disponibili (grazie alla continua produzione mondiale) e possono essere utilizzati come precursori di carbonio. Altre fonti di carbonio possono

essere estratte da rifiuti e sottoprodotti industriali come il legno, la polpa di legno (usata nel settore della carta) o l'amido. Raramente possono essere impiegati tali quali; infatti, necessitano spesso di processi di purificazione e modificazioni chimiche, al fine di renderli utilizzabili come materiali di partenza nei processi di fotopolimerizzazione. Un caso particolare è quello dell'olio di semi di lino poiché è in grado di polimerizzare in presenza di ossigeno e radiazione UV senza essere modificato. Ovviamente, al fine di evitare emissioni di VOC e limitare la produzione di rifiuti, i processi di purificazione e funzionalizzazione di queste materie prime devono rispettare le normative ambientali. Come già ampiamente discusso nell'introduzione, la polimerizzazione UV è un metodo di processo che richiede quantitativi di energia molto bassi, basse temperature, tempi di processo ridotti, rappresentando un'alternativa "green" rispetto ai processi che coinvolgono elevate temperature [46]. Di seguito vengono riportati alcuni esempi di materiali bio-based provenienti da fonti rinnovabili.

Gli oli e i grassi vegetali e animali sono sicuramente tra le fonti bio-based più utilizzate [47], soprattutto per la produzione di lubrificanti, rivestimenti e tensioattivi. Il loro maggior componente sono i trigliceridi e la loro composizione dipende dal tipo di specie da cui derivano. Alcuni oli vegetali contengono al loro interno dei gruppi funzionali come l'olio di vernonia che contiene dei gruppi epossidici [46], mentre nella maggior parte dei casi è necessario funzionalizzare chimicamente i trigliceridi e gli acidi grassi [48]. L'epossidazione è una delle funzionalizzazioni più utilizzate. Successivamente è possibile modificare ancora la struttura degli oli introducendo ulteriori insaturazioni che facilitino il processo di fotopolimerizzazione, come l'aggiunta di gruppi (met)acrilati [49] (*Figura 1.4*), agevolmente polimerizzati attraverso fotopolimerizzazione radicalica.

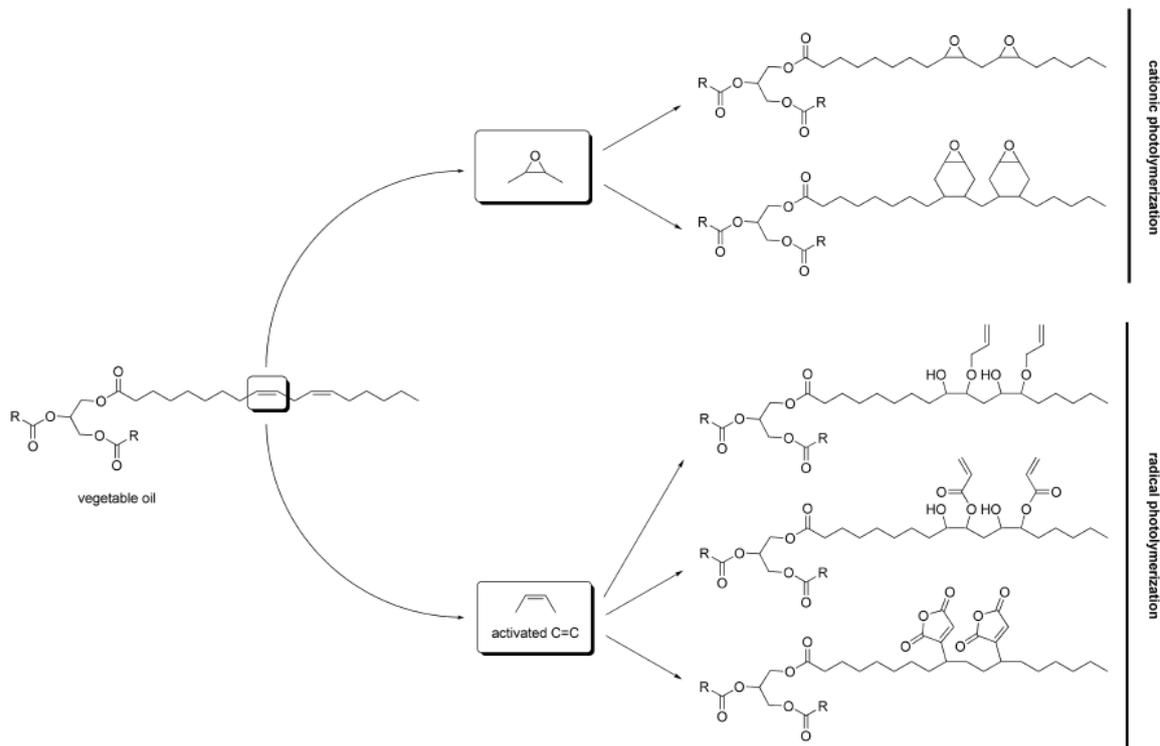


Figura 1.4 - Esempi di funzionalizzazione degli oli vegetali [46].

Il glicerolo è una sostanza molto utilizzata nell'industria oleochimica, ottenuta dalla saponificazione dei grassi. Viene utilizzato come intermedio per la sintesi di alcuni composti come il carbonato di glicerina [50]. Altri derivati del glicerolo, come 1,3-glicerolo dimetilacrilato e glicerolo trimetilacrilato vengono utilizzati in odontoiatria come materiale per la riparazione dentale, al fine di aumentarne le proprietà meccaniche [51].

Nell'ambito della realizzazione di rivestimenti bio-based con oli vegetali [52], diversi studi hanno provato l'efficacia dell'aggiunta di tioli multifunzionali. Essi, infatti, vengono fatti reagire con i trigliceridi, grazie alla presenza di numerose insaturazioni, creando un network polimerico. In questo modo l'olio viene reso sensibile alla cura UV senza che il processo di fotopolimerizzazione venga inibito dalla presenza di ossigeno (fotopolimerizzazione cationica) [53].

Come già anticipato, la (met)acrilazione degli oli vegetali è una delle vie più comuni per renderli reattivi all'UV. Viene ampiamente utilizzata con diverse varietà di oli vegetali, come quello di semi di lino, quello di soia [49] e quello di colza. Il metodo più comune di (met)acrilazione necessita della presenza di un olio epossidato e un acido (met)acrilato [49]. L'introduzione di questi nuovi gruppi rende il processo di fotopolimerizzazione molto più agevole e veloce poiché il meccanismo sarà di tipo radicalico.

L'ultima categoria di oli è costituita da quelli epossidati, impiegati soprattutto nella realizzazione di inchiostri e adesivi. Tra i più utilizzati vi è l'olio di soia epossidato (ESO) poiché il suo processo di

fotopolimerizzazione può avvenire in presenza di numerosi fotoiniziatori [54]. Nella sua forma epossidata acrilata (AESO) è stato utilizzato come materiale di alimentazione per stampa 3D con metodi SLA e DLP[55]. Un altro olio vegetale molto utilizzato è l'olio di vernonia, poiché i film realizzati con esso presentano elevata flessibilità e forza d'impatto [56].

Un'ulteriore fonte per la realizzazione di materiali bio-based sono i polisaccaridi come l'amido e la cellulosa. Attraverso l'impiego di processi enzimatici e chimici è possibile convertirli in monosaccaridi e altre molecole più semplici come acidi carbossilici insaturi [57] e derivati dei furani [58]. I polisaccaridi sono una categoria di polimeri tra le più abbondanti presenti in natura; infatti, possono essere estratti da numerose fonti, tra cui piante, animali, funghi, microorganismi e organismi marini. A temperatura ambiente essi si trovano allo stato solido sotto forma di fibre, pellet o gel. Le applicazioni più comuni di questi materiali rientrano nel settore biomedico; grazie alla loro elevata biocompatibilità vengono utilizzati nell'ingegneria tissutale e nel drug delivery. Tuttavia, è possibile utilizzarli come materiali fotopolimerizzabili attraverso la funzionalizzazione con gruppi (met)acrilati. I materiali fotopolimerizzabili provenienti dai polisaccaridi vengono chiamati idrogel; essi sono polimeri tridimensionali idrofilici in grado di assorbire elevate quantità di acqua [46]. Diverse tipologie di polisaccaridi sono state utilizzate per la realizzazione di idrogel, tra cui cellulosa, amido, chitosano, alginato e destrano[59]. Alcuni studi hanno evidenziato la possibilità di usare gli idrogel bio-based nella rimozione di rifiuti dalle acque. In particolare, un derivato dell'amido acrilato e metacrilato, la γ -ciclodestrina, è stata utilizzata per sintetizzare un idrogel in grado di rimuovere il blu di metilene dalle acque, grazie all'elevato livello di crosslinking ottenuto [59]. Inoltre, la γ -ciclodestrina è stata utilizzata come macromero multifunzionale per generare delle strutture ad elevato numero di crosslinking attraverso tecniche di stampa 3D di tipo VAT polymerization [60].

La cellulosa è un polimero organico molto diffuso sulla Terra, la cui principale fonte di estrazione sono le piante. Possiede delle proprietà meccaniche molto elevate, grazie a cui, sotto forma di fibre, viene utilizzata come rinforzo di matrici bio-based nell'ambito dell'AM in estrusione [61]. Vi sono degli studi che riportano l'utilizzo di alcuni suoi derivati (nello specifico, carbossimetil cellulosa) come inchiostro per la DLP. L'idrogel così ottenuto presenta delle buone proprietà meccaniche e di swelling; inoltre, i test per la citotossicità hanno evidenziato la possibilità di applicazione in ambito biomedicale [62].

Anche dalle proteine è possibile ricavare dei biopolimeri fotopolimerizzabili. Essi vengono ottenuti attraverso un processo di aggiunta di gruppi metacrilati a quelli amminici [63]. In questo modo vengono realizzati attraverso fotopolimerizzazione degli idrogel. Un esempio di proteina è la fibroina di seta (SF), che può essere ricavata dai bachi da seta, utilizzata nell'ambito biomedico per la realizzazione di medicazioni e protesi vascolari [3]. Recenti studi hanno dimostrato la possibilità di realizzare degli inchiostri per stampa DLP attraverso metacrilazione [63].

1.5 Scopo del lavoro di Tesi

Tenendo in considerazione gli aspetti sopra descritti, questo lavoro di tesi si basa sull'utilizzo di olio di soia epossidato acrilato come materiale impiegato per la stampa 3D. Esso è stato miscelato con diversi diluenti reattivi, lauril acrilato (LA) e isobornilacrilato (IBOA), in modo da controllare la viscosità e renderla adeguata alla stampa. Il processo di stampa utilizzato è di tipo DLP (digital light processing) dove attraverso la radiazione UV viene reticolata la resina strato per strato. In seguito alla realizzazione delle formulazioni con diversi quantitativi di diluenti reattivi, vengono caratterizzate le formulazioni liquide dal punto di vista della reattività e della reologia. Grazie alle prove reologiche sono state individuate le formulazioni con viscosità adeguata alla stampa. L'obiettivo principale della stampa è quello di ottenere degli oggetti stampati con risoluzione e raffinatezza di stampa più simile possibile a quella degli oggetti stampati con resina commerciale. Per valutare questi parametri sono state effettuate delle indagini con microscopio ottico e scanner 3D. Inoltre, sui campioni consolidati tramite stampa 3D sono state effettuate delle caratterizzazioni di tipo meccanico e termo-meccanico, per indagare le proprietà della resina reticolata.

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

Le formulazioni sono state realizzate utilizzando come monomero l'olio di soia epossidato acrilato (AESO) prodotto dalla Sigma Aldrich (struttura mostrata in *Figura 2.1*).

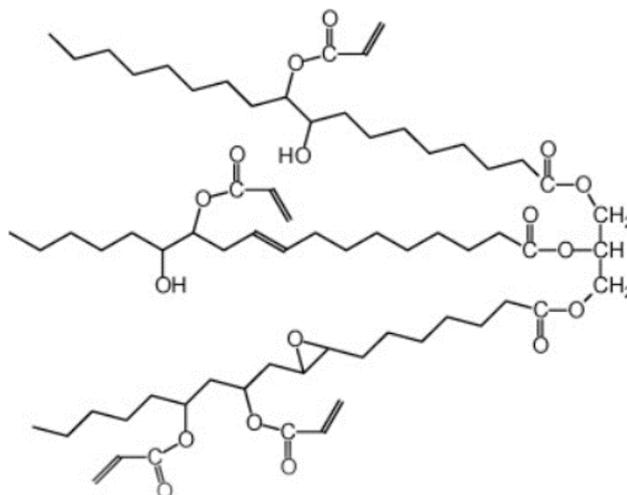


Figura 2.1 – Struttura dell'olio di soia epossidato acrilato.

Ad esso sono stati aggiunti due diluenti reattivi: lauril acrilato (LA) (*Figura 2.2*) e isobornil acrilato (IBOA) (*Figura 2.3*), entrambi prodotti dalla Sigma Aldrich.

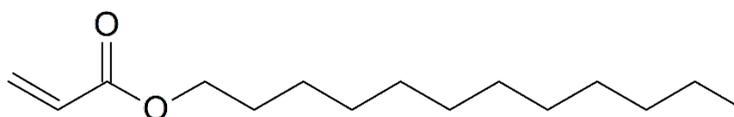


Figura 2.2 - Struttura del lauril acrilato.

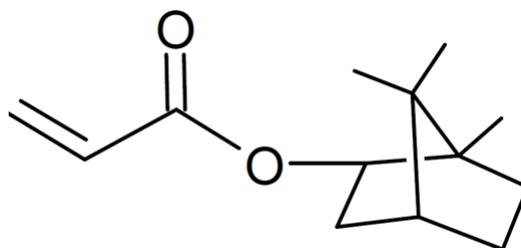


Figura 2.3 - Struttura dell'isobornil acrilato.

Come fotoiniziatore è stato utilizzato il difenile(2,4,6-trimetilbenzoil) ossido di fosfina prodotto dalla BASF con il nome commerciale di Irgacure 819.

2.2 Preparazione delle formulazioni

Sono state realizzate in totale 11 formulazioni, ciascuna con diverso rapporto in peso tra AESO e i diluenti reattivi LA (*Tabella 2.1*) e IBOA (*Tabella 2.2*).

Tabella 2.1 - Tabella formulazioni di tipo AESO:LA.

AESO (%wt)	LA (%wt)
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50

Tabella 2.2 - Tabella formulazioni di tipo AESO:IBOA.

AESO (%wt)	IBOA (%wt)
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50

In ciascuna è stato inserito 1 phr di fotoiniziatore Irgacure 819. Ogni formulazione è stata riscaldata fino a 100°C e sottoposta a miscelazione a 500 rpm su un agitatore magnetico riscaldante per circa un'ora e mezza, al fine di favorire la miscelazione tra diluente e polimero (molto viscoso). In seguito, tutte le formulazioni sono state inserite all'interno di un bagno di sonicazione circa 30 minuti, per eliminare le bolle d'aria prodotte dalla miscelazione magnetica.

2.3 Stampa 3D e preparazione dei campioni

Durante la fase di stampa 3D è stata adottata la stampante Asiga MAX UVX27, realizzata dall'Asiga (Figura 2.4).



Figura 2.4 - Asiga MAX UV X 27.

Si tratta di una stampante di tipo DLP, ha una sorgente luminosa LED che emette una lunghezza d'onda pari a 385 nm. La risoluzione sul piano xy è pari a 27 μm , sul piano z invece è 1-500 μm . La piattaforma di crescita possiede una superficie pari a 51,8 x 29,2 mm^2 (superficie fruibile per la stampa) e l'altezza massima degli oggetti stampabili è di 75 mm [64]. Come spiegato nel paragrafo 1.2 nell'assetto bottom-up utilizzato nelle stampanti di tipo DLP, l'ottenimento di uno strato avviene attraverso il movimento della piattaforma verso il vat in cui è contenuta la resina. Successivamente, tra la piattaforma e il fondo della vaschetta viene lasciato lo spazio necessario alla formazione del layer. Questo strato di resina viene irraggiato dal LED per consolidarlo. Al termine di questo processo la piattaforma si muove verticalmente verso l'alto per permettere la redistribuzione della resina nel vat e consentire il passaggio verso la formazione del layer successivo.

Vi sono dei parametri di stampa che possono essere variati grazie al software a cui è connessa la stampante (Asiga Composer), come il tempo di irraggiamento di ogni layer, l'intensità della luce, lo spessore di ogni layer. Questi parametri sono stati variati a seconda del tipo di oggetto stampato e soprattutto a seconda della sua forma. Nel caso delle formulazioni più viscosi, per agevolare il processo di stampa e non compromettere il risultato finale dell'oggetto stampato, sono stati modificati due parametri. Il primo parametro modificato è la velocità di separazione che è stata diminuita per dare più tempo alla piattaforma di raccogliere la resina dal vat. Il secondo parametro modificato è la distanza di separazione tra la vaschetta e la piattaforma di crescita. Essa è stata aumentata al fine di concedere un tempo maggiore alla piattaforma per avvicinarsi alla vaschetta con la resina più viscosa. I parametri di stampa adottati per ciascuna formulazione verranno descritti successivamente nel paragrafo 3.2.

Con la stampante sono stati realizzati dei provini (soltanto per le formulazioni con viscosità idonea per il processo di stampa) per l'analisi dinamo meccanica termica (DMTA) e per le prove a trazione. Per la DMTA sono stati realizzati provini di misura $13 \times 7 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Per la prova a trazione sono stati realizzati dei provini a forma di osso di cane come indicato nella normativa ISO 527 tipo 5b [65], con spessore 2 mm, per agevolare la rimozione del campione dalla piattaforma di stampa. Sono stati inoltre stampati dei campioni (4 per ogni formulazione) con forme complesse (pareti curve, parti forate o prive di sostegni) o dimensioni ridotte per testare la precisione del processo di stampa.

Dopo la stampa ogni provino è stato immerso in isopropanolo e inserito all'interno di un bagno di sonicazione per 5 minuti per rimuovere eventuali residui di resina non polimerizzata. Infine, i provini sono stati inseriti all'interno di un fornello con lampada UV per 3 minuti per completare la fotoreticolazione (fase di post curing).

2.4 Tecniche di caratterizzazione

Per caratterizzare le formulazioni liquide sono stati effettuati i seguenti test:

- Spettroscopia infrarossa: verifica del grado di conversione della resina liquida.
- Foto calorimetria a scansione differenziale: velocità e calore del processo di fotopolimerizzazione.
- Reologia e Fotoreologia: analisi della viscosità per valutare quali formulazioni sono adatte alla stampa, analisi della cinetica di polimerizzazione delle resine.

Per quanto concerne i campioni reticolati realizzati con il metodo di stampa DLP, essi sono stati caratterizzati attraverso le seguenti analisi:

- Analisi dinamo meccanica termica: analisi del comportamento termomeccanico delle resine, andamento della Tg in funzione della quantità di diluente reattivo inserito.
- Prova a trazione: analisi del comportamento a trazione dei provini.
- Scansione 3D: analisi della precisione di stampa; confronto tra file STL e oggetto stampato.
- Microscopio ottico e digitale: analisi della precisione della stampa, soprattutto nella realizzazione di dettagli di dimensioni ridotte.

2.4.1 Spettroscopia infrarossa (FT-IR)

Questo tipo di analisi si basa sull'interazione di una radiazione elettromagnetica, nel range dell'infrarosso, con le molecole. Quando il fotone infrarosso viene assorbito, l'energia ceduta dalla radiazione viene convertita in energia vibrazionale; quindi, vengono attivati modi di vibrazione caratteristici dei legami chimici che vengono eccitati. In questo modo si possono ottenere informazioni sulla struttura chimica del materiale grazie allo spettro di assorbimento IR. Infatti, ogni legame chimico, presenta picchi di assorbimento in specifici range di numero d'onda; ad esempio, il doppio legame carbonio-carbonio caratteristico ad esempio degli acrilati, presenta picchi di

assorbimento tra 1655-1590 cm^{-1} . Gli spettri solitamente presentano sull'asse delle ascisse il numero d'onda [cm^{-1}], mentre sull'asse delle ordinate l'assorbanza in valore percentuale.

In questo lavoro di tesi la spettroscopia IR è stata utilizzata per controllare la conversione della resina dopo l'esposizione alla luce UV, quindi dopo il processo di fotoreticolazione. In particolare, trattandosi di resine con gruppi acrilati, è stato notato un abbassamento del picco in seguito all'esposizione all'UV. La conversione è stata calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$\text{Conversione (\%)} = \frac{\left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_{t=0} - \left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_t}{\left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_{t=0}} \cdot 100 \quad (1)$$

Dove A_{fun} è l'area del picco del gruppo funzionale sotto indagine durante la prova e A_{rif} è l'area del picco utilizzato come riferimento. Con $t=0$ e t vengono indicati rispettivamente i tempi di pre e post curing.

Per condurre quest'analisi è stato utilizzato lo spettrometro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FTIR e il software Omnic™ Spectra, mentre per la fotoreticolazione è stata utilizzata una lampada DYMAX® ECE 5000. Le formulazioni sono state depositate su un supporto in silicio, sottoforma di film spessi circa 12 μm . Successivamente è stato registrato lo spettro IR di tre campioni per ciascuna formulazione prima dell'esposizione all'UV (pre-curing). Dopo di che ciascun film è stato inserito all'interno della lampada UV per 60 s, ad una distanza di 6 cm dalla sorgente luminosa pari a 98,596 mW/cm^2 , in atmosfera di azoto per evitare inibizione da parte dell'ossigeno. Dopo l'irraggiamento il campione è stato nuovamente inserito all'interno dello spettrometro ed è stato nuovamente registrato lo spettro IR (post-curing).

2.4.2 Foto calorimetria a scansione differenziale (foto-DSC)

L'analisi foto-DSC è stata realizzata con lo strumento Mettler TOLEDO DSC-1 e con una lampada a mercurio di tipo Hamamatsu LC8 ad intensità circa pari a 100 mW/cm^2 , lunghezza d'onda 365 nm. Per questa prova la lampada è stata utilizzata al 10% dell'intensità totale, quindi a circa 10 mW/cm^2 . Per ciascuna prova sono stati inseriti 5-10 mg di resina liquida all'interno di un crogiolo di alluminio di volume pari a 40 μL , mentre un crogiolo vuoto è stato usato come riferimento. Le prove sono state effettuate a temperatura di 25°C, in atmosfera di azoto con flusso pari a 40 ml/min e per ciascuna formulazione sono stati analizzati tre campioni. Il ciclo a cui è stato sottoposto il campione durante la prova è costituito da due step, ciascuno caratterizzato da 2 minuti di lampada spenta, seguiti da 3 minuti di irraggiamento. Il secondo step è stato realizzato per ottenere la baseline. Questa seconda curva ottenuta è stata sottratta a quella del primo step al fine di ottenere una curva relazionata soltanto con la fotopolimerizzazione del campione. In questo modo sono stati ottenuti dei grafici dell'entalpia [W/g] in funzione del tempo [s]. L'altezza del picco (h_{peak}) è proporzionale al rate di polimerizzazione, quindi maggiore è questo valore, più rapida è la cinetica di polimerizzazione.

2.4.3 Reologia e Fotoreologia

La reologia e la fotoreologia sono state effettuate entrambe attraverso l'utilizzo del reometro a piatti paralleli Anton Paar MCR302. La reologia è stata effettuata per valutare in generale la viscosità delle formulazioni preparate in laboratorio in modo da stabilire quali di esse fossero idonee per il processo di stampa 3D. Per questa analisi sono stati utilizzati due piatti di diametro 25 mm e tra essi è stato lasciato uno spazio di 1 mm. I valori di viscosità sono stati registrati in un range di shear rate tra 0,01 e 1000 s⁻¹.

La fotoreologia è stata effettuata con il medesimo reometro, al quale è stata aggiunta una lampada UV di Hamamatsu LC8 con potenza di irraggiamento di 30 mW/cm², che è stata accesa dopo 60 s dall'inizio di ogni prova. Per quest'analisi, tuttavia, la lampada è stata utilizzata al 50% della sua intensità; quindi, la potenza di irraggiamento è stata ridotta a 15 mW/cm². Il piatto inferiore è stato sostituito con un piatto in vetro, in modo da lasciare passare la radiazione UV e la distanza tra i due piatti è stata ridotta a 0,3 mm. Le misure sono state effettuate a frequenza costante di 1 Hz e a temperatura costante di 25°C. Durante questo tipo di analisi vengono misurati in funzione del tempo, i due moduli G' e G''. G' è il modulo conservativo che descrive la componente elastica del materiale durante la deformazione. G'' è il modulo dissipativo che descrive invece la componente viscosa. Nelle formulazioni liquide di partenza il modulo G'' risulta maggiore del modulo G'; al contrario G' risulta maggiore quando la formulazione solidifica, cioè quando sta reticolando. Quindi nelle curve ottenute si può vedere un andamento di G' e G'' più o meno stabile all'inizio della prova, con G''>G', proprio perché all'inizio della prova la formulazione è liquida. Dopo l'accensione della lampada si vede una crescita molto rapida dei due moduli, fino ad un punto di incontro dove G'=G''. Questo punto viene chiamato punto di gel, al quale corrisponde un tempo di gel, cioè il tempo impiegato dalla formulazione a passare da liquida a solida, in seguito all'irraggiamento UV. Oltre questo punto è possibile anche notare un'inversione di tendenza poiché G'>G''. Inoltre, da quest'analisi è possibile ricavare anche il valore di curing rate, che può essere calcolato come la pendenza delle curve di G' in funzione del tempo.

2.4.4 Analisi dinamo meccanica termica (DMTA)

L'analisi dinamo meccanica è stata condotta utilizzando lo strumento Triton Technology in modalità tension mode. È stato applicato uno stress uniassiale con frequenza pari a 1 Hz. Le prove sono state condotte utilizzando l'azoto per raffreddare la camera fino a circa -60 °C e sono state terminate al raggiungimento del plateau gommoso, con una velocità di riscaldamento pari a 3 °C/min. È un'analisi che permette di misurare le proprietà viscoelastiche dei polimeri. Infatti, quando ad essi viene applicato uno sforzo ciclico la deformazione del materiale polimerico avrà una componente di deformazione elastica rappresentata dal modulo conservativo E' ed una deformazione viscosa rappresentata dal modulo dissipativo E''. Il rapporto tra queste due grandezze viene chiamato fattore di smorzamento, indicato da tan δ. Una delle curve ottenute da questa misurazione è proprio il valore

di $\tan \delta$ in funzione della temperatura [°C]. In corrispondenza del massimo valore di $\tan \delta$, (il picco della curva) è possibile individuare il valore della temperatura di transizione vetrosa. È stato stimato anche il valore della densità di crosslinking grazie all'utilizzo della seguente formula [66]:

$$v_c = \frac{E'}{3RT} \quad (2)$$

dove v_c è numero di crosslink per volume in mmol/L, E' è il valore del modulo nella zona di plateau gommoso in kPa, registrato alla temperatura $T = T_g + 50$ °C, convertita in Kelvin, R è la costante dei gas pari a 8,314 L·kPa/mol·K.

2.4.5 Prove a trazione

Le prove a trazione sono state utilizzate per indagare le proprietà meccaniche delle formulazioni reticolate. Sono state effettuate sui provini stampati, descritti nel paragrafo 2.3 e sono stati testati 3 provini per formulazione. Per queste prove è stato utilizzato come strumento MTS QTestTM/10 Elite della MTS System Corporation e come software TestWorks® 4. Come cella di carico è stata impiegata una cella da 500 N e lo sforzo a trazione è stato applicato con una velocità di 5 mm/min. Da ciascuna prova è stata ottenuta una curva sforzo-deformazione, da cui è stato possibile ricavare il valore di modulo di Young (E), calcolato come la tangente della curva nella zona lineare, e anche il valore di massima deformazione. Ciascuna prova si è conclusa con la rottura del campione. I valori di modulo e deformazione a rottura sono il risultato della media dei 3 campioni analizzati per ciascuna formulazione.

2.4.6 Scansione 3D

L'analisi allo scanner 3D è stata effettuata per verificare l'affidabilità del processo di stampa 3D. Per eseguire la misura è stato utilizzato lo scanner dell'azienda 3Shape modello E4 3D (Figura 2.5), la cui accuratezza di misura è pari a 4 μm .



Figura 2.5 - Scanner 3D modello E4 (3Shape).

La misura attraverso questo strumento consiste in una comparazione tra il file STL utilizzato alla stampante e l'oggetto stampato effettuata attraverso il software Convince. Il software restituisce una sovrapposizione di queste due immagini in modo da segnalare in rosso le zone meno precise, riportando quindi l'errore effettuato durante il processo di stampa. Con questo metodo di analisi sono stati indagati gli oggetti stampati con forme complesse. Per rendere la resina visibile allo scanner gli oggetti analizzati sono stati ricoperti di polvere di talco.

2.4.7 Microscopio ottico e digitale

Le analisi con il microscopio ottico e con quello digitale sono state effettuate per verificare la precisione del processo di stampa per le diverse formulazioni nel caso di componenti di forme ridotte (ordine del mm). Come microscopio ottico è stato utilizzato il Laborlux 12 ME S della Leitz, mentre come microscopio digitale è stato utilizzato un ADSM 301. Con il microscopio ottico sono state effettuate delle misure di spessore per verificare la precisione del processo di stampa ed è stata eseguita una comparazione con il file STL per determinare l'errore del processo di stampa. Con il microscopio digitale sono state realizzate le immagini degli oggetti stampati per verificare eventuali differenze tra le diverse formulazioni.

3 Risultati e discussione

In questo capitolo verranno analizzati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione effettuate sulle formulazioni liquide e sui campioni realizzati tramite processo di stampa 3D.

3.1 Studio di reattività con due diversi diluenti reattivi

Come anticipato nel paragrafo 2.2, in questo lavoro di tesi sono state realizzate delle formulazioni con due diversi diluenti reattivi, lauril acrilato e isobornil acrilato. Per entrambe le tipologie sono state effettuate le medesime caratterizzazioni sia con le formulazioni liquide che con i campioni realizzati attraverso il processo di stampa 3D. Di seguito verranno riportati i risultati di ogni caratterizzazione e la discussione di essi prima per le formulazioni contenenti AESO:LA e poi per le formulazioni AESO:IBOA.

3.1.1 Spettroscopia FT-IR

Le formulazioni liquide sono state sottoposte a spettroscopia infrarossa. Per ogni formulazione AESO:LA e AESO:IBOA sono stati registrati due spettri: uno pre-curing e uno post-curing dopo 60 s di irraggiamento UV. In *Figura 3.1* vengono mostrati questi due spettri per una formulazione AESO:LA.

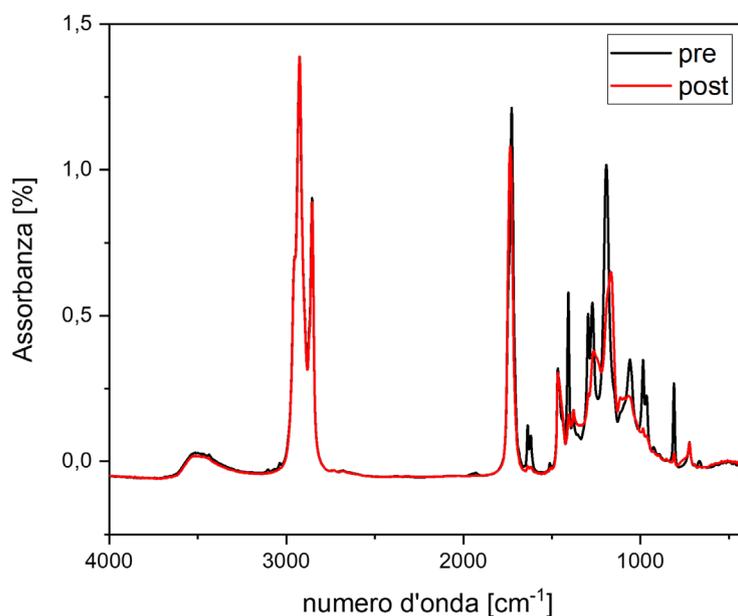


Figura 3.1- Spettri FTIR per una formulazione AESO:LA (50:50) pre e post curing.

Osservando la figura è possibile notare come questi due spettri presentino i medesimi picchi, caratteristici della formulazione analizzata e che differiscano soltanto per l'intensità di alcuni di essi. Per misurare la percentuale di conversione in seguito a irraggiamento UV di queste formulazioni è stato monitorato il picco del doppio legame carbonio-carbonio, caratteristico del gruppo acrilato, tra 1655 e 1590 cm⁻¹. È stato scelto questo picco poiché viene modificato durante il processo di

reticolazione di queste formulazioni. Infatti, si può constatare in *Figura 3.2*, come questo picco si abbassi una volta avvenuto il processo di curing.

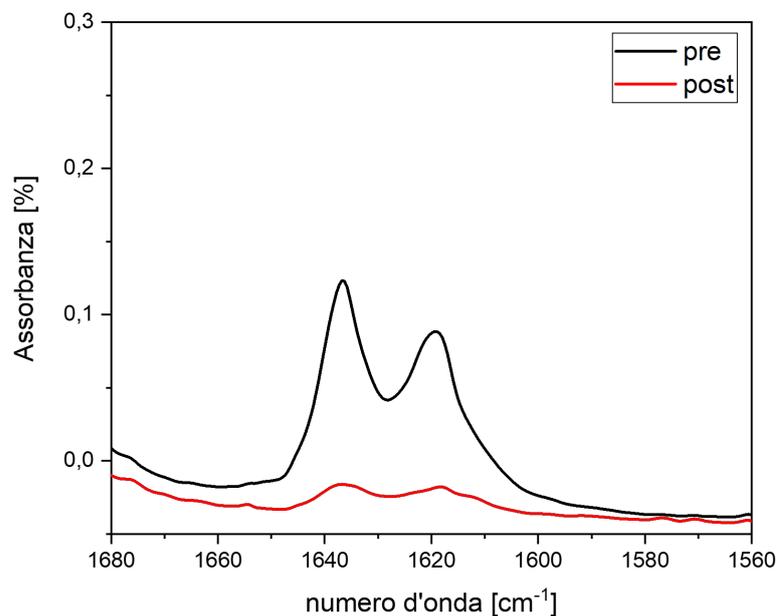


Figura 3.2- Picco di assorbimento del doppio legame C=C pre e post curing della formulazione AESO:LA(50:50).

Come picco di riferimento è stato scelto invece il picco del legame carbonilico C=O tra 1780 e 1680 cm^{-1} , dal momento che non varia nel processo di reticolazione.

Utilizzando l'equazione (1) del paragrafo 2.4.1 è stata calcolata la percentuale di conversione, scegliendo come A_{fun} l'area del picco caratteristico del legame C=C, mentre come A_{rif} l'area del picco caratteristico del legame C=O. Questo calcolo è stato effettuato per tutte le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA e in *Tabella 3.1* e *Tabella 3.2* viene riportato il valore medio della conversione e la deviazione standard delle tre misure eseguite per ciascuna formulazione.

Tabella 3.1 - Valori di % conversione e deviazione standard per le formulazioni AESO:LA.

Formulazione (AESO:LA) %wt	% Conversione
100:0	76 ± 4
90:10	81 ± 2
80:20	82 ± 4
70:30	82 ± 4
60:40	93 ± 1
50:50	92 ± 4

Tabella 3.2 - Valori di % conversione e deviazione standard per le formulazioni AESO:IBOA.

Formulazione (AESO:IBOA) %wt	% Conversione
100:0	76 ± 4
90:10	74 ± 5
80:20	80 ± 4
70:30	82 ± 3
60:40	84 ± 3
50:50	80 ± 2

Come si può notare dai valori nelle tabelle sopra riportate, la percentuale di conversione aumenta all'aumentare della percentuale in peso di diluente reattivo inserito. Questo può essere correlato principalmente a due fattori. Il primo fattore è la diminuzione della viscosità della formulazione all'aumentare della quantità di diluente reattivo. Questo può agevolare il movimento delle catene di carbonio favorendo quindi la reazione tra esse e il fotoiniziatore, facilitandone la fotoreticolazione. Il secondo aspetto è correlato alla maggiore presenza di gruppi acrilati nelle formulazioni in cui il quantitativo di diluente reattivo è maggiore. Siccome il diluente reattivo viene aggiunto in percentuale in peso e siccome durante il processo di reticolazione probabilmente reagiscono anche i doppi legami del LA, un quantitativo maggiore di quest'ultimo potrebbe contribuire ad aumentare la percentuale di conversione.

3.1.2 Foto-DSC

L'analisi è stata condotta per 3 campioni di ciascuna formulazione AESO:LA e AESO:IBOA. Le curve entalpia in funzione del tempo per le formulazioni AESO:LA vengono riportate in *Figura 3.3*, mentre quelle AESO:IBOA in *Figura 3.4*.

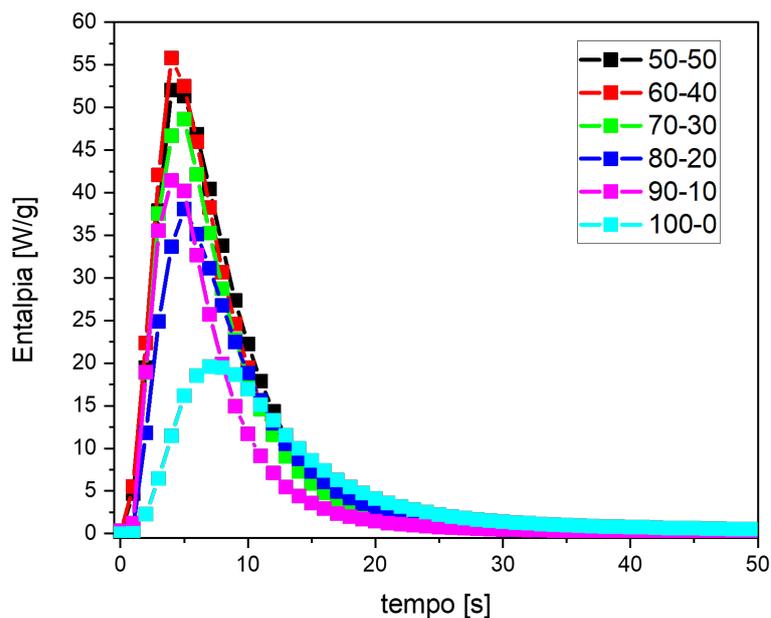


Figura 3.3 - Curve tempo-entalpia per le formulazioni AESO:LA.

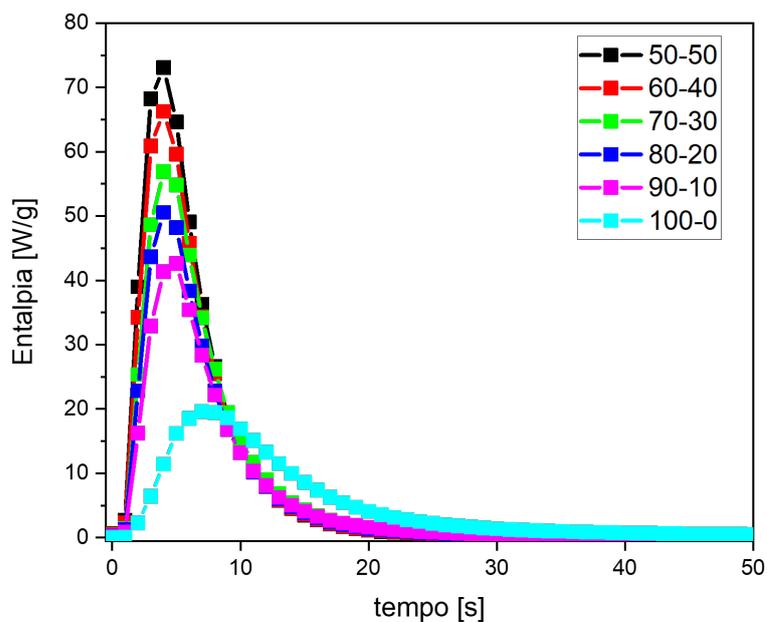


Figura 3.4 - Curve tempo-entalpia per le formulazioni AESO:IBOA.

Nelle *Tabelle 3.3* e *3.4* vengono mostrati i valori medi del h_{peak} (valore massimo della curva), del t_{peak} (il tempo impiegato per arrivare al massimo della curva) e dell'entalpia, calcolata come integrale della curva stessa. Essi sono stati calcolati come media dei valori dei 3 campioni analizzati per ciascuna formulazione. È stata calcolata inoltre la deviazione standard.

Tabella 3.3 - Media dei valori di h_{peak} , t_{peak} ed entalpia per le formulazioni AESO:LA.

Formulazione (AESO:LA) %wt	h_{peak} [W/g]	t_{peak} [s]	Entalpia [W/g]
100:0	22,4 ± 9,5	6,1 ± 1,4	263 ± 17
90:10	38,1 ± 3,2	3,7 ± 1,1	298 ± 5
80:20	43,6 ± 4,8	4,0 ± 0,6	337 ± 16
70:30	53,2 ± 3,9	3,1 ± 1,0	373 ± 22
60:40	58,7 ± 6,8	3,5 ± 1,4	423 ± 14
50:50	56,5 ± 5,4	4,3 ± 0,5	431 ± 10

Tabella 3.4 - Media dei valori di h_{peak} , t_{peak} ed entalpia per le formulazioni AESO:IBOA.

Formulazione (AESO:IBOA) %wt	h_{peak} [W/g]	t_{peak} [s]	Entalpia [W/g]
100:0	22,4 ± 9,5	6,1 ± 1,4	263 ± 17
90:10	41,8 ± 0,5	2,9 ± 0,4	286 ± 10
80:20	50,0 ± 1,0	3,1 ± 1,0	318 ± 8
70:30	55,7 ± 1,2	2,2 ± 0,2	362 ± 4
60:40	65,5 ± 0,5	3,1 ± 0,5	380 ± 19
50:50	70,2 ± 2,7	3,1 ± 0,6	405 ± 12

Dai grafici e dai valori riportati nelle tabelle è possibile vedere come all'aumentare del contenuto in peso di diluente reattivo aumenti il valore del h_{peak} . Sapendo che il valore di h_{peak} è correlato al rate della polimerizzazione [66] è possibile affermare che l'aumento della quantità di diluente reattivo comporti un aumento della velocità del processo. Questo avviene perché il rate di polimerizzazione dipende dalla concentrazione del monomero e del fotoiniziatore. In questo caso la percentuale di fotoiniziatore è la medesima per ciascuna formulazione, pari a 1 %wt; quindi, non può essere correlata all'aumento del h_{peak} . Verosimilmente la crescita del h_{peak} e quindi del rate di polimerizzazione, sarà correlata all'aumento della quantità di diluente reattivo, poiché con una quantità maggiore di esso aumentano anche il numero di doppi legami presenti nella formulazione, disponibili per la reazione di fotopolimerizzazione.

Per quanto concerne il valore di t_{peak} in entrambe le tipologie di formulazione vi è una diminuzione di questo parametro rispetto alla formulazione con solo AESO. Questo potrebbe essere correlato alla diminuzione di viscosità grazie all'aggiunta del diluente. Essendo la formulazione meno viscosa le catene riescono a muoversi più facilmente ed a reagire con il fotoiniziatore, diminuendo così il tempo richiesto per raggiungere il massimo della curva. Tuttavia, sembra rimanere più o meno

costante (tenendo in conto il valore dell'errore) all'aumentare del quantitativo di diluente reattivo. La causa di questo fenomeno potrebbe essere la scarsa reattività dei due diluenti utilizzati.

Riguardo all'entalpia, il valore di essa aumenta all'aumentare del quantitativo di diluente reattivo. L'entalpia è relazionata all'energia del processo di fotopolimerizzazione, ovvero la energia di apertura dei doppi legami. Aumentando la quantità di diluente reattivo (in percentuale in peso), aumentano anche i doppi legami messi a disposizione per il processo di fotopolimerizzazione. Di conseguenza avendo un quantitativo maggiore di doppi legami aumenterà anche l'energia della fotopolimerizzazione, quindi l'entalpia del processo.

È possibile quindi concludere che le misure di foto-DSC sono in accordo con le misure FT-IR.

3.1.3 Fotoreologia

Le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA sono state sottoposte ad analisi fotoreologica, per seguire la cinetica di polimerizzazione e calcolare il t_{gel} , tempo impiegato per arrivare alla condizione $G'=G''$. Le curve di G' in funzione del tempo per entrambe le tipologie vengono rappresentate rispettivamente in *Figura 3.5* e *Figura 3.6*.

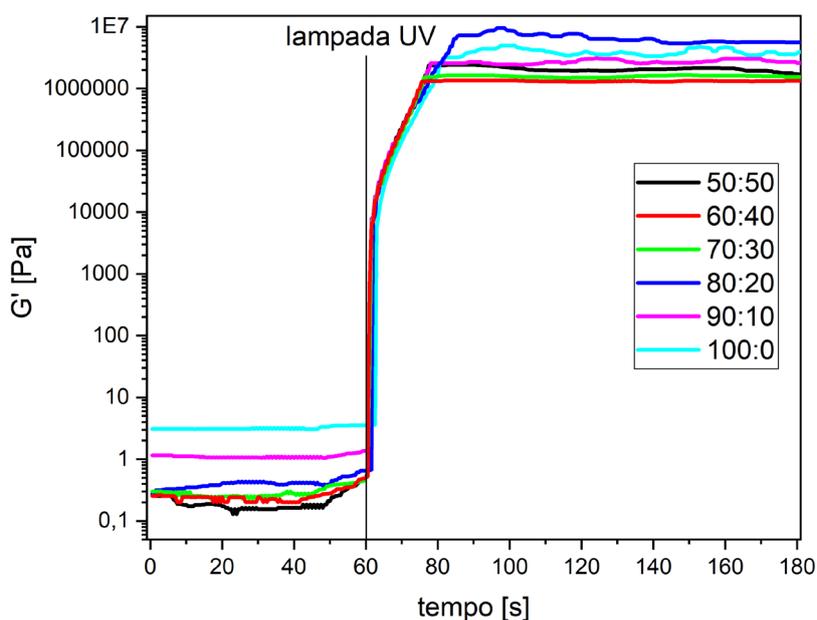


Figura 3.5 - Curve G' in funzione del tempo per le formulazioni di tipo AESO:LA.

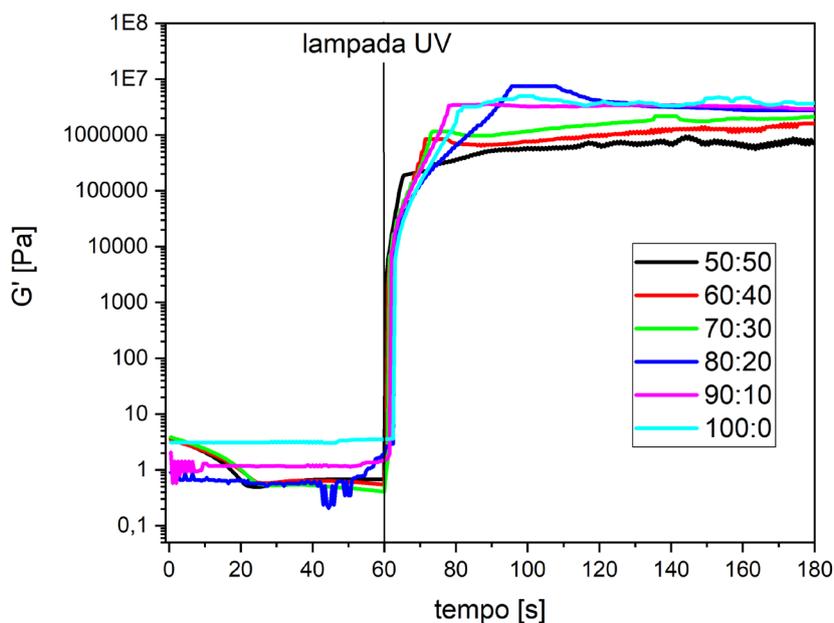


Figura 3.6 - Curve G' in funzione del tempo per le formulazioni AESO:IBOA.

In entrambe le figure è possibile osservare una crescita del modulo G' dopo pochi istanti dall'accensione della lampada UV. All'inizio della prova, per entrambe le tipologie di formulazioni, i valori di G' risultano essere più bassi per le formulazioni con maggiore contenuto in peso di diluente reattivo. Questo fenomeno è dovuto alla correlazione tra G' e la viscosità prima che il materiale venga fotoreticolato. Maggiore è il quantitativo in percentuale in peso di diluente reattivo, minori saranno i valori di viscosità e G' .

Per tutte le curve è stato misurato il tempo di gel, i cui valori, calcolati come media tra tre misure, vengono riportati per le formulazioni AESO:LA in *Tabella 3.5* e per le formulazioni AESO:IBOA in *Tabella 3.6* (vengono riportati anche i valori della deviazione standard per ciascuna misura).

Tabella 3.5 - Tabella valori t_{gel} e curing rate per formulazioni AESO:LA.

Formulazione AESO:LA %wt	t_{gel} [s]	Curing rate [kPa/s]
100:0	$1,5 \pm 0,7$	$55,8 \pm 2,1$
90:10	$1,0 \pm 0,5$	$53,0 \pm 2,8$
80:20	$0,8 \pm 0,2$	$47,7 \pm 1,1$
70:30	$0,8 \pm 0,2$	$55,4 \pm 2,4$
60:40	$0,8 \pm 0,2$	$54,6 \pm 1,3$
50:50	$0,8 \pm 0,2$	$48,3 \pm 1,5$

Tabella 3.6 - Tabella valori di t_{gel} e curing rate per formulazioni AESO:IBOA.

Formulazione AESO:IBOA %wt	t_{gel} [s]	Curing rate [kPa/s]
100:0	$1,5 \pm 0,7$	$55,8 \pm 2,1$
90:10	$0,7 \pm 0,2$	$55,1 \pm 1,6$
80:20	$0,7 \pm 0,2$	$52,6 \pm 1,7$
70:30	$0,8 \pm 0,2$	$48,3 \pm 1,5$
60:40	$0,8 \pm 0,2$	$50,9 \pm 2,7$
50:50	$0,9 \pm 0,1$	$57,8 \pm 1,8$

Per entrambe le tipologie di formulazioni il valore di t_{gel} si abbassa quando vengono aggiunti i diluenti reattivi. Infatti, rispetto alla formulazione con solo AESO, si può notare una netta diminuzione del tempo di gel, che però rimane più o meno costante all'aumentare della percentuale in peso del diluente reattivo.

Nelle tabelle viene riportato anche il valore di curing rate, cioè la velocità con cui le formulazioni reticolano. È possibile notare sia dai valori nelle tabelle che dai grafici delle curve che il curing rate è più o meno costante per tutte le formulazioni poiché appunto la pendenza di esse più o meno la stessa. Quindi è possibile affermare che l'aggiunta dei due diluenti reattivi non causa un aumento della velocità di fotopolimerizzazione (curing rate), ma diminuisce il tempo con cui questo fenomeno avviene, poiché la viscosità si abbassa e aumenta la mobilità delle catene. Di conseguenza, le catene impiegano un tempo minore per reagire tra di loro e reticolare, abbassando il valore del tempo di gel.

3.1.4 Reologia

L'analisi reologica è stata condotta per studiare la viscosità e il comportamento dinamico delle formulazioni preparate. In *Figura 3.7* e *3.8* vengono riportate le curve di viscosità in funzione dello shear rate applicato per entrambe le tipologie di formulazioni.

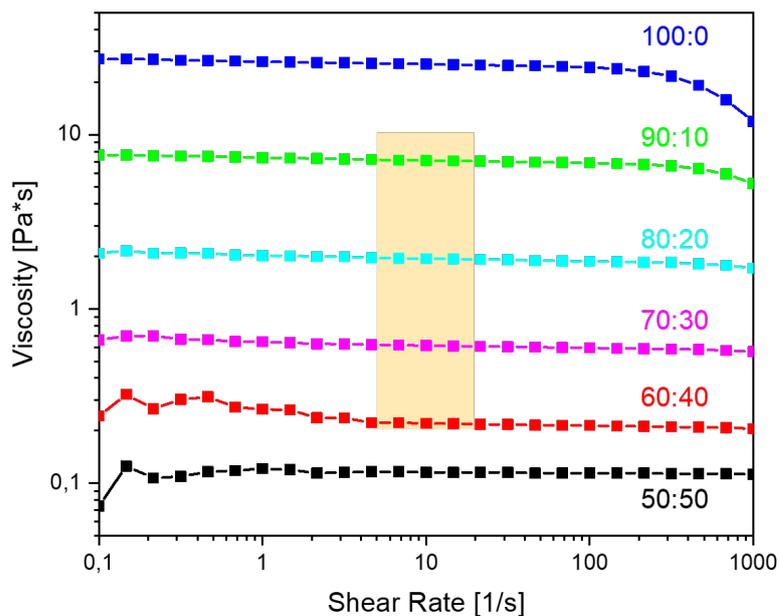


Figura 3.7 - Curve viscosità in funzione dello shear rate per le formulazioni AESO:LA. Il riquadro arancione rappresenta il range di valori di viscosità e shear rate idonei per il processo di stampa DLP, rispettivamente 0,2-10 Pa*s e 5-20 s⁻¹ [67].

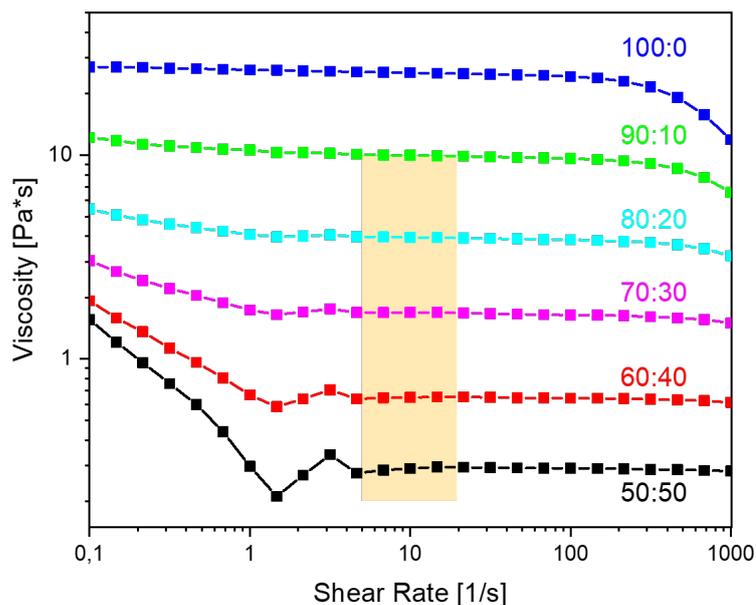


Figura 3.8 - Curve viscosità in funzione dello shear rate per le formulazioni AESO:IBOA. Il riquadro arancione rappresenta il range di valori di viscosità e shear rate idonei per il processo di stampa DLP, rispettivamente 0,2-10 Pa*s e 5-20 s⁻¹ [67].

Per quanto riguarda i campioni AESO:LA è possibile notare nel range di shear rate applicati che il comportamento delle formulazioni è prevalentemente newtoniano, poiché la viscosità non subisce significative variazioni, mantenendosi sempre costante. Tuttavia, nelle formulazioni 100:0 e 90:10 è possibile osservare un abbassamento della viscosità a valori elevati di shear rate. Questo effetto potrebbe essere dovuto ad un allontanamento della resina dai piatti, andando a diminuirne il quantitativo. In questo modo lo sforzo applicato è inferiore, abbassando di conseguenza anche il valore di viscosità. Anche nella formulazione AESO:IBOA(90:10) è possibile osservare il medesimo

effetto. Inoltre, nelle formulazioni AESO:IBOA è presente un abbassamento della viscosità anche a bassi valori di shear rate, soprattutto in quelle in cui il quantitativo di IBOA è maggiore. Questo fenomeno può essere correlato al posizionamento del diluente reattivo tra le catene di AESO, che causa una rottura degli entanglements, aiutando le catene ad orientarsi maggiormente nel senso dello sforzo applicato. L'effetto finale è proprio l'abbassamento della viscosità ed è maggiormente visibile nelle formulazioni 50:50 e 60:40.

Sia per i campioni AESO:LA che per quelli AESO:IBOA sono stati tabulati i valori di viscosità per shear rate pari a 1 s^{-1} . Essi vengono mostrati in *Tabella 3.7* e *Tabella 3.8*. Questi valori sono il risultato della media dei 3 campioni analizzati per ciascuna formulazione. Per ciascuno è stata calcolata anche la deviazione standard.

Tabella 3.7 - Valori viscosità registrata a shear rate pari a 1 s^{-1} per formulazioni AESO:LA.

Formulazione (AESO:LA) %wt	Viscosità [Pa·s], shear rate 1 [s^{-1}]
100:0	$25,2 \pm 1,4$
90:10	$7,29 \pm 0,28$
80:20	$2,00 \pm 0,04$
70:30	$0,617 \pm 0,056$
60:40	$0,262 \pm 0,010$
50:50	$0,121 \pm 0,002$

Tabella 3.8 - Valori viscosità registrata a shear rate pari a 1 s^{-1} per formulazioni AESO:IBOA.

Formulazione (AESO:IBOA) %wt	Viscosità [Pa·s], shear rate 1 [s^{-1}]
100:0	$25,2 \pm 1,4$
90:10	$10,47 \pm 0,19$
80:20	$4,07 \pm 0,05$
70:30	$1,72 \pm 0,05$
60:40	$0,658 \pm 0,005$
50:50	$0,291 \pm 0,004$

Come è possibile vedere dai valori tabulati, l'aggiunta del diluente reattivo causa un abbassamento significativo della viscosità che risulta essere più accentuato quando viene utilizzato come diluente il lauril acrilato. Questo fenomeno può essere spiegato dalle diverse densità di questi due diluenti. Infatti, la densità del LA è inferiore rispetto a quella dell'IBOA. Questo comporta l'aggiunta di un

volume maggiore di LA a parità di peso, rispetto all'IBOA. Per questo motivo la viscosità delle formulazioni AESO:LA risulta essere mediamente inferiore rispetto a quelle AESO:IBOA.

Come ultimo aspetto, le analisi reologiche sono state effettuate anche per determinare quali formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA siano idonee per il processo di stampa 3D di tipo DLP. In letteratura i valori di viscosità idonei per stampa DLP sono compresi tra 0,2 e 10 Pa·s, mentre il range di shear rate caratteristici del processo sono compresi tra 5 e 20 s⁻¹ [67]. In *Figura 3.7* e *3.8* questi valori sono stati rappresentati da un riquadro arancione. Dalle immagini è possibile stabilire che per AESO:LA le formulazioni stampabili sono quelle che riportano un rapporto tra i due monomeri di 60:40, 70:30, 80:20 e 90:10, mentre per AESO:IBOA sono quelle che riportano un rapporto tra i due monomeri di 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20. Tuttavia, in fase di stampa è stato deciso di utilizzare le formulazioni 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 anche per quelle di tipo AESO:LA. Infatti, la formulazione 90:10 risultava essere molto viscosa, avrebbe richiesto maggiori quantità di formulazione all'interno del vat e dei parametri di stampa che avrebbero rallentato molto il processo. La formulazione AESO:LA(50:50) nonostante fosse al di sotto del range di viscosità per la stampa DLP, ha mostrato delle buone caratteristiche durante il processo di stampa. Infatti, essendo molto liquida ha permesso un ricoprimento della piattaforma di costruzione rapido, agevolando il processo di stampa.

3.2 Caratterizzazione proprietà termomeccaniche e meccaniche dei campioni stampati

Con le formulazioni stabilite dalle analisi reologiche (paragrafo 3.1.4) sono stati stampati i campioni per l'analisi delle proprietà meccaniche attraverso prove a trazione e l'analisi delle proprietà termomeccaniche con la DMTA. Durante la fase di stampa per le formulazioni AESO:LA 50:50, 60:40, 70:30 e AESO:IBOA 50:50, 60:40, 70:30 sono stati utilizzati i seguenti parametri di stampa (*Tabella 3.9*):

Tabella 3.9 - Parametri di stampa utilizzati per le formulazioni AESO:LA 50:50, 60:40, 70:30 e AESO:IBOA 50:50, 60:40, 70:30.

Spessore singolo layer	0,05 mm
Irraggiamento per layer	1 s
Intensità lampada	38 mW/cm ²
Velocità di separazione	2,475 mm/s
Distanza di separazione	10 mm

Data l'elevata viscosità delle formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA 80:20, è stato necessario modificare gli ultimi due parametri presenti nella tabella sopra riportata. Infatti, la velocità di

separazione è stata ridotta a 1,5 mm/s, mentre la distanza di separazione tra piattaforma e vat è stata aumentata a 18 mm, per i motivi riportati nel paragrafo 2.3.

Nei successivi due paragrafi verranno riportati i risultati delle analisi effettuate sui campioni realizzati con stampa DLP con i parametri discussi in precedenza.

3.2.1 DMTA

L'analisi è stata effettuata su un singolo campione per ciascuna formulazione. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli di un campione costituito da 100% AESO, ottenuto attraverso colata in un mold delle medesime dimensioni dei campioni stampati e successiva reticolazione con lampada UV DYMAX a 130 mW per 30 s. In *Figura 9* e *Figura 10* vengono riportate le curve $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura rispettivamente per le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA.

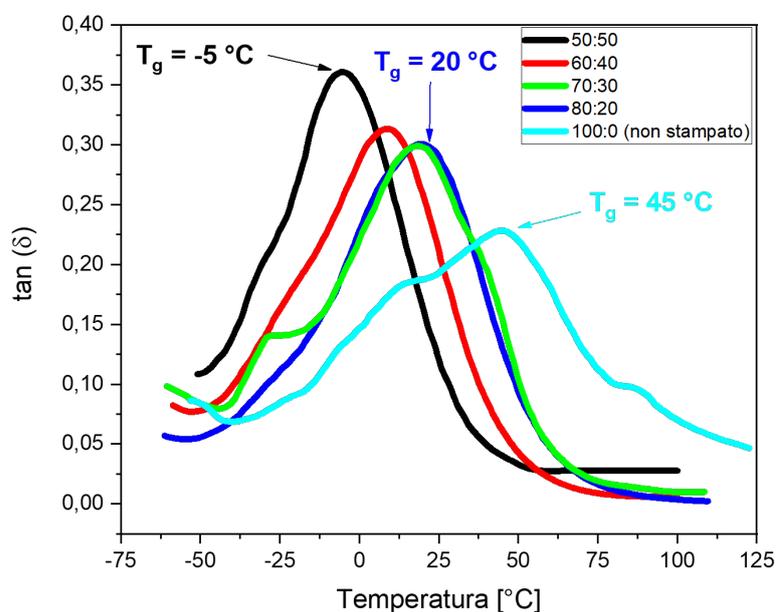


Figura 3.9 - Grafico $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura per i campioni stampati AESO:LA.

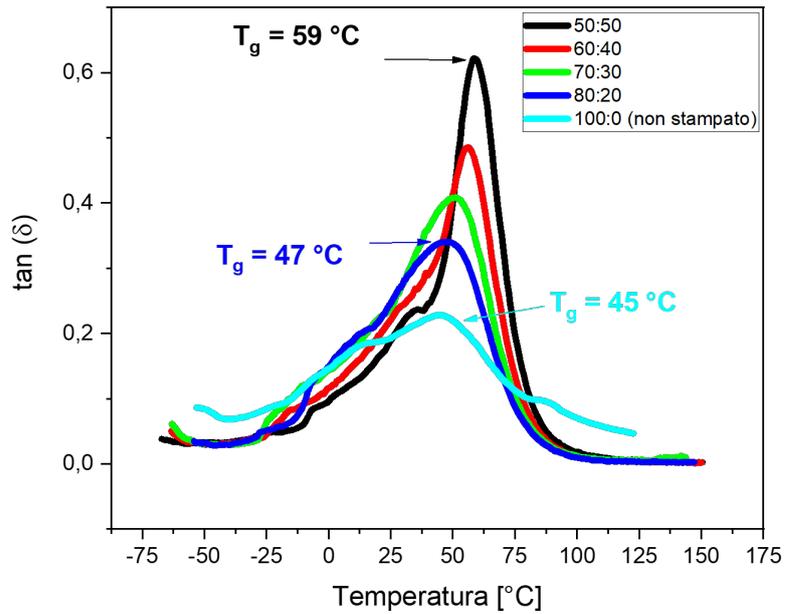


Figura 3.10 - Grafico $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura per i campioni stampati AESO:IBOA.

Dall'analisi è stato possibile ricavare anche le curve del modulo conservativo E' in funzione della temperatura per entrambe le tipologie di formulazioni (Figura 3.11 e Figura 3.12).

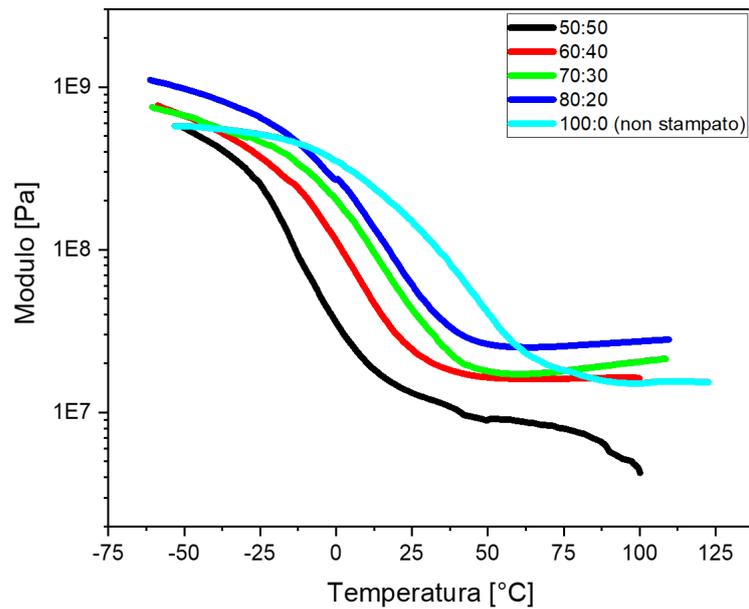


Figura 3.11 - Grafico del modulo conservativo E' in funzione della temperatura per i campioni stampati AESO:LA.

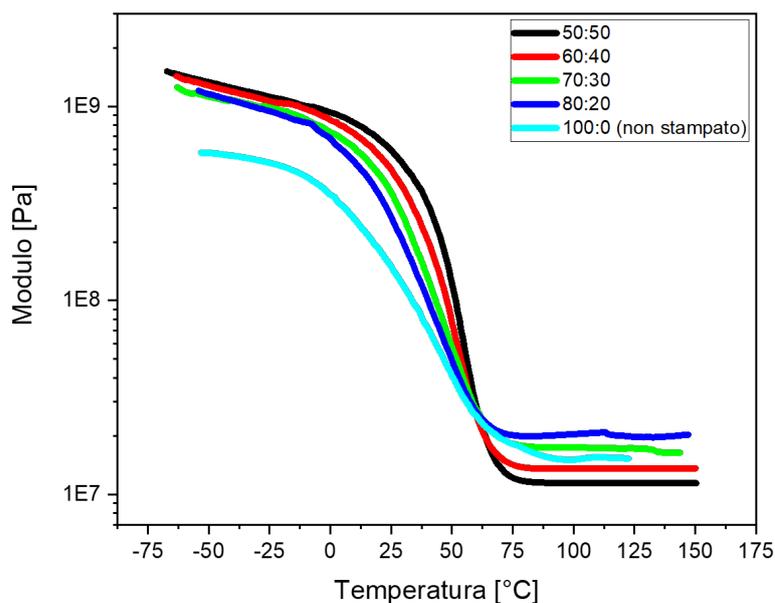


Figura 3.12 - Grafico del modulo conservativo E' in funzione della temperatura per i campioni stampati AESO:IBOA.

Attraverso l'equazione (2) citata nel paragrafo 2.4.4 è stata calcolata la densità di reticolazione ν_c per ciascuna formulazione e i valori vengono riportati in Tabella 3.10 e Tabella 3.11.

Tabella 3.10 - Tabella valori ν_c per formulazioni AESO:LA.

Formulazione AESO:LA %wt	T_g [°C]	Modulo E' [kPa]	ν_c [mmol/L]
80:20	20	25300	2,96
70:30	18	17440	2,05
60:40	9	16114	1,95
50:50	-5	9405	1,19

Tabella 3.11 - Tabella valori ν_c per formulazioni AESO:IBOA.

Formulazione AESO:IBOA %wt	T_g [°C]	Modulo E' [kPa]	ν_c [mmol/L]
80:20	47	20377	2,21
70:30	49	17517	1,89
60:40	56	13600	1,44
50:50	59	11440	1,20

Dai due grafici in Figura 3.9 e 3.10 è possibile ricavare il valore della T_g per ciascuna formulazione come temperatura alla quale corrisponde il picco di $\tan(\delta)$. Nel caso delle formulazioni del tipo AESO:LA l'aggiunta del diluente reattivo ha causato un abbassamento della T_g . Nel caso invece

delle formulazioni AESO:IBOA l'aggiunta del diluente reattivo ha provocato un aumento della T_g . Questo fenomeno può essere spiegato tenendo conto di due variabili: la densità di reticolazione ν_c e la struttura del diluente reattivo aggiunto. Dai valori di ν_c presenti in *Tabella 3.11* è possibile vedere come l'aggiunta del diluente diminuisca la densità di reticolazione. Di conseguenza, la temperatura di transizione vetrosa del polimero fotoreticolato sarà inferiore [68]. Tuttavia, i due diluenti reattivi hanno una struttura chimica diversa. Il lauril acrilato ha una struttura lineare, mentre l'isobornil acrilato presenta un anello al suo interno che conferisce una maggiore rigidità. Per questo motivo l'aggiunta di IBOA determina un irrigidimento della struttura finale del polimero con conseguente aumento della T_g . Ciò significa che il contributo all'irrigidimento del reticolo polimerico attribuibile alla struttura chimica del monomero è più importante dell'effetto di flessibilizzazione dovuto all'abbassamento della densità di reticolazione.

Per quanto concerne il modulo invece è possibile osservare l'abbassamento di esso una volta superata la T_g . Questo è dovuto al cambiamento di proprietà che il polimero subisce durante la transizione vetrosa. A temperature inferiori alla T_g il polimero risulta essere più rigido; quindi, il modulo risulta essere più elevato e questo è possibile osservarlo in tutte le formulazioni. Dopo la transizione vetrosa si nota un netto abbassamento del modulo (zona di plateau gommoso), dovuto alla maggiore mobilità delle catene durante questa fase [69].

3.2.2 Prove a trazione

Attraverso quest'analisi è stato indagato il comportamento meccanico dei campioni stampati. In *Figura 3.13* e *Figura 3.14* vengono riportate le curve sforzo-deformazione rispettivamente per le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA.

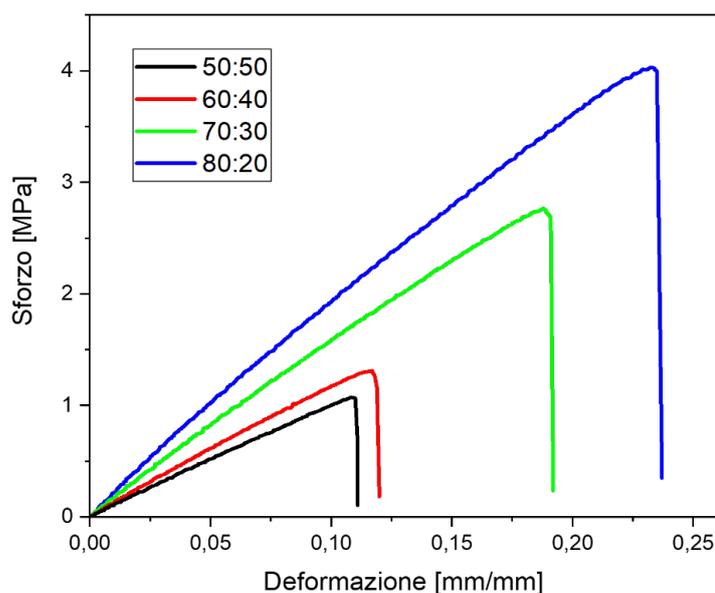


Figura 3.13 - Grafico sforzo-deformazione per le formulazioni AESO:LA.

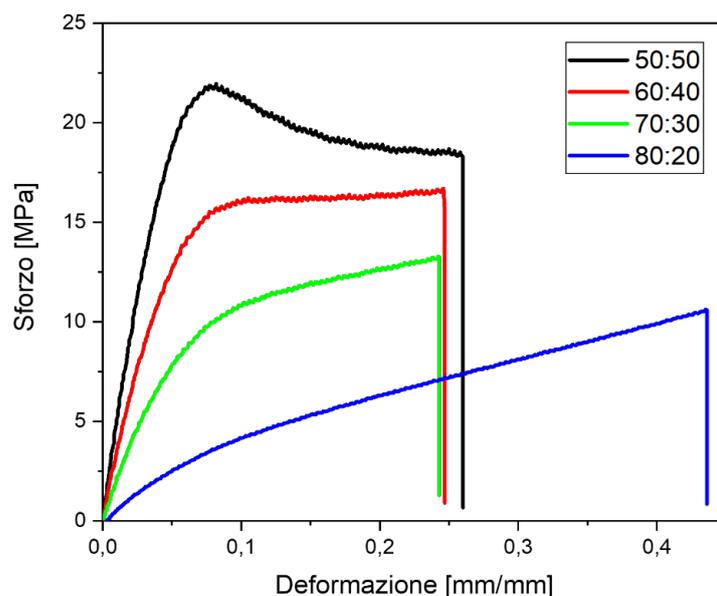


Figura 3.14 - Grafico sforzo-deformazione per le formulazioni AESO:IBOA.

In Tabella 3.12 e Tabella 3.13 vengono riportati i valori del modulo di Young E e della deformazione a rottura del campione come media calcolata su tre campioni analizzati con deviazione standard, per le due tipologie di formulazioni.

Tabella 3.12 - Tabella valori modulo di Young e deformazione a rottura per le formulazioni AESO:LA.

Formulazione AESO:LA %wt	E [MPa]	Deformazione a rottura [mm/mm]
80:20	21,8 ± 0,5	0,231 ± 0,029
70:30	17,3 ± 0,4	0,187 ± 0,039
60:40	12,9 ± 0,3	0,122 ± 0,012
50:50	10,0 ± 0,7	0,098 ± 0,023

Tabella 3.13 - Tabella valori modulo di Young e deformazione a rottura per le formulazioni AESO:IBOA.

Formulazione AESO:IBOA %wt	E [MPa]	Deformazione a rottura [mm/mm]
80:20	50,4 ± 8,6	0,446 ± 0,034
70:30	212,1 ± 16,1	0,223 ± 0,017
60:40	363,9 ± 11,3	0,231 ± 0,014
50:50	508,3 ± 17,4	0,080 ± 0,002

Considerando le curve sforzo-deformazione delle formulazioni AESO:LA (Figura 3.13) è possibile osservare che presentano soltanto il tratto lineare elastico e la rottura avviene per bassi livelli di deformazione. I valori del modulo di Young e della deformazione a rottura si abbassano

all'aumentare del contenuto di diluente reattivo. Questo effetto è correlato alla densità di reticolazione. Infatti, come spiegato precedentemente nel paragrafo 3.2.1, la densità di reticolazione diminuisce all'aumentare del quantitativo di diluente reattivo (poiché monofunzionale), abbassando le proprietà meccaniche dei campioni.

I campioni AESO:IBOA presentano un comportamento meccanico anche in campo plastico. È possibile notare questo aspetto dalle curve sforzo-deformazione (*Figura 3.14*), che mostrano l'andamento tipico dei materiali plastici, con un tratto lineare più o meno esteso (regione elastica) e una zona successiva di deformazione plastica. A differenza delle formulazioni con il LA, i valori del modulo aumentano all'aumentare del quantitativo di diluente. Anche in questo caso la densità di reticolazione si abbassa all'aumentare del quantitativo di IBOA (*Tabella 3.11*), quindi non è possibile spiegare l'andamento del modulo attraverso questo fenomeno. Come spiegato in precedenza, questo comportamento è attribuibile alla struttura chimica differente dei due diluenti. L'IBOA, infatti, presenta due anelli rigidi e la sua aggiunta nelle formulazioni compromette la mobilità delle catene dell'AESO [70]. Quindi complessivamente questi campioni risultano morbidi, ma resistenti [71].

3.3 Caratterizzazione del processo di stampa 3D

Come anticipato nel paragrafo 2.3, oltre ai campioni per la DMTA e le prove a trazione, sono stati stampati anche degli oggetti di forma complessa, al fine di determinare la precisione del metodo di stampa con le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA. Con ciascuna formulazione sono stati stampati 4 oggetti diversi utilizzando le medesime condizioni indicate nel paragrafo 3.2. I 4 oggetti sono: il cubo, il giroide, la mole e le pareti. Le immagini dei file STL di essi vengono riportati in *Figura 3.15* e *Figura 3.16*.

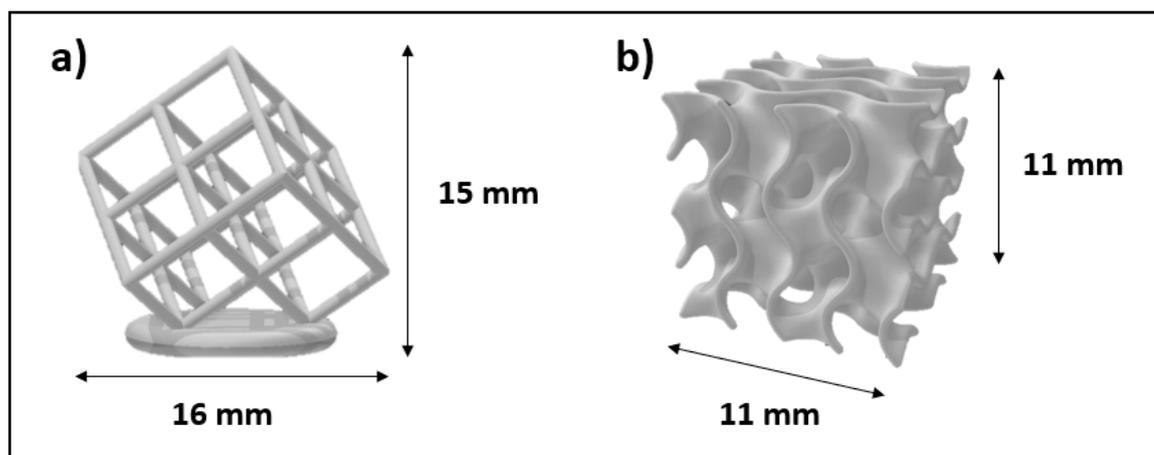


Figura 3.15 - File STL con misure a) cubo, b) giroide.

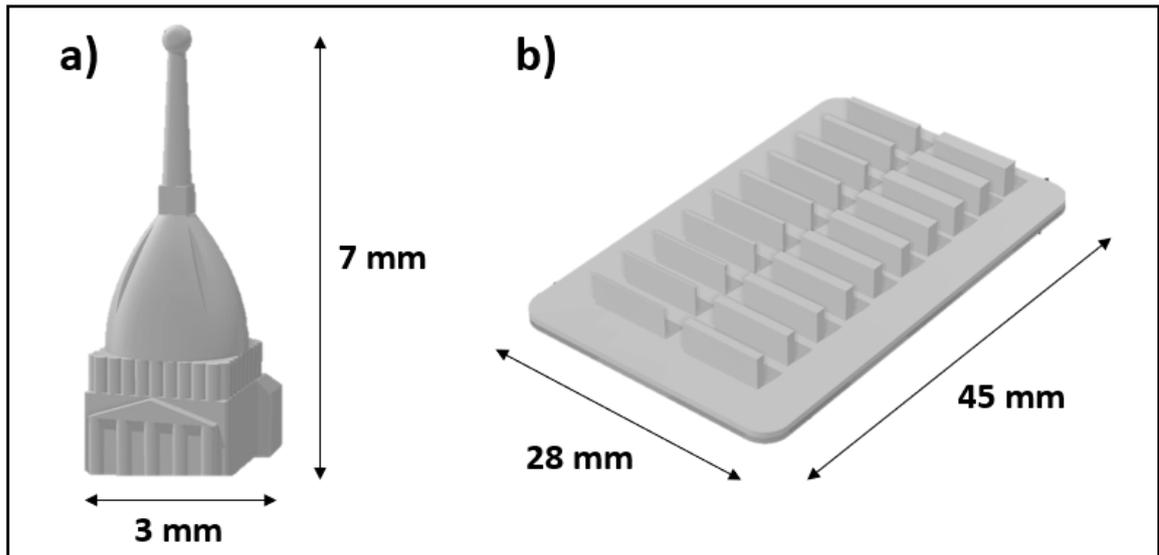


Figura 3.16 - File STL con misure a) mole, b) pareti.

Sono state scelte due diverse tecniche di caratterizzazione di questi oggetti stampati, in base alle dimensioni di essi e alle proprietà indagate. La caratterizzazione del cubo e del giroide è stata effettuata attraverso lo scanner 3D, le pareti attraverso il microscopio ottico, la mole con il microscopio digitale.

3.3.1 Scanner 3D

L'analisi con questo strumento è stata condotta al fine di individuare le differenze dimensionali tra l'oggetto reale e il file STL di esso, utilizzato nel processo di stampa. Tutti gli oggetti stampati, al fine di essere visibili allo scanner, sono stati prima ricoperti da polvere di talco. In *Figura 3.17* e *Figura 3.18* vengono riportate le immagini del cubo e del giroide per le formulazioni AESO:LA, mentre in *Figura 3.19* e *Figura 3.20* vengono riportate quelle del cubo e del giroide per le formulazioni AESO:IBOA.

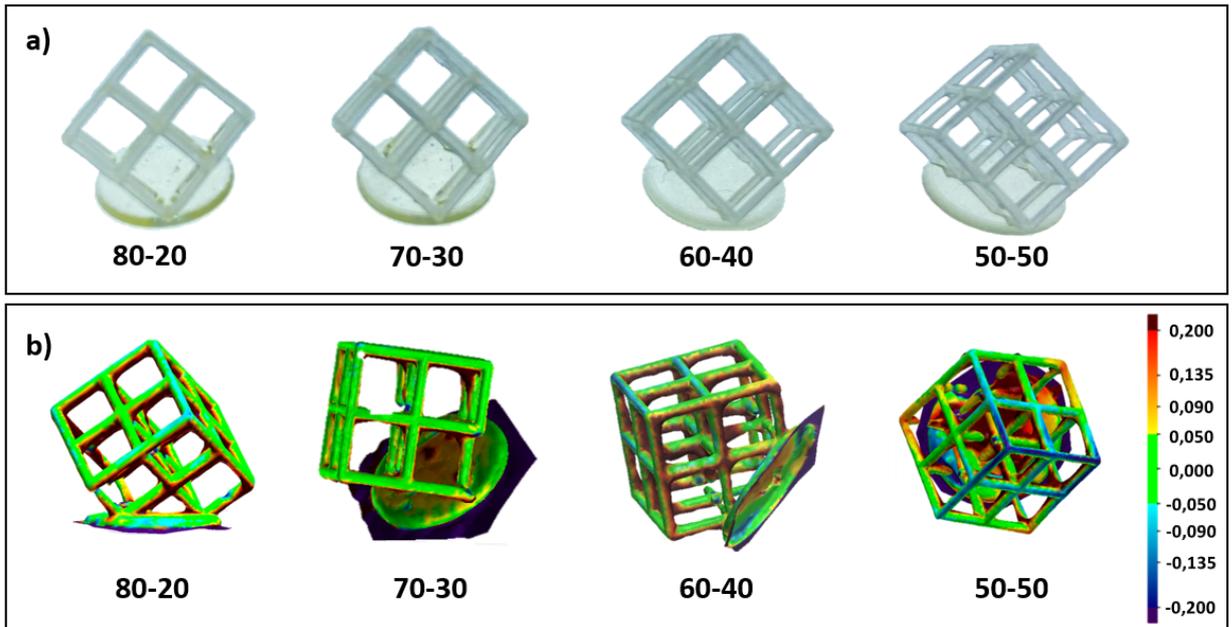


Figura 3.17 - Immagini del cubo per le formulazioni AESO:LA a) immagine dell'oggetto stampato reale, b) immagine della scansione 3D.

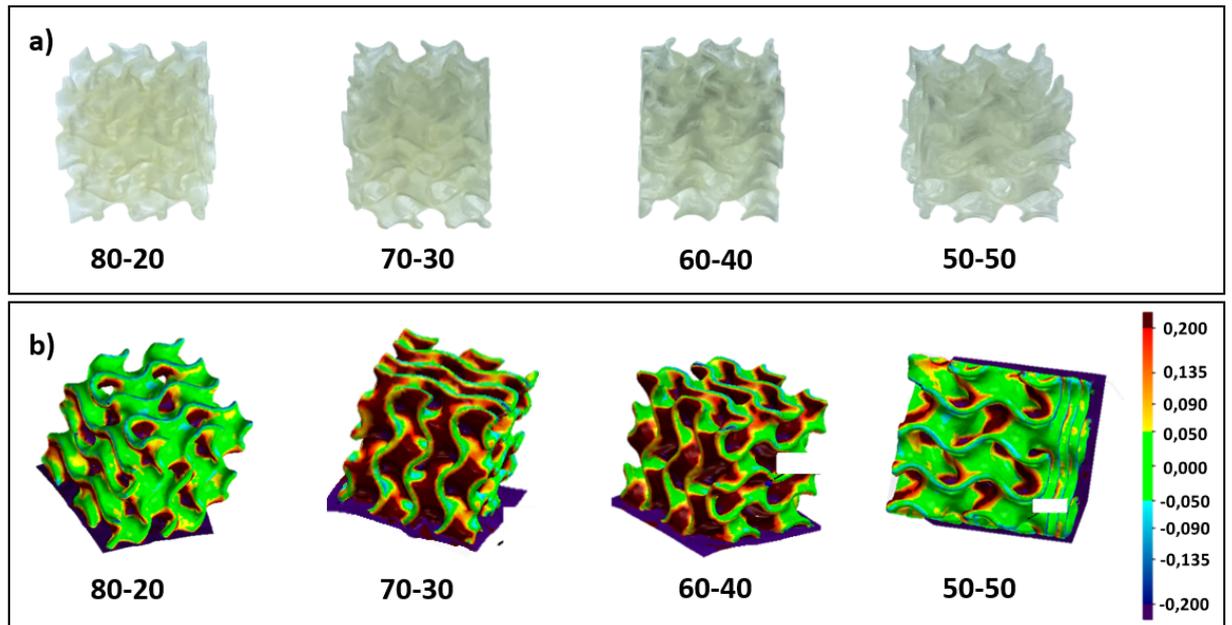


Figura 3.18 - Immagine del giroide per le formulazioni AESO:LA a) immagine dell'oggetto stampato reale, b) immagine della scansione 3D.

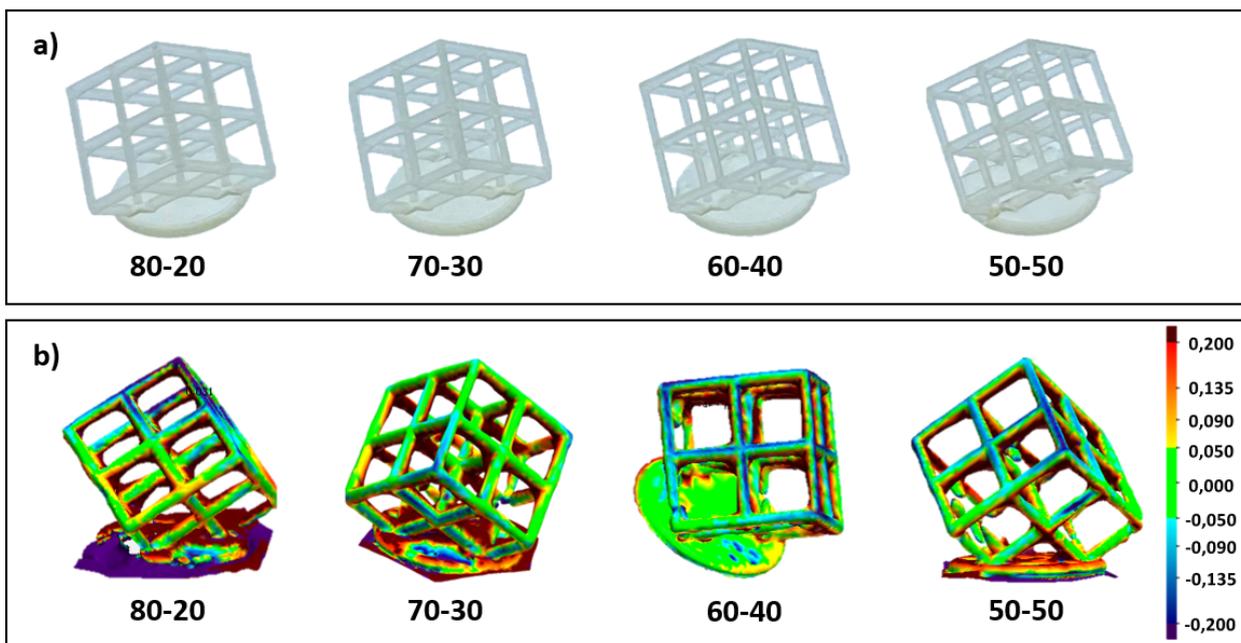


Figura 3.19 - Immagini del cubo per le formulazioni AESO:IBOA a) immagine dell'oggetto stampato reale, b) immagine della scansione 3D.

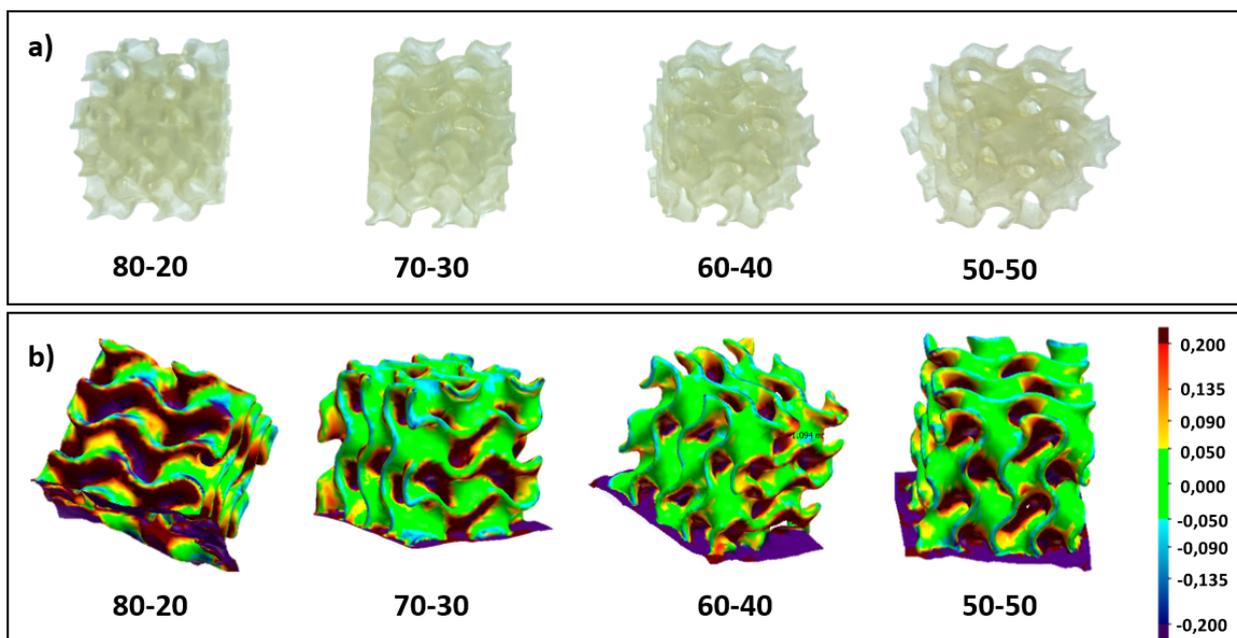


Figura 3.20 - Immagini del giroide per le formulazioni AESO:IBOA a) immagine dell'oggetto stampato reale, b) immagine della scansione 3D.

Il software dello scanner ha restituito anche il valore dell'errore calcolato come media su tutti i punti considerati dallo strumento, rispetto al file STL dell'oggetto. Questi valori sono stati inseriti nelle seguenti tabelle (Tabella 3.14 e Tabella 3.15) per entrambe le tipologie di formulazioni.

Tabella 3.14 - Tabella valori errore per le formulazioni AESO:LA.

Formulazione AESO:LA %wt	Valor medio errore CUBO	Valor medio errore GIROIDE
80:20	0,059	0,014
70:30	0,067	0,049
60:40	0,032	0,055
50:50	0,071	0,068

Tabella 3.15 - Tabella valori errore per le formulazioni AESO:IBOA.

Formulazione AESO:IBOA %wt	Valor medio errore CUBO	Valor medio errore GIROIDE
80:20	0,066	0,039
70:30	0,128	0,047
60:40	0,054	0,059
50:50	0,052	0,012

Le immagini restituite dalla scansione 3D presentano delle colorazioni diverse: le zone rosse indicano aree in cui l'oggetto reale risulta essere più grande di quello teorico, le zone blu quelle dove l'oggetto reale ha dimensioni inferiori rispetto a quello teorico, le zone verdi indicano invece le aree in cui i due risultano uguali. Per determinare queste zone è stato inserito un livello di tolleranza adatto alle dimensioni dell'oggetto stampato, che per l'analisi condotta è $\pm 0,05$. Ovviamente ampliando il range di tolleranza si sarebbero ampliate le zone verdi nelle immagini delle scansioni, ma l'analisi non sarebbe stata consistente. Un'altra variabile di questa analisi è il quantitativo di polvere di talco aderita sulle pareti degli oggetti. Infatti, alcune zone del cubo, ma soprattutto le aree interne del giroide risultano difficilmente raggiungibili dalla polvere. Questo fattore ha sicuramente influenzato i risultati delle analisi effettuate con questo strumento. È possibile osservare dalle immagini sopra riportate, come la maggior parte delle zone rosse siano localizzate proprio all'interno degli oggetti, a causa della scarsa adesione della polvere in queste aree. Inoltre, i valori degli errori sono molto ridotti per entrambe le formulazioni in entrambi gli oggetti stampati. Infatti, più il valore dell'errore è vicino a zero più l'oggetto reale corrisponde a quello teorico presente nel file. Anche nell'analisi dell'errore deve essere considerato il quantitativo di polvere di talco aderita alle pareti. Pertanto, è possibile affermare, tenendo conto sia delle immagini che del valore dell'errore, che la precisione di stampa DLP con queste formulazioni è buona.

3.3.2 Microscopio ottico e microscopio digitale

Attraverso questo metodo è stata indagata la precisione di stampa delle pareti realizzate con le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA. In *Figura 3.21* viene mostrato il sistema di pareti stampato con una delle formulazioni a disposizione.



Figura 3.21 - Immagine reale delle pareti stampate.

La peculiarità di questo oggetto sono le 20 pareti di spessore crescente di cui è composto, come è possibile vedere nell'immagine sopra riportata. Per determinare l'accuratezza del metodo con l'utilizzo del microscopio è stato misurato lo spessore di 3 pareti per ogni oggetto stampato ed è stato effettuato un confronto con il valore teorico. Le pareti scelte per la misura sono la seconda della prima fila (fila di sinistra in riferimento alla *Figura 3.21*), la prima parete della seconda fila e l'ottava parete della seconda fila come mostrato in *Figura 3.22*.

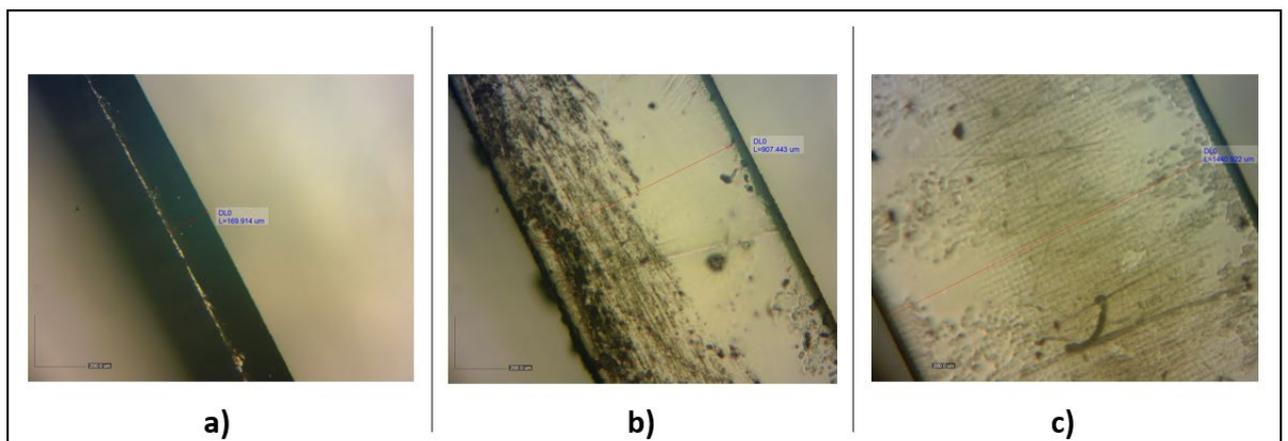


Figura 3.22 - Immagine al microscopio ottico delle pareti della formulazione AESO:LA 70:30 a) seconda parete prima fila, b) prima parete seconda fila, c) ottava parete seconda fila.

I valori degli spessori reali e teorici vengono riportati in *Tabella 3.16* e *Tabella 3.17* rispettivamente per le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA.

Tabella 3.16 - Tabella valori spessore delle pareti per le formulazioni AESO:LA.

Formulazioni AESO:LA %wt	Spessore [μm]		
	2° parete 1° fila	1° parete 2° fila	8° parete 2° fila
80:20	167	892	1440
70:30	170	907	1441
60:40	158	891	1437
50:50	-	880	1445
teorico	160	880	1440

Tabella 3.17 - Tabella valori spessore delle pareti per le formulazioni AESO:IBOA.

Formulazioni AESO:IBOA %wt	Spessore [μm]		
	2° parete 1° fila	1° parete 2° fila	8° parete 2° fila
80:20	147	889	1440
70:30	151	863	1441
60:40	162	889	1444
50:50	147	889	1432
teorico	160	880	1440

In *Figura 3.23* e *Figura 3.24* vengono mostrati i grafici degli andamenti degli spessori delle pareti analizzate in confronto al valore teorico a cui viene sommato l'errore del processo di stampa pari a $27 \mu\text{m}$.

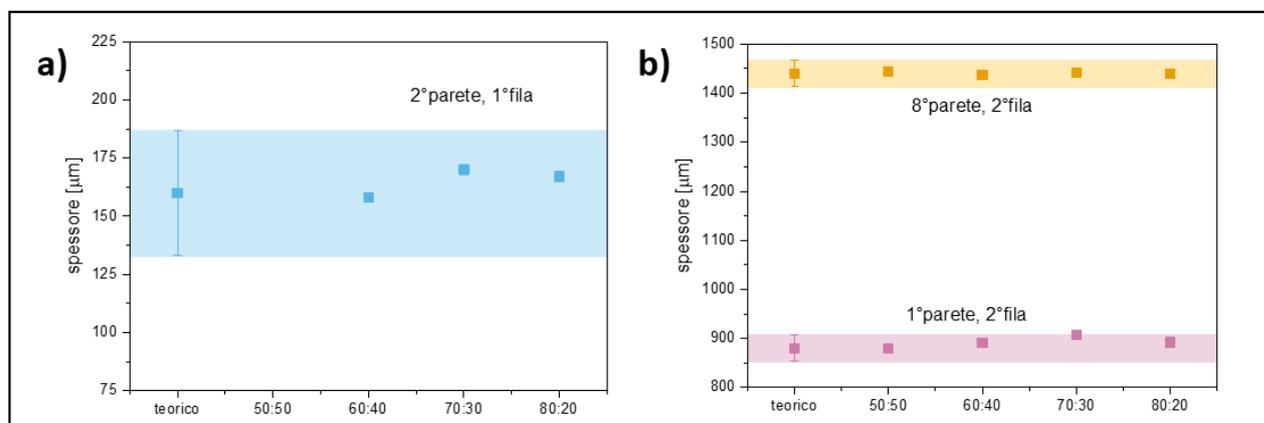


Figura 3.23 - Grafico spessore delle pareti per le formulazioni AESO:LA a) seconda parete prima fila, b) prima e ottava parete della seconda fila.

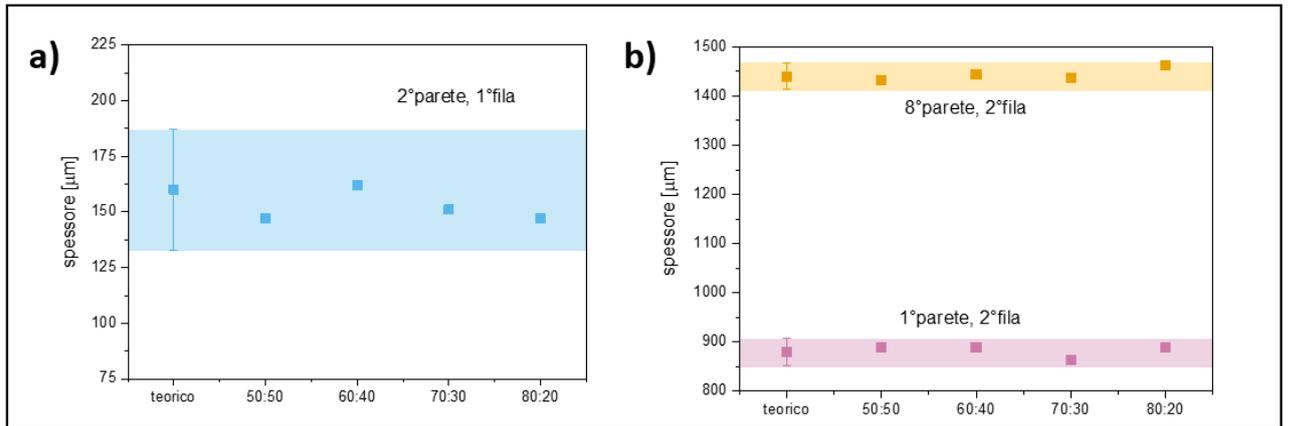


Figura 3.24 - Grafico spessore delle pareti per le formulazioni AESO:IBOA a) seconda parete prima fila, b) prima e ottava parete della seconda fila.

Come è possibile notare dalle tabelle e dai grafici sopra riportati, tutte e tre le pareti misurate per ogni formulazione stampata presentano degli spessori simili se non in alcuni casi uguali ai valori teorici. Nel caso della formulazione AESO:LA(50:50) non è stato possibile misurare la seconda parete della prima fila poiché essendo molto sottile e fragile (come è possibile osservare nell'analisi delle proprietà meccaniche) si è rotta prima della misura. In generale è possibile affermare che la stampa 3D di questi pezzi con le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA presenta una buona accuratezza.

Infine, è stata effettuata la caratterizzazione della mole Antonelliana, monumento simbolo della città di Torino. A causa delle dimensioni molto ridotte dell'oggetto (misure riportate in Figura 3.16 al paragrafo 3.3) è stato utilizzato un microscopio digitale per realizzare le seguenti immagini (Figura 3.25 per le formulazioni AESO:LA e Figura 3.26 per le formulazioni AESO:IBOA).



Figura 3.25 - Immagini al microscopio digitale della mole realizzata con le formulazioni AESO:LA.

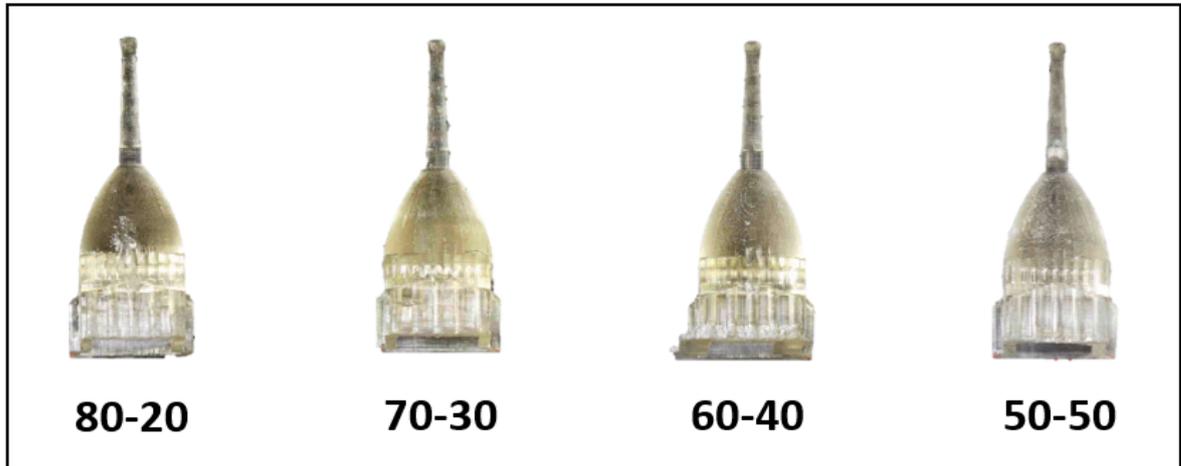


Figura 3.26 - Immagini al microscopio digitale della mole realizzata con le formulazioni AESO:IBOA.

Inoltre, attraverso il software del microscopio digitale è stata effettuata la misura dell'altezza di ciascuna mole e anche della larghezza delle basi, per verificare che le dimensioni fossero corrette e circa uguali alle misure teoriche presenti nel file STL. Grazie a questa misura è stato possibile stabilire che tutte le moli presentano le dimensioni corrette, confermando l'elevata precisione della stampa 3D con le formulazioni AESO:LA e AESO:IBOA anche quando gli oggetti hanno dimensioni nell'ordine del millimetro.

4 Conclusioni

In questo lavoro di Tesi sono state proposte diverse formulazioni fotoreticolabili contenenti olio di soia epossidato acrilato (AESO) come materiale per la stampa 3D con metodo DLP. Le formulazioni sono state progettate utilizzando differenti percentuali in peso di due diluenti reattivi monofunzionali, il lauril acrilato (LA) e l'isobornil acrilato (IBOA), poiché l'AESO presenta una viscosità troppo elevata per il metodo di stampa scelto. Il processo di fotopolimerizzazione è stato caratterizzato attraverso analisi FT-IR, foto DSC e fotoreologia. Grazie all'analisi FT-IR è stato possibile constatare che tutte le formulazioni, se irraggiate con radiazione UV, presentano una percentuale di conversione superiore al 70% dopo soli 60 s di irraggiamento. Con l'analisi alla foto DSC è stato possibile osservare che all'aumentare della percentuale in peso dei diluenti reattivi nelle formulazioni aumentano il rate di fotopolimerizzazione e l'entalpia del processo. Questi due parametri sono indice di un incremento della velocità di reazione e di una maggiore energia liberata durante essa. Inoltre, attraverso la fotoreologia è stato notato come l'aggiunta dei diluenti reattivi diminuisca il tempo di gel, senza apparentemente influenzare il tempo di reticolazione, che rimane più o meno costante in tutte le formulazioni analizzate.

In seguito, per stabilire le formulazioni con viscosità adatta al processo di stampa DLP è stata effettuata l'analisi reologica delle formulazioni. I risultati delle prove reologiche e la scelta di parametri ottimali di stampa (per abbassare il tempo di processo) hanno determinato come formulazioni stampabili quelle contenenti percentuali in peso di diluente reattivo (LA o IBOA) in un range tra 20 e 50%. Dalle prove DMTA dei campioni stampati è stato stabilito che l'aggiunta in percentuale in peso del LA ha determinato un abbassamento della T_g , mentre l'aggiunta di IBOA ha causato un innalzamento di essa. Questo fenomeno è correlato principalmente alla struttura chimica dell'IBOA che ha determinato un aumento della rigidità nei campioni contenenti percentuali in peso superiori di esso, con conseguente aumento della T_g , nonostante la diminuzione della densità di reticolazione del polimero ottenuto in presenza del diluente reattivo. Questo fenomeno è stato convalidato dalle prove a trazione. Infatti, è stato possibile determinare che le formulazioni AESO:IBOA presentano un modulo di Young complessivamente più elevato (50-500 MPa) rispetto a quello delle formulazioni AESO:LA (10-20 MPa), segno di maggiore rigidità. Inoltre, le curve dei campioni AESO:IBOA mostrano deformazione anche in campo plastico, mentre il comportamento meccanico dei campioni stampati di AESO:LA è complessivamente fragile con una capacità di deformazione ridotta (deformazione esclusivamente in campo elastico).

Infine, la stampa 3D di oggetti di forma complessa e l'analisi di essi attraverso diverse metodologie ha determinato un'elevata precisione del processo, anche su pezzi di dimensioni millimetriche. Tenendo conto di questi aspetti, è possibile quindi affermare che la stampa 3D con metodo DLP delle formulazioni realizzate in questo lavoro di tesi è di buona qualità, con la possibilità di ottenere pezzi stampati ad elevata definizione e costituiti da materiali biobased.

In conclusione, i risultati ottenuti possono essere considerati come un punto di partenza per lo sviluppo di nuove formulazioni provenienti da fonti bio-rinnovabili per la stampa 3D in grado di competere con quelle attualmente in commercio.

5 Bibliografia

- [1] E. Hernández, M. A. Mosiewicki, and N. E. Marcovich, “Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance,” *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 122, no. 10, Oct. 2020, doi: 10.1002/ejlt.202000182.
- [2] P. Bednarczyk, M. Nowak, K. Mozelewska, and Z. Czech, “Photocurable coatings based on bio-renewable oligomers and monomers,” *Materials*, vol. 14, no. 24, Dec. 2021, doi: 10.3390/ma14247731.
- [3] E. Sanchez-Rexach, T. G. Johnston, C. Jehanno, H. Sardon, and A. Nelson, “Sustainable Materials and Chemical Processes for Additive Manufacturing,” *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 17. American Chemical Society, pp. 7105–7119, Sep. 08, 2020. doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02008.
- [4] S. C. Ligon, R. Liska, J. Stampfl, M. Gurr, and R. Mülhaupt, “Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 15. American Chemical Society, pp. 10212–10290, Aug. 09, 2017. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- [5] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, “Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 143. Elsevier Ltd, pp. 172–196, Jun. 15, 2018. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [6] J. Lee, “A 3d food printing process for the new normal era: A review,” *Processes*, vol. 9, no. 9. MDPI, Sep. 01, 2021. doi: 10.3390/pr9091495.
- [7] B. Utela, D. Storti, R. Anderson, and M. Ganter, “A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP),” *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 10, no. 2. Elsevier BV, pp. 96–104, 2008. doi: 10.1016/j.jmapro.2009.03.002.
- [8] J. Edgar and S. Tint, “‘Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing’, 2nd Edition,” *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 59, no. 3, pp. 193–198, Aug. 2015, doi: 10.1595/205651315x688406.
- [9] N. Guo and M. C. Leu, “Additive manufacturing: Technology, applications and research needs,” *Frontiers of Mechanical Engineering*, vol. 8, no. 3. pp. 215–243, Sep. 2013. doi: 10.1007/s11465-013-0248-8.

- [10] A. Elkaseer, K. J. Chen, J. C. Janhsen, O. Refle, V. Hagenmeyer, and S. G. Scholz, “Material jetting for advanced applications: A state-of-the-art review, gaps and future directions,” *Addit Manuf*, vol. 60, p. 103270, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.addma.2022.103270.
- [11] T. Tilford, S. Stoyanov, J. Braun, J. C. Janhsen, M. K. Patel, and C. Bailey, “Comparative Reliability of Inkjet-Printed Electronics Packaging,” *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol*, vol. 11, no. 2, pp. 351–362, Feb. 2021, doi: 10.1109/TCPMT.2021.3049952.
- [12] M. Ziaee and N. B. Crane, “Binder jetting: A review of process, materials, and methods,” *Additive Manufacturing*, vol. 28. Elsevier B.V., pp. 781–801, Aug. 01, 2019. doi: 10.1016/j.addma.2019.05.031.
- [13] A. Jandyal, I. Chaturvedi, I. Wazir, A. Raina, and M. I. Ul Haq, “3D printing – A review of processes, materials and applications in industry 4.0,” *Sustainable Operations and Computers*, vol. 3, pp. 33–42, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.susoc.2021.09.004.
- [14] H. Chen and Y. F. Zhao, “Process parameters optimization for improving surface quality and manufacturing accuracy of binder jetting additive manufacturing process,” *Rapid Prototyp J*, vol. 22, no. 3, pp. 527–538, 2016, doi: 10.1108/RPJ-11-2014-0149.
- [15] A. Alammar, J. C. Kois, M. Revilla-León, and W. Att, “Additive Manufacturing Technologies: Current Status and Future Perspectives,” *Journal of Prosthodontics*, vol. 31. John Wiley and Sons Inc, pp. 4–12, Mar. 01, 2022. doi: 10.1111/jopr.13477.
- [16] D. Dev Singh, T. Mahender, and A. Raji Reddy, “Powder bed fusion process: A brief review,” in *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 46, pp. 350–355. doi: 10.1016/j.matpr.2020.08.415.
- [17] B. Dermeik and N. Travitzky, “Laminated Object Manufacturing of Ceramic-Based Materials,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 22, no. 9. Wiley-VCH Verlag, Sep. 01, 2020. doi: 10.1002/adem.202000256.
- [18] S. A. M. Tofail, E. P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O’Donoghue, and C. Charitidis, “Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities,” *Materials Today*, vol. 21, no. 1. Elsevier B.V., pp. 22–37, Jan. 01, 2018. doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.001.
- [19] A. Saboori, A. Aversa, G. Marchese, S. Biamino, M. Lombardi, and P. Fino, “Application of directed energy deposition-based additive manufacturing in repair,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, no. 16. MDPI AG, Aug. 01, 2019. doi: 10.3390/app9163316.

- [20] M. Pagac *et al.*, “A review of vat photopolymerization technology: Materials, applications, challenges, and future trends of 3d printing,” *Polymers*, vol. 13, no. 4. MDPI AG, pp. 1–20, Feb. 02, 2021. doi: 10.3390/polym13040598.
- [21] L. Y. Zhou, J. Fu, and Y. He, “A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 28. Wiley-VCH Verlag, Jul. 01, 2020. doi: 10.1002/adfm.202000187.
- [22] S. Zakeri, M. Vippola, and E. Levänen, “A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography,” *Additive Manufacturing*, vol. 35. Elsevier B.V., Oct. 01, 2020. doi: 10.1016/j.addma.2020.101177.
- [23] F. P. W. Melchels, J. Feijen, and D. W. Grijpma, “A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering,” *Biomaterials*, vol. 31, no. 24. pp. 6121–6130, Aug. 2010. doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.04.050.
- [24] W. L. Ng *et al.*, “Vat polymerization-based bioprinting - process, materials, applications and regulatory challenges,” *Biofabrication*, vol. 12, no. 2. Institute of Physics Publishing, 2020. doi: 10.1088/1758-5090/ab6034.
- [25] H. Yao, J. Wang, and S. Mi, “Photo processing for biomedical hydrogels design and functionality: A review,” *Polymers*, vol. 10, no. 1. MDPI, Jan. 01, 2018. doi: 10.3390/polym10010011.
- [26] H. Goodarzi Hosseinabadi, D. Nieto, A. Yousefinejad, H. Fattel, L. Ionov, and A. K. Miri, “Ink material selection and optical design considerations in DLP 3D printing,” *Applied Materials Today*, vol. 30. Elsevier Ltd, Feb. 01, 2023. doi: 10.1016/j.apmt.2022.101721.
- [27] B. Huang *et al.*, “Continuous liquid interface production of alginate/polyacrylamide hydrogels with supramolecular shape memory properties,” *Carbohydr Polym*, vol. 231, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115736.
- [28] S. M. Kuebler *et al.*, “Two-photon polymerization initiators for efficient three-dimensional optical data storage and microfabrication,” in *Technical Digest. Summaries of papers presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics. Postconference Edition. CLEO '99. Conference on Lasers and Electro-Optics (IEEE Cat. No.99CH37013)*, pp. 107–108. doi: 10.1109/CLEO.1999.833947.
- [29] I. Bhattacharya, J. Toombs, and H. Taylor, “High fidelity volumetric additive manufacturing,” *Addit Manuf*, vol. 47, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102299.

- [30] C. Vazquez-Martel, L. Becker, W. v. Liebig, P. Elsner, and E. Blasco, “Vegetable Oils as Sustainable Inks for Additive Manufacturing: A Comparative Study,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 9, no. 49, pp. 16840–16848, Dec. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c06784.
- [31] G. Taormina, C. Sciancalepore, M. Messori, and F. Bondioli, “3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends,” *Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials*, vol. 16, no. 3. SAGE Publications Ltd, pp. 151–160, Jul. 01, 2018. doi: 10.1177/2280800018764770.
- [32] T. M. Lovestead, A. K. O’Brien, and C. N. Bowman, “Models of multivinyl free radical photopolymerization kinetics,” *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 159, no. 2, pp. 135–143, Jul. 2003, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00178-3.
- [33] L. U. Kim, J. W. Kim, and C. K. Kim, “Effects of molecular structure of the resins on the volumetric shrinkage and the mechanical strength of dental restorative composites,” *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 9, pp. 2680–2687, Sep. 2006, doi: 10.1021/bm060453h.
- [34] R. R. Moraes *et al.*, “Control of polymerization shrinkage and stress in nanogel-modified monomer and composite materials,” *Dental Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 509–519, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.01.006.
- [35] B. Ganster, U. K. Fischer, N. Moszner, and R. Liska, “New photocleavable structures. Diacylgermane-based photoinitiators for visible light curing,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 7, pp. 2394–2400, Apr. 2008, doi: 10.1021/ma702418q.
- [36] B. Husár, S. C. Ligon, H. Wutzel, H. Hoffmann, and R. Liska, “The formulator’s guide to anti-oxygen inhibition additives,” *Prog Org Coat*, vol. 77, no. 11, pp. 1789–1798, 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.06.005.
- [37] O. D. McNair *et al.*, “Impact properties of thiol-ene networks,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 21, pp. 11004–11013, Nov. 2013, doi: 10.1021/am403238g.
- [38] H. Lu, J. A. Carioscia, J. W. Stansbury, and C. N. Bowman, “Investigations of step-growth thiol-ene polymerizations for novel dental restoratives,” *Dental Materials*, vol. 21, no. 12, pp. 1129–1136, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.dental.2005.04.001.
- [39] A. Bagheri and J. Jin, “Photopolymerization in 3D Printing,” *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 1, no. 4. American Chemical Society, pp. 593–611, Apr. 12, 2019. doi: 10.1021/acsapm.8b00165.

- [40] H. Y. Park, C. J. Kloxin, T. F. Scott, and C. N. Bowman, "Stress relaxation by addition-fragmentation chain transfer in highly cross-linked thiol-yne networks," *Macromolecules*, vol. 43, no. 24, pp. 10188–10190, Dec. 2010, doi: 10.1021/ma1020209.
- [41] M. Sangermano, I. Roppolo, and A. Chiappone, "New horizons in cationic photopolymerization," *Polymers*, vol. 10, no. 2. MDPI AG, Jan. 31, 2018. doi: 10.3390/polym10020136.
- [42] A. al Mousawi *et al.*, "Azahelicenes as visible light photoinitiators for cationic and radical polymerization: Preparation of photoluminescent polymers and use in high performance LED projector 3D printing resins," *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 55, no. 7, pp. 1189–1199, Apr. 2017, doi: 10.1002/pola.28476.
- [43] D. K. Patel, A. H. Sakhaei, M. Layani, B. Zhang, Q. Ge, and S. Magdassi, "Highly Stretchable and UV Curable Elastomers for Digital Light Processing Based 3D Printing," *Advanced Materials*, vol. 29, no. 15, Apr. 2017, doi: 10.1002/adma.201606000.
- [44] J. M. Serrine *et al.*, "3D Printing Amorphous Polysiloxane Terpolymers via Vat Photopolymerization," *Macromol Chem Phys*, vol. 220, no. 4, Feb. 2019, doi: 10.1002/macp.201800425.
- [45] D. Han *et al.*, "Soft Robotic Manipulation and Locomotion with a 3D Printed Electroactive Hydrogel," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 21, pp. 17512–17518, May 2018, doi: 10.1021/acsami.8b04250.
- [46] L. Fertier *et al.*, "The use of renewable feedstock in UV-curable materials-A new age for polymers and green chemistry," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 6. Elsevier Ltd, pp. 932–962, 2013. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.12.002.
- [47] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and H. J. Schäfer, "Oils and fats as renewable raw materials in chemistry," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 50, no. 17. pp. 3854–3871, Apr. 18, 2011. doi: 10.1002/anie.201002767.
- [48] Z. S. Petrovic, "Polyurethanes from vegetable oils," *Polymer Reviews*, vol. 48, no. 1, pp. 109–155, Jan. 2008, doi: 10.1080/15583720701834224.
- [49] H. Pelletier, N. Belgacem, and A. Gandini, "Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials," *J Appl Polym Sci*, vol. 99, no. 6, pp. 3218–3221, Feb. 2006, doi: 10.1002/app.22322.
- [50] Zhou CH, Beltramini JN, Fan YX, and Lu GQ, "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals," *Chem Soc Rev*, vol. 37, pp. 527–549, 2008.

- [51] J. Park, J. Eslick, Q. Ye, A. Misra, and P. Spencer, "The influence of chemical structure on the properties in methacrylate-based dentin adhesives," *Dental Materials*, vol. 27, no. 11, pp. 1086–1093, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.dental.2011.07.011.
- [52] U. Bexell, R. Berger, M. Olsson, T. M. Grehk, P. E. Sundell, and M. Johansson, "Bonding of vegetable oils to mercapto silane treated metal surfaces: Surface engineering on the nano scale," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2 SPEC. ISS., pp. 838–841, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.12.214.
- [53] S. Boileau, B. Mazeaud-Henri, and R. Blackborow, "Reaction of functionalised thiols with oligoisobutenes via free-radical addition: Some new routes to thermoplastic crosslinkable polymers," *Eur Polym J*, vol. 39, no. 7, pp. 1395–1404, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0014-3057(02)00388-9.
- [54] M. A. Tehfe, J. Lalevée, D. Gignes, and J. P. Fouassier, "Green chemistry: Sunlight-induced cationic polymerization of renewable epoxy monomers under air," *Macromolecules*, vol. 43, no. 3, pp. 1364–1370, Feb. 2010, doi: 10.1021/ma9025702.
- [55] M. Lebedevaite, V. Talacka, and J. Ostrauskaite, "High biorenewable content acrylate photocurable resins for DLP 3D printing," *J Appl Polym Sci*, vol. 138, no. 16, Apr. 2021, doi: 10.1002/app.50233.
- [56] J. v. Crivello and R. Narayan, "Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization," *Chem. Mater.*, pp. 692–699, 1992.
- [57] M. Okabe, D. Lies, S. Kanamasa, and E. Y. Park, "Biotechnological production of itaconic acid and its biosynthesis in *Aspergillus terreus*," *Appl Microbiol Biotechnol*, pp. 597–606, 2009.
- [58] K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. Elsevier, 2000.
- [59] C. Noè, A. Cosola, A. Chiappone, M. Hakkarainen, H. Grützmacher, and M. Sangermano, "From polysaccharides to UV-curable biorenewable organo/hydrogels for methylene blue removal," *Polymer (Guildf)*, vol. 235, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124257.
- [60] A. Cosola *et al.*, "Multiacrylated Cyclodextrin: A Bio-Derived Photocurable Macromer for VAT 3D Printing," *Macromol Mater Eng*, vol. 305, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.1002/mame.202000350.
- [61] A. le Duigou, M. Castro, R. Bevan, and N. Martin, "3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality," *Mater Des*, vol. 96, pp. 106–114, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.018.
- [62] G. Melilli *et al.*, "DLP 3D printing meets lignocellulosic biopolymers: Carboxymethyl cellulose inks for 3D biocompatible hydrogels," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 8, Aug. 2020, doi: 10.3390/POLYM12081655.

- [63] S. H. Kim *et al.*, “Precisely printable and biocompatible silk fibroin bioink for digital light processing 3D printing,” *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-03759-y.
- [64] “Asiga website:” <https://www.asiga.com/max-x/> (accessed Jan. 17, 2023).
- [65] “Plastics-Determination of tensile properties-COPYRIGHT PROTECTED DOCUMENT,” 2012.
- [66] L. Pezzana *et al.*, “Thiol-ene biobased networks: Furan allyl derivatives for green coating applications,” *Prog Org Coat*, vol. 173, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107203.
- [67] C. Vazquez-Martel, L. Becker, W. v. Liebig, P. Elsner, and E. Blasco, “Vegetable Oils as Sustainable Inks for Additive Manufacturing: A Comparative Study,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 9, no. 49, pp. 16840–16848, Dec. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c06784.
- [68] T. J. Hammer, H. M. S. Mehr, C. Pugh, and M. D. Soucek, “Urethane methacrylate reactive diluents for UV-curable polyester powder coatings,” *J Coat Technol Res*, vol. 18, no. 2, pp. 333–348, Mar. 2021, doi: 10.1007/s11998-020-00391-8.
- [69] W. K. Goertzen and M. R. Kessler, “Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair,” *Compos B Eng*, vol. 38, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.compositesb.2006.06.002.
- [70] X. Xu, L. Chen, J. Guo, X. Cao, and S. Wang, “Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 48, pp. 30439–30445, 2017, doi: 10.1039/c7ra02189e.
- [71] D. R. T. Roberts and S. J. Holder, “Mechanochromic systems for the detection of stress, strain and deformation in polymeric materials,” *J Mater Chem*, vol. 21, no. 23, pp. 8256–8268, Jun. 2011, doi: 10.1039/c0jm04237d.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il professor Marco Sangermano per il supporto, i consigli e gli insegnamenti che mi ha dato in questi mesi di preparazione della tesi.

Un grazie a Cristian, per avermi aiutata ogni singolo giorno nella realizzazione della tesi e per avermi trasmesso un po' della sua passione per la ricerca.

Vorrei ringraziare i miei genitori per avermi dato la possibilità di intraprendere questo percorso e per esserci sempre stati nei momenti di sconforto.

Grazie al mio fidanzato Edoardo per avermi sostenuta ogni singolo giorno, per aver creduto in me nei momenti in cui non riesco a crederci da sola e per avermi spronata a continuare anche quando pensavo di non farcela.

Grazie ai miei amici di vecchia data, per avermi regalato momenti di spensieratezza anche durante i periodi più duri.

Un grazie ai miei compagni di corso Alice, Ilaria, Lorenza e Michele che hanno condiviso con me ansie e preoccupazioni durante questi 5 anni e che hanno reso le giornate passate al Politecnico più leggere.

Grazie ai compagni di ufficio, Lorenzo, Matteo, Rossella e Dumitru per avermi accolta nel gruppo e per aver alleggerito questi ultimi mesi trascorsi al Politecnico.

Infine, vorrei ringraziare i miei nonni, che hanno sempre creduto in me sin da quando ero bambina. Eravate presenti quando ho intrapreso questo percorso, ma non tutti lo avete visto realizzato. Questo traguardo lo dedico a voi.