

# Politecnico di Torino



**Politecnico  
di Torino**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali

**Stampa 3D di  
Slurry Ceramici Fotoreticolabili –  
3D Printing of  
Photocrosslinkable Ceramic Slurries**

---

Relatori:

*Prof. Marco Sangermano*  
*Prof.ssa Milena Salvo*  
*Prof. Federico Smeacetto*

Candidato:

*Pietro Siccardi*

Sessione di laurea ottobre 2024  
Anno accademico 2024/2025



## Estratto (IT)

I concetti di chimica ed ingegneria verde e, nella fattispecie, la promozione all'uso di materiali a base biologica o di riciclo, e lo sviluppo di tecnologie di produzione sempre più efficienti in termini di consumo energetico, di consumo di materie prime e di precisione, sono, e soprattutto saranno, temi centrali per affrontare le crescenti preoccupazioni ambientali legate all'inquinamento del nostro pianeta. In questo contesto, questo lavoro di Tesi, si è concentrato sulla fabbricazione innovativa di parti composite a matrice polimerica e in ceramica, adottando una tecnica di produzione additiva (AM) nota come "VAT photopolymerization". In questo studio si è utilizzato l'olio di soia epossidato-acrilato (AESO) come resina liquida fotoreticolabile biobased al quale è stato aggiunto il 50 %wt di l'isobornil-acrilato (IBOA) come diluente reattivo. In un secondo momento, alla miscela sopraccitata, sono stati addizionati dell'Irgacure 819 (BAPO) col ruolo di fotoiniziatore e delle ceneri pesanti vetrificate (VBA) da inceneritore di opportuna granulometria. In seguito, queste formulazioni con diverso quantitativo di VBA (e le polveri di vetro stesse) sono state caratterizzate sotto diversi punti di vista (reattività, reologia, proprietà termiche, meccaniche ecc...), con l'obiettivo di trovare i migliori parametri per ottimizzare la fotoreticolazione delle resine composite e la sinter-cristallizzazione dei pezzi vetroceramici. Così facendo si sono ottenuti oggetti stampati con risoluzione e proprietà di stampa accettabili, dimostrando come fotopolimeri da fonti rinnovabili e polveri ceramiche da riciclo possano rappresentare un'alternativa interessante e competitiva alle formulazioni tradizionali composte da plastiche derivanti da fonti fossili e polveri ceramiche sintetizzate direttamente da materie prime.

## Abstract (EN)

The concepts of green chemistry and engineering and, in particular, the promotion of the use of bio-based or recycled materials, and the development of production technologies that are increasingly efficient in terms of energy consumption, raw material consumption and precision, are, and above all will be, central issues to face up to the growing environmental concerns related to the pollution of our planet. In this context, this Thesis work, focused on the innovative manufacturing of polymer matrix composite and ceramic parts, using an additive manufacturing (AM) technique known as "VAT photopolymerisation". In this study, epoxy-acrylate soybean oil (AESO) was used as a biobased photopolymerisable liquid resin to which 50 %wt of isobornyl-acrylate (IBOA) was added as a reactive diluent. In a second step, Irgacure 819 (BAPO) with the role of photoinitiator and vitrified bottom ashes (VBA) from an incinerator of suitable particle size were added to the above mixture. Subsequently, these formulations with different amounts of VBA (and the glass powders themselves) were characterised from different points of view (reactivity, rheology, thermal and mechanical properties, etc.), with the aim of finding the best parameters to optimise the photocrosslinking of the composite resins and the sinter-crystallisation of the glass-ceramic pieces. So, this resulted in printed objects with acceptable resolution and printing properties, demonstrating how photopolymers from renewable sources and ceramic powders from recycled materials can represent an interesting and competitive alternative to the traditional formulations composed of plastics derived from fossil sources and ceramic powders synthesised directly from raw materials.

## Sommario - summary

Estratto (IT) .....	1
Abstract (EN) .....	1
1. Introduzione .....	4

1.1. Additive manufacturing: principio di funzionamento e tipologie di stampa .....	6
1.2. VAT photopolymerization.....	10
1.2.1. Stereolithography (SLA) .....	11
1.2.2. Masked stereolithography (MSLA) .....	13
1.2.3. Digital Light Processing (DLP) .....	13
1.2.4. Continuous Liquid Interface Production (CLIP) .....	14
1.2.5. Two-Photon Lithography (2PL) o Two-Photon Photopolymerization (2PP).....	15
1.3. Resine per tecnologie di VAT photopolymerization .....	16
1.3.1. Parametri caratterizzanti il processo di stampa VAT.....	17
1.3.2. Tipologie di resine fotosensibili processabili con metodi di stampa VAT.....	19
1.3.2.1. Fotoreticolazione radicalica: resine (met)acrilate, sistemi tiolo-ene e tiolo-ino.....	20
1.3.2.2. Fotoreticolazione cationica: resine epossidiche, vinil-etero, propenil-etero e ossetani	24
1.3.3. Resine fotopolimerizzabili provenienti da fonti sostenibili .....	25
1.4. Tecnologie alternative alla VAT photopolymerisation ceramica .....	29
2. Materiali, metodi e sezione sperimentale.....	31
2.1. Materiali .....	31
2.2. Preparazione delle formulazioni .....	32
2.3. Tecniche di caratterizzazione .....	33
2.3.1. Calorimetria a scansione differenziale (DSC) .....	33
2.3.2. Microscopia riscaldante (HSM) .....	34
2.3.3. Microscopia elettronica ad emissione di campo (FESEM).....	35
2.3.4. Dilatometria.....	36
2.3.5. Analisi termogravimetrica (TGA) .....	36
2.3.6. Fotocalorimetria a scansione differenziale (Foto-DSC).....	37
2.3.7. Reologia e fotoreologia.....	38
2.3.8. Analisi termica dinamo-meccanica (DMTA) .....	39
2.4. Processo di stampa fotoindotta e di sinter-cristallizzazione .....	40
3. Risultati ottenuti e conseguente discussione .....	45
3.1. Analisi condotte sulle ceneri pesanti vetrificate (VBA) .....	45
3.1.1. Calorimetria a scansione differenziale (DSC) e microscopia riscaldante (HSM).....	45
3.1.2. Microscopia elettronica ad emissione di campo (FESEM) .....	47
3.1.3. Dilatometria.....	50
3.2. Analisi condotte sulle formulazioni tal quali e su quelle caricate con il filler ceramico .....	52
3.2.1. Termogravimetria (TGA) .....	52
3.2.2. Fotocalorimetria a scansione differenziale (Foto-DSC).....	53
3.2.3. Reologia e Fotoreologia .....	54

3.3. Caratterizzazione delle proprietà termomeccaniche dei campioni stampati e considerazioni in merito ai processi di stampa e di sinter-cristallizzazione .....	59
3.3.1. Analisi termica dinamo-meccanica (DMTA) .....	59
3.3.2. Considerazioni in merito al processo di stampa MSLA e al trattamento termico di sinter-cristallizzazione .....	63
4. Conclusioni .....	69
5. Ringraziamenti.....	71
6. Appendice .....	72
Simboli .....	72
Acronimi .....	74
7. Bibliografia e sitografia .....	76
7.1. Riferimenti principali .....	79

**Keywords:** Stampa 3D, Olio di soia (AESO), VBA, Fonti sostenibili, Slurry ceramici, Fotopolimerizzazione, Sinter-cristallizzazione, VAT photopolymerization

## 1. Introduzione

I materiali ceramici sono utilizzati in un'ampia gamma di applicazioni grazie al loro insieme unico di proprietà fisiche, chimiche e meccaniche, tra le quali spiccano: l'elevata resistenza alle alte temperature, la durezza superiore, l'elevata rigidità e resistenza chimica, la bassa conducibilità termica ed elettrica ed il basso coefficiente di attrito. Tuttavia, è sempre stata una sfida modellare e lavorare le parti in ceramica proprio a causa della loro durezza, della loro elevata temperatura di fusione e della loro fragilità. Queste caratteristiche rendono difficile la loro lavorazione a partire dallo stato fuso (tecniche formative) o la lavorazione dei componenti sinterizzati senza introdurre difetti e microfessurazioni superficiali (tecniche sottrattive) (Figura 1). Di conseguenza, i ceramici vengono quotidianamente prodotti attraverso un processo di lavorazione delle polveri, sia direttamente come polveri secche (formatura a secco) che sotto forma di un impasto ceramico colloidale (formatura ad umido) o disperse in una cera per stampaggio ad iniezione (formatura plastica) [1, 2]. Al contrario, la produzione additiva offre un approccio alternativo ai metodi di modellatura convenzionali, rendendo possibile la fabbricazione di parti ceramiche tridimensionali di aumentata complessità geometrica e dimensionale senza l'ausilio di attrezzature costose [A, B].

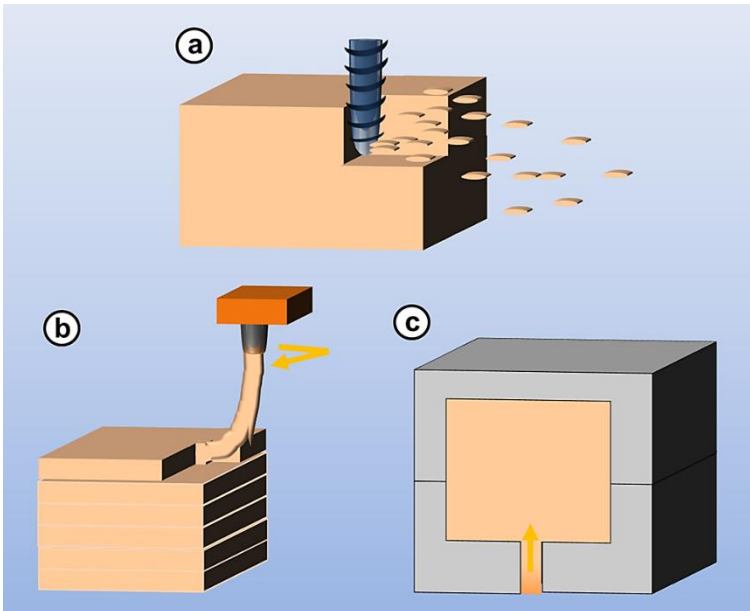


Figura 1 - Confronto tra a) tecniche di produzione sottrattive, b) additive e c) formative [N]

Il primo evidente vantaggio dell'AM per l'industria ceramica risiede nella sua capacità di consentire l'elaborazione economica di prototipi fisici, sia in produzioni di piccoli volumi, che persino in singole parti personalizzate direttamente da dati digitali (motivo per cui originariamente veniva chiamata prototipazione rapida-RP). Tutto questo avviene senza l'utilizzo di stampi dedicati ad alto costo o di innumerevoli step successivi di lavorazione agli utensili da taglio. Gli stampi utilizzati nello stampaggio ad iniezione, infatti, sono estremamente costosi, pertanto solitamente necessitano di grandi volumi di produzione per ammortizzarne la realizzazione.

In secondo luogo, modificare la progettazione di un componente AM è semplice come aggiornare i corrispondenti file di progettazione digitale senza che ciò comporti alcuna modifica fisica della macchina sfruttata o dell'utensile da taglio adottato. Conseguentemente il costo per pezzo non dipende più dal volume di produzione o dalla complessità della progettazione poiché non vi sono i costi dell'attrezzatura specifica grazie al principio di funzionamento dell'AM (vedasi par. successivi). Inoltre, la mancanza di strumenti personalizzati, non solo si traduce in un risparmio sui costi, ma anche sul numero delle fasi del processo. Indipendentemente dalla complessità geometrica del componente da costruire, la costruzione all'interno di una macchina AM avviene generalmente in

un'unica fase, riducendo i tempi di realizzazione degli oggetti finiti e riducendo il consumo energetico dell'intero processo sfruttato per realizzarli (Figura 2).

Un altro vantaggio fondamentale dell'AM risiede nella libertà di progettazione ad essa intrinseca, determinata dalla formazione delle parti per strati. Ciò consente la fabbricazione di oggetti complicati geometricamente che sarebbero difficili o, in alcuni casi, addirittura impossibili da produrre utilizzando processi di produzione sottrattiva o formativa. Questa maggiore libertà di progettazione offerta dall'AM tende a facilitare la riduzione, o a volte la completa eliminazione, di ulteriori fasi di formatura/post-elaborazione meccanica e permette di ridurre la materia prima scartata [B, C, D].

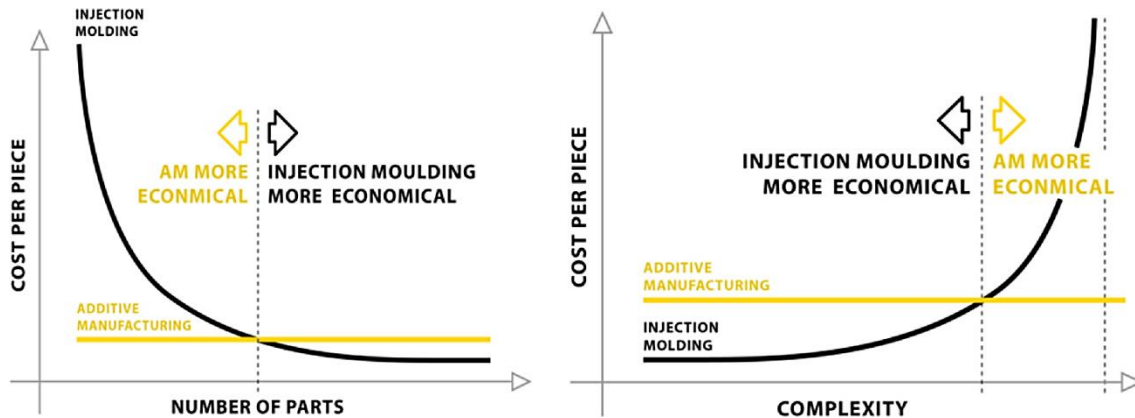


Figura 2 - Confronto tra tecniche additive e tecniche formative/sottrattive in termini di costo per prezzo prodotto all'aumentare del numero di parti fabbricate ( $Sx$ ) e della complessità del manufatto ( $Dx$ ) [B]

Dallo scopo iniziale di semplice creazione di modelli, la tecnologia AM si è sviluppata nel tempo man mano che i materiali, la precisione e la qualità della produzione di queste macchine sono migliorati, facendo sì che vi fosse un legame sempre più stretto con il prodotto finale. A questo punto si capisce perché, molti utenti della tecnologia RP, si siano resi conto che questo termine non era più adeguato nel descrivere efficacemente le applicazioni più recenti di questa tecnica. Per quanto concerne la sostenibilità, ad oggi, il campo della manifattura additiva si propone come una valida alternativa alla riduzione degli scarti o dei sottoprodotti indesiderati, con il limite che alcuni componenti possono presentare proprietà fisiche anisotrope e porosità rispetto ai corrispettivi ricavati con lavorazioni a controllo numerico computerizzato (CNC)<sup>1</sup>[C, E].

Nell'ambito dei processi AM, poi, l'utilizzo della tecnologia UV per il consolidamento di resine polimeriche fornisce una piattaforma versatile per la progettazione assistita da computer e la fabbricazione precisa di prodotti personalizzati ponendosi allo stesso modo tra le tecniche considerate più "verdi". Questo è confermato dalla bassa emissione di composti organici volatili (VOC) e dalla quantità inferiore di energia richiesta rispetto ad altri processi che, per esempio, utilizzano il calore [E, F]. Ciononostante, la VAT photopolymerization, molto spesso si basa su monomeri ed oligomeri fotoreticolabili da risorse fossili, con un'impronta di carbonio relativamente grande. La disponibilità di resine fotoinduribili biobased quindi sarà essenziale per l'accettazione su larga scala della stampa 3D [F]. Questa necessità è frutto del crescente inquinamento e del crescente effetto serra registrati negli ultimi decenni sul nostro pianeta. Vi è anche una maggiore consapevolezza sul fatto di dover sostituire i materiali di origine petrolchimica a causa dell'inevitabile esaurimento a cui andranno incontro le risorse fossili; attualmente principali fonti da cui vengono ricavati i materiali polimerici [E, G, H]. A questo scopo, per affrontare le preoccupazioni sopra menzionate, la comunità scientifica si sta impegnando a sviluppare alternative sostenibili per le attuali resine da stampa. A tal proposito,

<sup>1</sup> La lavorazione a controllo numerico computerizzato o CNC è la tecnologia automatizzata di produzione sottrattiva più utilizzata. Nel CNC il materiale viene rimosso da un blocco solido utilizzando una molteplicità di utensili da taglio per produrre una parte basata su un modello CAD.

i derivati dell'olio di soia hanno suscitato un enorme interesse nella prototipazione di materiali di origine biologica, rendendolo l'olio più rilevante per la stampa 3D. In effetti l'olio di soia è stato uno dei primi oli vegetali (VO) ad essere modificato e ad essere usato come inchiostro nell'AM. Il vantaggio nell'utilizzo di questa fonte sostenibile è che caratterizzato da innumerevoli proprietà desiderabili quali: biocompatibilità, relativa biodegradabilità ed elevata capacità di funzionalizzazione grazie ai suoi doppi legami insaturi in modo da incrementare la sua reattività alle reazioni indotte dall'assorbimento della luce [F, H, I, 3].

Infine, sempre nell'ottica di favorire una transizione verso un'economia più circolare, si sono sfruttate ceneri pesanti riciclate provenienti da inceneritori come filler ceramici per ottenere, in una seconda fase mediante opportuna sinterizzazione, giroidi vetroceramici. Il riutilizzo dei rifiuti di vetro, infatti, può diminuire considerevolmente la domanda di nuove materie prime per la produzione di nuovo vetro e può contribuire alla riduzione dell'uso delle discariche, note per rappresentare un problema ecologico multiforme (sia in termini di inquinamento dell'acqua e dell'aria che di consumo di suolo libero) [J, 4, 5]. Per quel che riguarda il vetro si stima che l'incenerimento di una tonnellata di rifiuti urbani produca circa 300 Kg di ceneri pesanti e 30 Kg di ceneri volanti. La vetrificazione delle ceneri da rifiuti solidi urbani (RSU) è generalmente accettata come un'opzione valida alla loro discarica, in tal modo se ne riduce il volume e si rende la scoria vetrosa fusa stabile e non tossica [K, 6, 7]. Tale scoria vetrosa potrebbe poi, potenzialmente, essere riutilizzata come matrice per materiali da costruzione o come filler (eventualmente post-trattato) in applicazioni di upcycling, come materiale da filtrazione o di stoccaggio dell'idrogeno. Nel caso di questo lavoro i giroidi ad elevata area superficiale specifica (SSA) potrebbero essere testati in futuro per l'assorbimento e l'abbattimento degli inquinanti nelle acque, se opportunamente modificati in termini di attivazione alcalina o di filler ceramico, mediante l'introduzione di titania ( $TiO_2$ ) fotocatalitica nel VBA, o di entrambi come anticipato in precedenti studi [J, L].

Complessivamente la combinazione di tutti questi aspetti consentirà di ottenere un prodotto finale con un impatto ambientale inferiore, capace di rispettare le sempre più stringenti normative internazionali imposte all'industria chimica [8] (Figura 3).

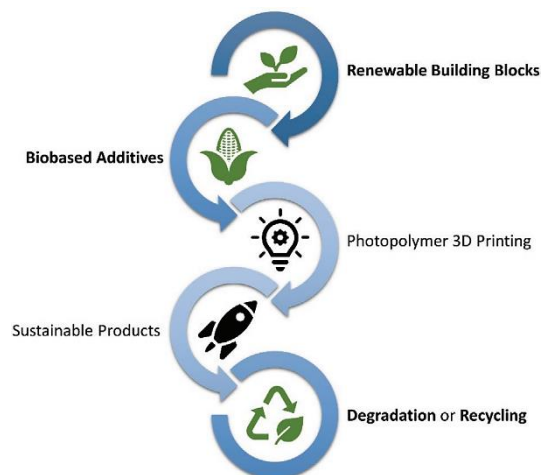


Figura 3 - Illustrazione schematica dei recenti progressi nel campo dei fotopolimeri sostenibili per la produzione additiva, area su cui verte questa Tesi [F]

## 1.1. Additive manufacturing: principio di funzionamento e tipologie di stampa

Introdotta per la prima volta negli anni '80 la produzione additiva (AM), alias la stampa 3D, comprende una serie di tecnologie che consentono la realizzazione di oggetti tridimensionali aggiungendo materiale strato dopo strato [9, 10, 11]. Il processo di produzione della stampa 3D inizia con un modello 3D realizzato con un software di progettazione assistita da computer (CAD), oppure scansionando in 3D o per mezzo della tomografia computerizzata (CT) una parte fisica già esistente. Successivamente il modello CAD viene convertito nel formato STL (*STereo Lithography interface format or Standard Triangulation Language*), il quale descrive la geometria della superficie del modello con una rete di triangoli di diverse dimensioni a seconda della risoluzione richiesta. Quanto più è piccola la dimensione dei triangoli, tanto più accuratamente la mesh triangolare rappresenta la superficie desiderata, ottenendo una superficie più liscia dell'oggetto da stampare. Pertanto più il



design è complesso, più triangoli vengono utilizzati e più alta sarà la risoluzione. Una volta che il file STL è stato creato viene inviato direttamente alla macchina AM, la quale, con un opportuno software, lo scompone in strati. Questi livelli corrispondono alle sezioni trasversali virtuali del modello CAD e, dopo aver impostato alcuni parametri di configurazione specifici per quel processo di additive o per quel materiale specificamente trattato, saranno stampati uno in successione all'altro per creare la forma finale. Idealmente l'output di una macchina AM dovrebbe essere pronto all'uso subito dopo un intervento manuale minimo di rimozione dalla piattaforma/supporti e di pulizia. Nella realtà, però, è spesso necessaria una fase di post-elaborazione che può comportare la lucidatura, l'applicazione di rivestimenti, trattamenti chimici o termici o infiltrazioni, per ottenere le proprietà finali desiderate ai fini applicativi (Figura 4) [C, M].

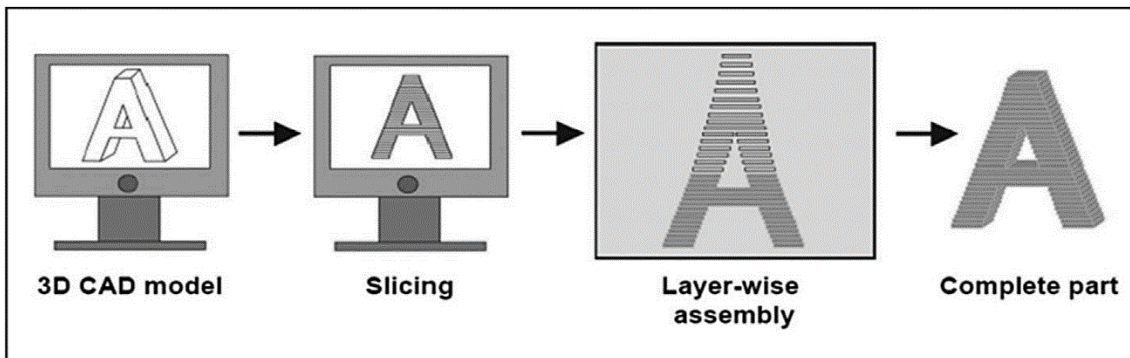


Figura 4 - Fasi principali del processo di stampa 3D [Y]

Le tecnologie AM sono state classificate in sette categorie (Figura 5) [12, 13]. Ogni tecnologia differisce da un'altra per il modo in cui vengono depositati gli strati, per i materiali utilizzati e per lo stato iniziale con cui si presentano tali materiali prima di essere stampati. Nel seguito verrà riportata una breve descrizione di ciascuna di queste tecniche di stampa [D, E, N] mentre, successivamente, verranno approfondite le tecniche che rientrano nella dicitura "VAT-polymerization" perché adottate ed approfondite in questa ricerca.

➤ **Powder bed fusion (PBF):** Nella tecnica PBF si utilizzano raggi laser o fasci elettronici per focalizzare e trasmettere l'energia termica sufficiente per fondere o sinterizzare specifiche regioni di un letto di polvere. In questo modo, al raffreddamento le regioni scannerizzate possono consolidare, mentre la polvere circostante funge da struttura di supporto. Per passare al layer successivo della nuova polvere è rifornita da un'adiacente sistema di consegna a pistone. Un roller o una lama, quindi, provvedono a distribuire omogeneamente il nuovo materiale su quello precedente ormai consolidato, mentre il pistone in camera di fabbricazione si abbassa secondo lo spessore impostato per lasciare posto alla nuova polvere in arrivo. Il processo viene reiterato finché l'intero oggetto non è creato. Durante la post-elaborazione la polvere sciolta e non fusa viene rimossa attraverso uno scarico integrato, e potrà essere riciclata per le successive fabbricazioni. Al contempo la parte sinterizzata/consolidata potrà essere recuperata ed eventualmente inviata a successive lavorazioni di finitura. Il processo PBF include le seguenti sotto-tecniche di stampa:

- *Selective Laser Sintering* (SLS), tipicamente usata per sinterizzare polveri di materiale termoplastico per mezzo di un laser a CO<sub>2</sub>.
- *Selective Laser Melting* (SLM), tipicamente utilizzata per fondere polveri di metalli puri in una camera a gas inerte per mezzo di un laser a fibra ottica.

#### ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGIES

- Vat photopolymerization
- Material extrusion
- Material jetting
- Binder jetting
- Powder bed fusion
- Direct energy deposition
- Sheet lamination

Figura 5 - Suddivisione delle tecnologie di produzione additiva [M]

## 1. Introduzione

- *Direct Metal Laser Sintering* (DMLS), tradizionalmente utilizzata per sinterizzare polveri di leghe metalliche o composite per mezzo di un laser a fibra ottica.
  - *Selective Heat Sintering* (SHS), tradizionalmente usata per fondere polveri termoplastiche attraverso l'uso di una testina di stampa termica a contatto col letto di polvere.
  - *Electron Beam Melting* (EBM), tipicamente usata per fondere polveri metalliche attraverso l'uso di un fascio di elettroni in una camera a vuoto.
  - *Multi Jet Fusion* (MJF), utilizza agenti di fusione e di dettaglio per promuovere la fusione di regioni nette del letto di polvere a seguito all'esposizione ad una radiazione UV. MJF si può vedere come la combinazione del PBF all'MJ. Viene usata su polveri termoplastiche o composite.
- **Material extrusion (ME):** La tecnica ME è un processo in cui un filamento termoplastico o una pasta composita vengono espulsi da una testa di estrusione (eventualmente riscaldata) in movimento per essere depositati su una piattaforma strato dopo strato. Ogni strato è realizzato facendo percorrere all'ugello dell'estrusore specifici percorsi. Una volta completato uno strato l'estrusore e la piattaforma vengono separati in un unico passaggio ed il livello seguente può quindi essere estruso direttamente sul pezzo in crescita. Il successo di tutti i processi di estrusione si basa sul controllo preciso delle proprietà reologiche dello slurry o del filamento [B, 14]. Esistono diverse tecnologie di estrusione ma le più note sono:
- *Fused Deposition Modeling* (FDM), in cui un filamento termoplastico o una cera composita vengono fusi ed estrusi da un ugello riscaldato.
  - *Direct Ink Writing* (DIW), in cui paste composite vengono estruse attraverso un ugello a temperatura ambiente e successivamente solidificano sul substrato dopo l'essiccazione all'aria.
- **Direct energy deposition (DED):** La tecnica DED è un processo in cui l'energia termica viene utilizzata per fondere i materiali mentre vengono depositati. Il materiale, solitamente metallico, viene alimentato attraverso un ugello montato su di un braccio multiasse sotto forma di polvere o di filo. La sorgente di calore, invece, può essere un raggio laser, un fascio elettronico o un arco elettrico, focalizzati nel punto di deposizione del materiale. Generalmente è usata per riparare o aggiungere ulteriore materiale ai componenti esistenti ma viene comunque utilizzata anche per fabbricare parti da zero. Vi sono principalmente tre tecniche DED di interesse:
- *Electron Beam Additive Manufacturing* (EBAM), in cui un filo metallico viene saldato sugli strati precedenti per mezzo dell'energia termica fornita da un fascio elettronico in una camera a vuoto.
  - *Laser Engineered Net Shaping* (LENS), in cui polveri metalliche, ceramiche e composite vengono fuse per mezzo di un laser ad alta potenza in una camera con atmosfera inerte. La polvere viene focalizzata nella zona di interesse utilizzando o un'alimentazione coassiale, o a 4 ugelli o a singolo ugello.
  - *Wire Arc Additive Manufacturing* (WAAM), in cui sistemi di alimentazione a filo vengono fusi con un arco elettrico a corrente continua o a corrente alternata.
- **Material jetting (MJ):** La tecnica MJ si basa su di un principio simile alla normale stampante ad inchiostro 2D. In MJ, una o più testine di stampa, erogano goccioline di un polimero fotosensibile che vengono depositate in precise regioni di un substrato per costruire direttamente parti 3D strato dopo strato quando reticolano a seguito dell'irraggiamento UV. Le strutture di supporto sono sempre necessarie in MJ. I supporti sono sempre stampati con un altro materiale mediante una testina distinta. Tale materiale sacrificale spesso si presenta solubile, perciò può essere facilmente rimosso dopo la stampa utilizzando acqua in pressione o tramite immersione in un bagno ad ultrasuoni. In altri casi si è anche pensato all'utilizzo di leganti polimerici rimovibili per debinding a basse temperature. L'utilizzo di più testine di stampa consente l'erogazione, abbastanza immediata, di più materiali, e quindi la stampa multi-materiale o a colori oltre che di strutture di

supporto; questo è un vantaggio unico del MJ rispetto a tutte le altre tecnologie di stampa. Il material jetting è caratterizzato da un'elevata risoluzione dovuta al fatto che le goccioline depositate presentano un volume di pochi pL. Allo stesso tempo questo fa sì che la sua velocità di costruzione sia piuttosto bassa [B]. Vi sono due varianti dell'MJ tradizionale:

- *Drop On Demand (DOD)*: in cui si hanno goccioline termoplastiche spesso caricate con filler che vengono generate da impulsi di pressione (e non in modo continuo) a causa dell'uso di attuatori termici o piezoelettrici [B]. Queste macchine, inoltre, utilizzano anche un fly-cutter che sfiora l'area di progettazione dopo ogni strato, in modo da garantire una superficie perfettamente piana prima di passare allo strato successivo.
- *Nanoparticle Jetting (NJ)*: in cui come inchiostro si utilizza una sospensione nella quale vengono disperse nanoparticelle metalliche e ceramiche. In seguito, le alte temperature mantenute nell'area di progettazione fanno evaporare il liquido, lasciando dietro di sé pezzi verdi.

➤ **Binder jetting (BJ)**: Nella tecnica BJ un agente legante liquido (binder) viene depositato in determinate aree di un letto di polvere per unire le polveri e formare una parte solida strato dopo strato. Analogamente al PBF, la polvere di ogni strato viene somministrata da un distributore di consegna a pistone adiacente alla camera di fabbricazione, anch'essa a pistone, mediante un roller o una lama. Ad ogni nuovo livello la camera di fabbricazione viene abbassata di uno spessore stabilito, così da lasciare posto al nuovo materiale proveniente dalla camera di consegna e ripartito uniformemente dal roller. Proprio come nel PBF anche nel BJ il letto di polvere autoportante consente la produzione di parti geometricamente complesse e di elementi sporgenti senza la necessità di dover pensare a strutture di supporto secondarie. Questa tecnica può trattare polveri polimeriche, metalliche e ceramiche, ma a seconda del materiale possono essere necessarie più o meno fasi di post-processing, in quanto l'oggetto stampato risulta essere piuttosto fragile. Ad esempio le parti binder jetting metalliche richiedono un processo secondario dopo la stampa di infiltrazione o di sinterizzazione. Nell'infiltrazione, dopo la stampa, la parte viene messa in un forno dove il legante viene bruciato lasciando una struttura porosa che può quindi essere infiltrata con un metallo termico a basso punto di fusione (solitamente il bronzo). L'azione di infiltrazione capillare consente di ottenere oggetti poco porosi e di buona resistenza. Per quel che riguarda il binder jetting ceramico, invece, si attuano processi di sinterizzazione o di hot isostatic pressing. Per le polveri polimeriche spesso non risulta necessario alcun trattamento successivo, se il binder ha correttamente evaporato il solvente o se si è correttamente solidificato/reticolato. È disponibile anche una versione del binder jetting a colori in cui una testina di stampa principale continua ad emettere prima l'agente legante, mentre una testina di stampa secondaria emette un inchiostro colorato. Dopo la stampa le parti sono rivestite con acrilati-cianoacrilati per migliorare la resistenza delle parti ed esaltare la vivacità dei colori.

➤ **Sheet lamination o laminated object manufacturing (LOM)**: La tecnica LOM consiste nel sovrapporre fogli di materiale (lamine), incollarli allo strato precedente e tagliarli su misura con una lama o con un laser, per formare oggetti laminati. A seconda dell'ordine con cui vengono eseguite queste operazioni si distinguono il processo LOM *bond-the-form* ed il processo *form-the-bond*. Nel *bond-the-form* avviene prima la fase di incollaggio al substrato e poi quella di taglio della lamina. In questo modo il materiale inutilizzato viene lasciato sul posto come materiale di supporto per l'oggetto laminato in costruzione. Nel *form-the-bond*, d'altro canto, prima si taglia il foglio secondo quanto previsto da file e poi si incolla al substrato. Non essendoci materiale di scarto all'interno della piattaforma di costruzione sarà necessario prevedere ulteriore materiale di supporto aggiuntivo per quelle strutture più complesse. Dopo esser stato correttamente posizionato ogni foglio viene incollato allo strato precedente con l'ausilio di un rullo riscaldato, il quale aiuta l'adesivo a far presa attivandolo termicamente. I materiali utilizzati sono tutti quelli che possono essere resi a fogli fra cui la carta, i polimeri o le matrici polimeriche in cui vengono disperse fibre, i metalli ed i nastri ceramici verdi. Questo processo presenta limitazioni in termini

## 1. Introduzione

di qualità della superficie e, come la maggior parte dei metodi di laminazione, anisotropia delle proprietà, a causa della presenza di discontinuità e difetti all'interfaccia tra ogni lamina.

Come si comprende da questo breve riassunto la panoramica dei processi AM è più complicata di quella originariamente immaginata in *Figura 5*. Perciò, per avere un'idea più chiara di quello detto fino ad ora, forse *Figura 6* risulta più esaustiva.

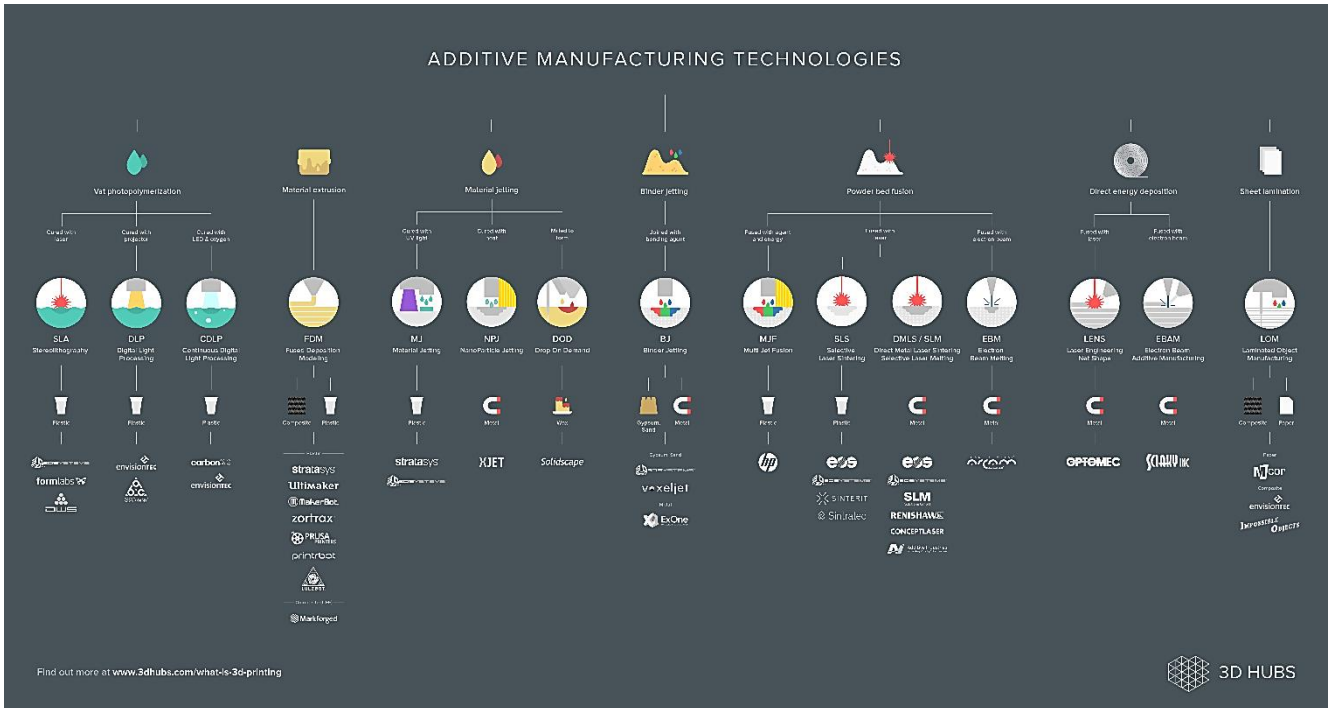


Figura 6 - Suddivisione approfondita delle tecnologie di produzione additiva secondo ISO/ASTM 52900:2015

Allo stesso tempo l'impatto scientifico ed economico dell'AM è costantemente aumentato da quando più di 30 anni fa sono stati introdotti i primi strumenti nel mercato. Quest'andamento è confermato sia dall'aumento relativamente impressionante di pubblicazioni in merito (*Figura 7*) che dai fatturati mondiali registrati (*Figura 8*).

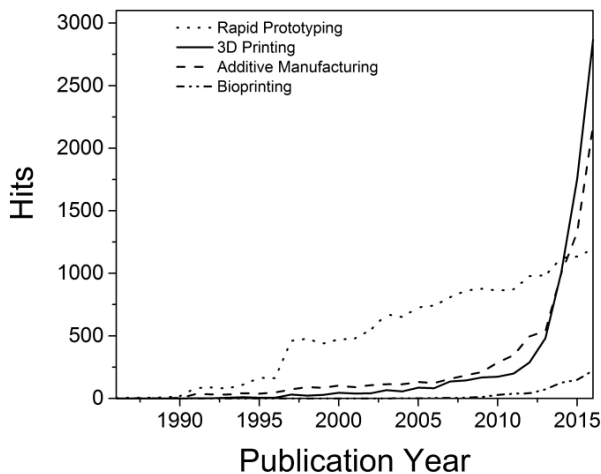


Figura 7 - Andamento delle pubblicazioni in merito alla stampa 3D (dati da Web of Science, 27/07/2017)

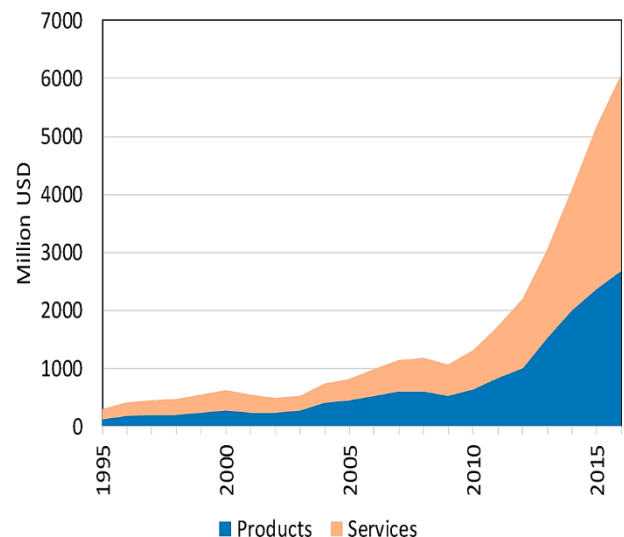


Figura 8 - Fatturati mondiali derivanti da prodotti e servizi AM [N]

## 1.2. VAT photopolymerization

All'inizio degli anni '80 il dottor Hideo Kodama fu il primo a descrivere un metodo per costruire modelli esponendo aree selettive di resine oligomeriche alla radiazione ultravioletta [15, 16]. Nel 1984, poi, furono depositati due brevetti indipendenti; uno in Francia da Jean-Claude Andre, e uno

negli Stati Uniti da Charles Hull. Essi descrivevano una tecnologia di fabbricazione litografica strato per strato che sarebbe poi stata chiamata stereolitografia (SLA) [9, 17]. La stereolitografia oggi appartiene alle tecniche di produzione additiva che rientrano nella dicitura di VAT photopolymerization. Si può pertanto affermare che la VAT photopolymerization è stata la prima tecnologia di AM introdotta.

La fotopolimerizzazione in vasca comprende diversi processi che si basano sulla stessa strategia di base: una resina fotosensibile caratterizzata da tre componenti principali è contenuta in una vaschetta (vat) e viene fotoreticolata in determinate regioni per esposizione diretta ad una fonte luminosa. L'intervallo di lunghezze d'onda tipicamente sfruttato nella fotoreticolazione ricade nell'UV ( $\lambda \approx 200-380$  nm) che nel VIS ( $\lambda \approx 380-750$  nm). In questo modo, strato dopo strato, la resina liquida viene convertita in un polimero termoindurente solido costruendo un oggetto fisico tridimensionale. Dopo la stampa sono necessarie alcune fasi di post-processing. La prima prevede l'immersione del componente prodotto in un bagno ad ultrasuoni contenente un solvente organico (solitamente etanolo o isopropanolo) per alcuni minuti, così da rimuovere eventuali resti di monomeri/oligomeri di resina non reagiti. Il manufatto stampato, poi, viene sottoposto ad una fase di post-curing mediante esposizione ad una lampada UV. Questo serve per migliorarne il consolidamento dal momento che, per questioni di ottimizzazione dei tempi di stampa, la fotoreticolazione di ciascuno strato non avviene mai al 100% all'interno della stampante. Solitamente, infatti, le stampanti sono impostate per portare lo strato poco oltre il suo *punto di gelificazione* [A, N, O].

In base al meccanismo escogitato per esporre lo strato di resina alla radiazione UV esistono diverse varianti tecnologiche della stampa 3D di fotopolimerizzazione in vasca. Di seguito, per ciascuna di esse, verrà riportato un riassunto del meccanismo di funzionamento e delle specifiche tecniche.

### 1.2.1. Stereolithography (SLA)

Nella stereolitografia la reticolazione selettiva della resina è indotta da un laser UV guidato da un sistema dinamico di lenti. Ne consegue che tale laser viene movimentato in modo da riprodurre determinati pattern sulla sezione trasversale della formulazione liquida, secondo quanto dettato dallo slicing compiuto dal software della stampante sul file STL che le è stato precedentemente condiviso. Dopo che lo strato è stato mappato e solidificato dal laser, la piattaforma si sposta lungo l'asse z e lascia fluire nuovo materiale per l'elaborazione di un nuovo strato. Per quello che si è detto è evidente che per un dato strato di stampa, il laser focale deve attraversare l'intera superficie e, quindi, quanto più grande è la sezione dell'oggetto da produrre, tanto più lungo sarà il tempo di stampa (*Figura 9*) [18]. Questo processo viene ripetuto per ogni strato fino a quando non si ottiene il pezzo finale [A, B, D].

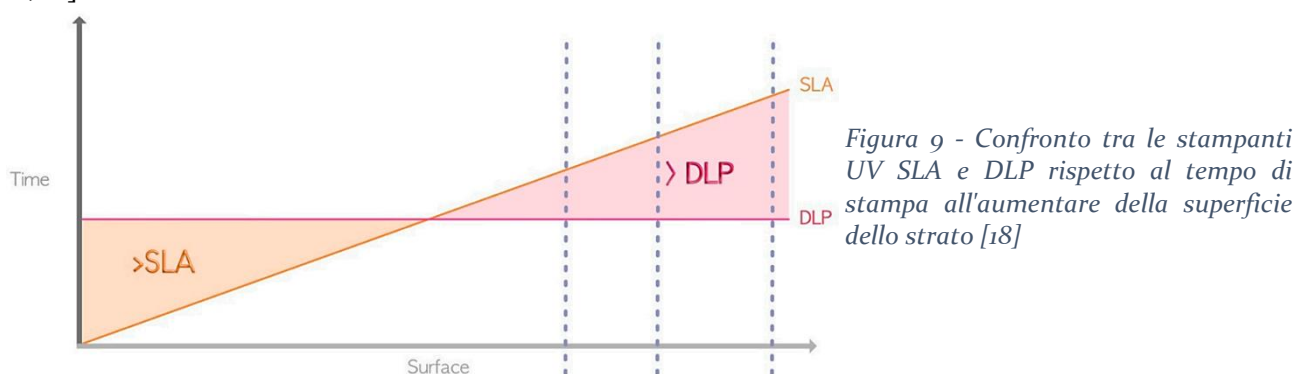


Figura 9 - Confronto tra le stampanti UV SLA e DLP rispetto al tempo di stampa all'aumentare della superficie dello strato [18]

Esistono due configurazioni diverse dell'apparato SLA: *top-down* e *bottom-up* [A, P].

Nell'approccio *top-down* (*Figura 10*) la sorgente di radiazioni elettromagnetiche è posizionata sopra la vasca e le parti vengono fabbricate rivolte verso l'alto. Ne consegue che la piattaforma di costruzione viene immersa all'interno della vasca immediatamente sotto la superficie della resina. Una volta indurito il primo strato, la piattaforma si sposta verso il basso per una distanza pari allo spessore di ciascun layer finendo progressivamente immersa verso il fondo della vasca. Questa soluzione soffre di diversi problemi. Il movimento verso il basso della piattaforma contribuisce a

rallentare l'equilibrio del livello della resina. Inoltre lo stesso livello della resina, essendo gestito solamente dalla forza di gravità, è difficile da controllare, perciò il livellamento dello spessore di

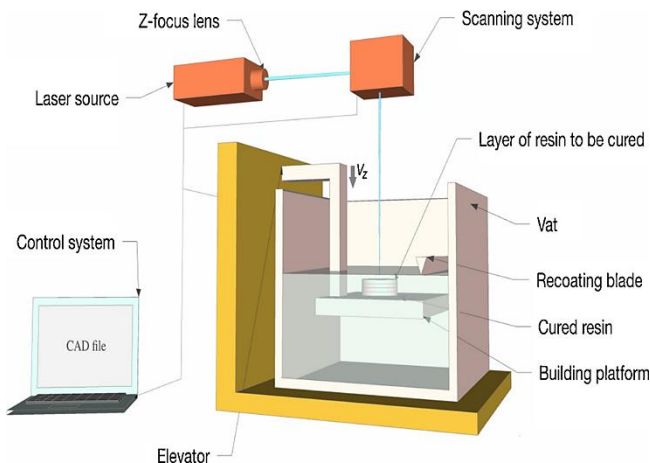


Figura 10 - Design sintetico tipico di una stampante SLA top-down [A]

all'opposto, la sorgente luminosa viene posta sotto la vasca e le parti vengono realizzate rivolte verso il basso. Ovviamente in questa seconda configurazione la vasca deve presentare un fondo trasparente ed antiaderente per facilitare il distacco di ogni strato reticolato. Per far in modo che ciò avvenga, solitamente il fondo viene rivestito con materiali quali il Teflon o siliconici [E]. La piattaforma, d'altronde, è posizionata all'interno della vasca quasi a contatto col fondo della vaschetta, in modo da lasciare solo un piccolo spazio di spessore monostrato. Una volta avvenuta la scansione dello strato, la piattaforma di costruzione si sposta verso l'alto secondo lo spessore di un livello. Tale movimento causa il distacco dell'ultimo strato indurito dal fondo trasparente e consente a della nuova resina fresca di fluire nell'intercapedine creata, permettendo così la fabbricazione del layer seguente.

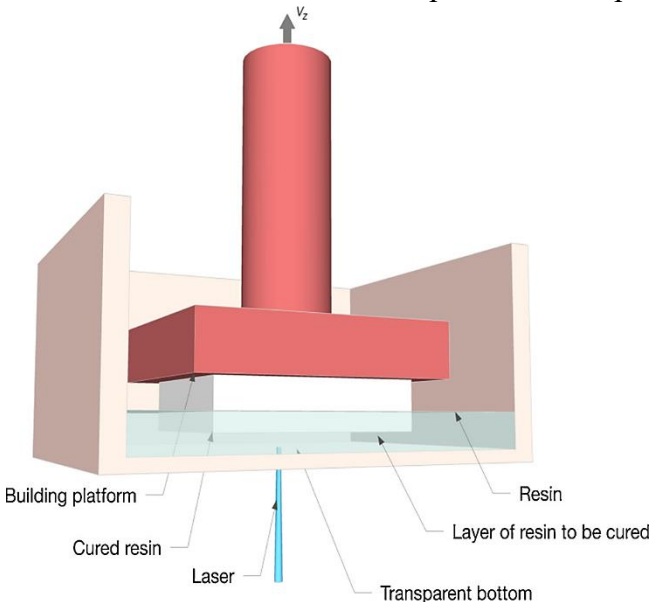


Figura 11 - Design sintetico tipico di una stampante SLA bottom-up [A]

forze applicate su superfici estese durante la fase di distacco potrebbero causare il fallimento del processo di stampa [A, D, M].

L'altezza tipica dello strato SLA dipende dalla profondità di penetrazione della luce e varia tra 20 e 150  $\mu\text{m}$ , mentre la risoluzione laterale è correlata al diametro del raggio laser nel punto di polimerizzazione, ovvero alla dimensione dello spot, ed è tipicamente compresa in range di 20-50  $\mu\text{m}$  [M, 24].

di ciascuno strato non è garantito al 100%. Alcuni sistemi utilizzano una lama per livellare la resina prima di esporre il nuovo livello ma questa risoluzione contribuisce ad aumentare i tempi del processo. Altri svantaggi connessi a questo tipo di configurazione sono: la necessità di grandi quantità di resina e dunque di grandi vat (dal momento che il pezzo viene prodotto al loro interno) ed il contatto persistente tra la resina e l'ossigeno atmosferico. L'O<sub>2</sub> può interagire con alcuni oligomeri in fase di propagazione della fotoreticolazione, con conseguente indurimento incompleto del pezzo [19, 20].

Nell'approccio *bottom-up* (Figura 11),

Grazie a questa nuova disposizione strumentale la resina fresca da polimerizzare rimane per meno tempo a contatto con l'ossigeno e viene ridotta la quantità di resina occorrente alla stampa. La vasca, infatti, può essere meno profonda e l'altezza dello stampato non è più limitata dalla sua profondità. Si rilevano vantaggi da questa configurazione anche per quel che riguarda la risoluzione in verticale dal momento che lo spessore dallo strato adesso è controllato dall'elevatore e non più dalle proprietà reologiche del fluido. Questo si ripercuote in una maggiore qualità della superficie [21, 22, 23].

La configurazione *bottom-up* è più comune nelle stampanti da tavolo mentre l'orientamento *top-down* viene generalmente adottato nei sistemi industriali. Le stampanti *bottom-up*, in effetti, sono più facili da produrre e da utilizzare, ma hanno il limite di dimensioni limitate, poiché le

### 1.2.2. Masked stereolithography (MSLA)

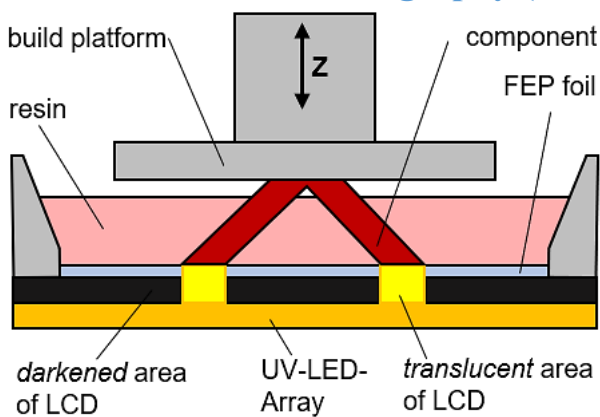


Figura 12 - Illustrazione schematica di una macchina MSLA [25]

La tecnologia MSLA è un'evoluzione del SLA bottom-up in cui il laser viene sostituito da una potente sorgente luminosa LED monocromatica ed il sistema di specchi dinamici con un display a cristalli liquidi (LCD) (Figura 12). Lo schermo LCD funge da maschera riconfigurabile ponendosi fra il proiettore LED ed il fondo trasparente della vaschetta. In pratica la funzione del display LCD è controllare quali regioni della sezione trasversale vadano o meno esposte alla radiazione elettromagnetica filtrando la luce emessa dal proiettore. Esso è costituito da milioni di singoli pixel che consentono il passaggio della luce proveniente dal proiettore quando sono spenti e ne impediscono il passaggio quando sono accesi. La precisione laterale è dunque teoricamente determinata dalla dimensione dei pixel del LCD (se non si considerano i fenomeni di diffusione della luce ai bordi di ogni singolo pixel). Questo nuovo apparato consente di esporre contemporaneamente le regioni di un interno strato da solidificare riducendo i tempi di stampa. Le elevate intensità di luce richieste per la stampa strato per strato portano a un riscaldamento significativo dello schermo LCD. Ciò comporta un degrado più veloce dello schermo LCD rispetto all'apparecchiatura SLA o DLP. Si nota anche che l'intensità della luce filtrata dal display è relativamente bassa, poiché mediamente solo il 10% della luce si trasmette attraverso di esso, mentre il restante 90% finisce per essere assorbito [18, 25, 26].

### 1.2.3. Digital Light Processing (DLP)

La tecnologia DLP è anch'essa un'evoluzione del SLA bottom-up ed è facile che in letteratura i processi MSLA vengano associati e classificati come DLP. Infatti, anche il digital light processing ha la capacità di esporre ai raggi UV un intero strato per volta, con il conseguente vantaggio in tempo di produzione già discusso. Quello che cambia rispetto al MSLA è che qui la "maschera" LCD viene sostituita con una matrice riflettente contenente più di un milione di microspecchi chiamata digital micromirror devices (DMD) (Figura 13). Come sorgente luminosa, invece, è sempre utilizzata una lampada LED. In questo caso la risoluzione laterale degli oggetti stampati dipende dal DMD adottato ed in particolare dalla dimensione di ciascuno specchietto riflettente. Nello specifico la risoluzione laterale dei sistemi DLP è solitamente compresa tra 35 e 100  $\mu\text{m}$ , a seconda del numero di pixel/specchi forniti dal DMD e dell'ottica utilizzata per proiettare. Le stampanti 3D DLP, però, hanno una matrice fissa di specchi relativa all'area di costruzione, mentre le stampanti 3D SLA basate su laser possono focalizzare il raggio laser su qualsiasi coordinata XY. Questo dettaglio produttivo comporta due caratteristiche: la prima è che le macchine basate sul laser, dotate di ottiche di alta qualità, possono riprodurre in modo più accurato la superficie di

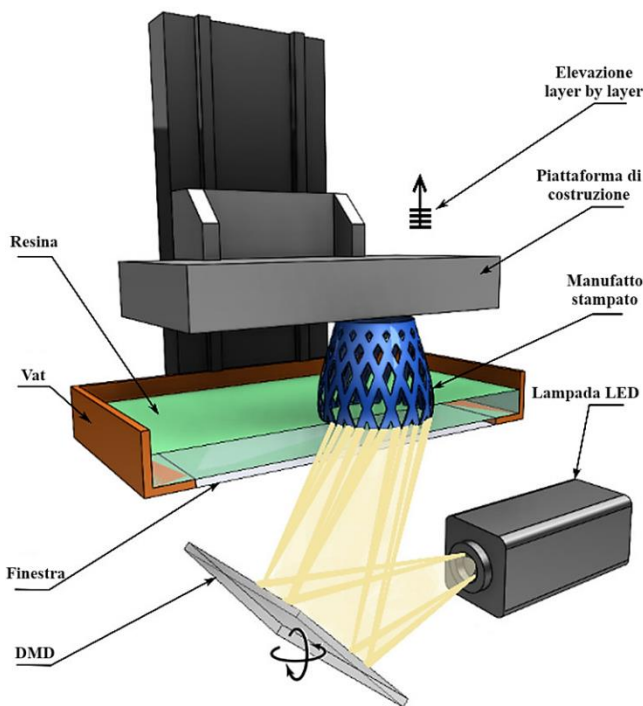


Figura 13 - Illustrazione schematica di una macchina DLP [M]

## 1. Introduzione

una parte anche se la dimensione del punto laser si presenta maggiore della dimensione del singolo pixel DLP (Figura 14); la seconda è che la risoluzione delle stampanti 3D DLP diminuisce man mano che l'area della sezione trasversale aumenta, perché non sono disponibili proiettori con un numero di pixel significativamente maggiore.

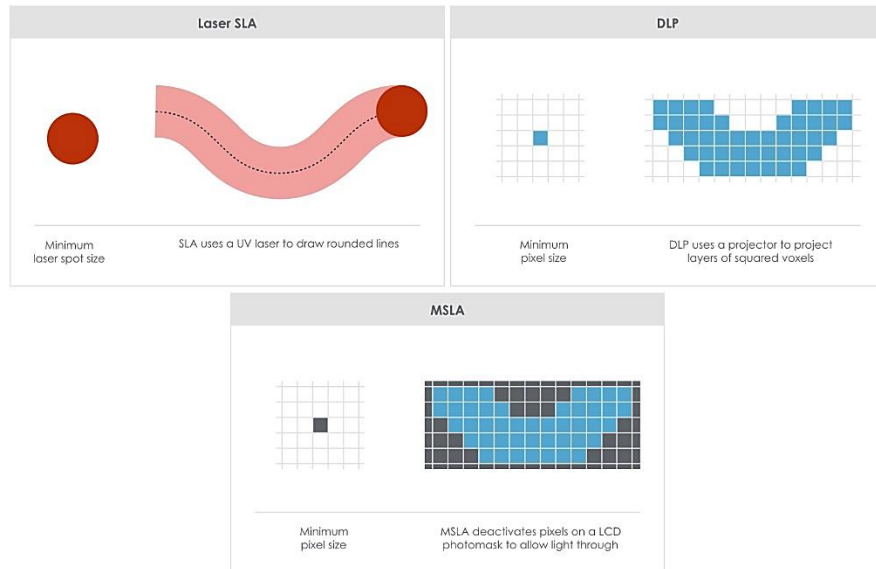


Figura 14 - Paragone sulla risoluzione xy nelle stampanti SLA, DLP e MSLA [76]

Pertanto, per ricoprire un'area maggiore i produttori aumentano la distanza della piattaforma dalla sorgente luminosa mantenendo lo stesso numero di pixel, con conseguente riduzione della risoluzione e della qualità di stampa (Figura 15).

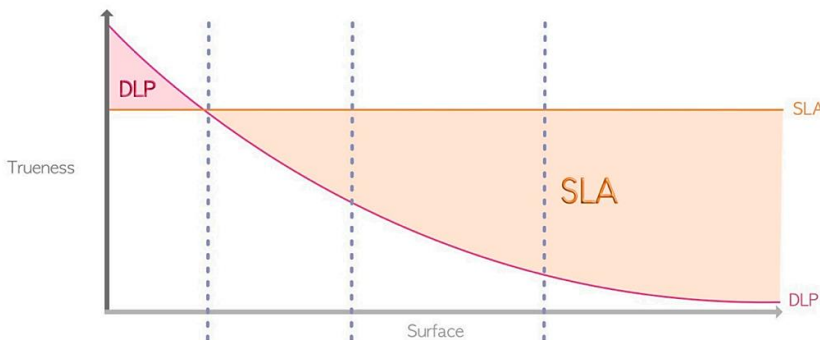


Figura 15 - Confronto tra le stampanti UV SLA e DLP rispetto all'accuratezza di stampa sul piano xy all'aumentare della superficie dello strato [18]

La risoluzione verticale continua a dipendere dalla profondità di penetrazione della luce, dunque non presenta particolari differenze rispetto a quella misurata nel processo SLA [M, N, 18, 27, 28].

### 1.2.4. Continuous Liquid Interface Production (CLIP)

La tecnologia CLIP nei fatti si presenta come un aggiornamento della DLP. In particolare, rispetto a quest'ultima, il fondo della vasca (altresì chiamato finestra) oltre ad essere trasparente alla luce ultravioletta è anche permeabile all'ossigeno (Figura 16). Questa finestra permeabile all'ossigeno crea una zona morta spessa alcune decine di micrometri, in cui è presente una concentrazione sufficiente di ossigeno capace di inibire la reazione di fotoreticolazione radicalica. La resina potrà reticolare oltre questa dead zone consentendo un

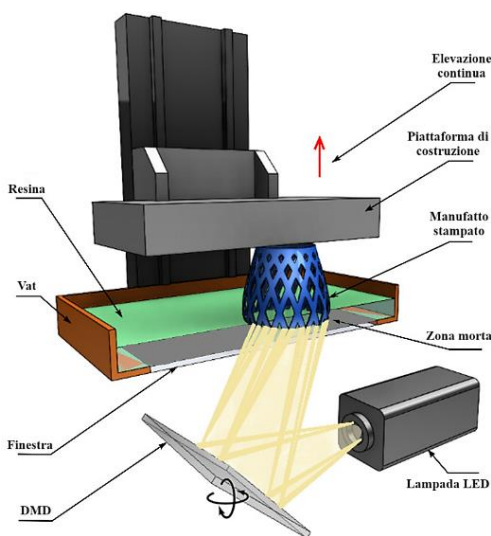


Figura 16 - Illustrazione schematica di una macchina CLIP [M]



afflusso continuo di resina liquida all'interfaccia tra parte stampata ed il fondo del vat. Questo stratagemma elimina la fase di distacco presente nella configurazione bottom-up così da ridurre possibili danneggiamenti di stampa e rendendo la fabbricazione ancora più veloce. L'eliminazione di questa fase infatti permette un movimento continuo di sollevamento della piattaforma riducendo al minimo l'anisotropia data dalla sovrapposizione degli strati ed il relativo effetto ottico per risoluzioni di stampa più scarse (effetto Minecraft) [D, E, M, N].

### 1.2.5. Two-Photon Lithography (2PL) o Two-Photon Photopolymerization (2PP)

A differenza della stereolitografia tradizionale la fotopolimerizzazione a due fotoni non è una tecnica layer-by-layer ma un vero e proprio metodo di scrittura 3D, che consente di realizzare microstrutture complesse con una risoluzione inferiore al limite di diffrazione della lunghezza d'onda d'eccitazione. La maggior parte delle configurazioni 2PL attualmente utilizzate si basano sulla tecnologia laser pulsato a femtosecondi, con una durata dell'impulso compresa fra 50 e 150 fs. Il principio fisico che governa la tecnologia 2PP è l'assorbimento non lineare a due fotoni di frequenze identiche (caso degenere) o diverse, in cui una transizione elettronica (ad esempio da uno stato fondamentale  $S_0$  ad uno stato eccitato  $S_2$ ) passa attraverso uno stato virtuale intermedio di brevissima durata (tempo di vita dell'ordine dei fs) (Figura 17).

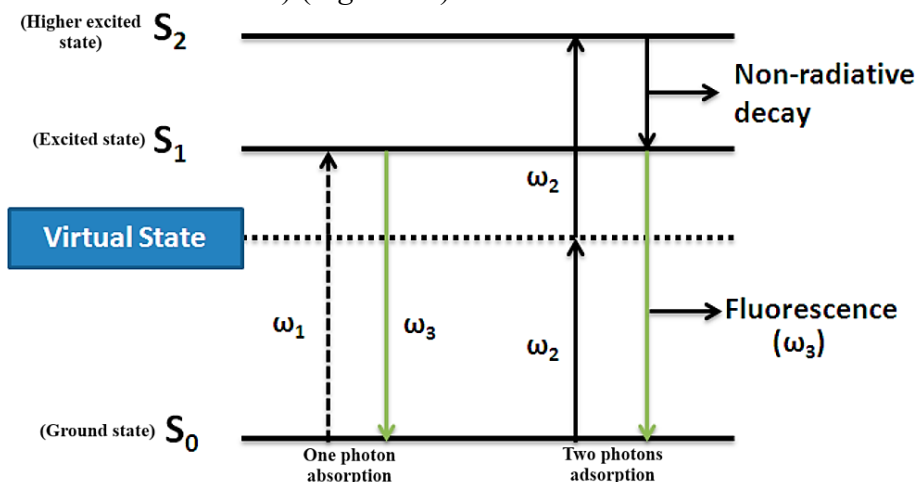


Figura 17 - Diagramma di Jablonski semplificato che paragona i processi di assorbimento a uno e a due fotoni degeneri [N]

Nei fatti, per le resine fotosensibili, ciò è realizzato inviando due fotoni pulsati, cioè uno in seguito all'altro nello spettro NIR<sup>2</sup> ad energia  $E_g/2$  (caso degenere)<sup>3</sup>. Ricordando che l'energia di un fotone è definita dall'Equazione 1:

$$E_\gamma = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (1) \rightarrow E_\gamma = h\frac{c}{\lambda_{NIR}} \geq \frac{E_g}{2}$$

In cui  $h$  è la costante di Planck e  $\nu = c/\lambda$  è la frequenza della radiazione incidente.

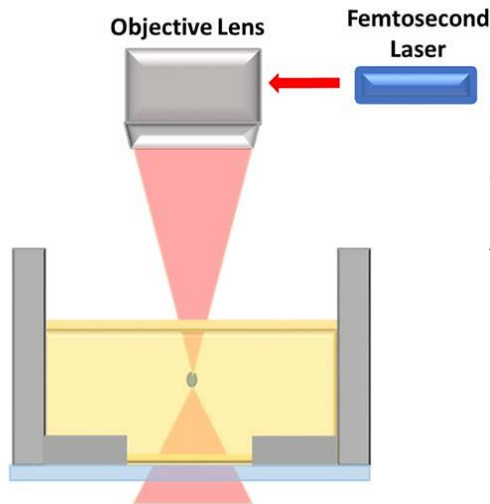
Il primo fotone, infatti, venendo assorbito potrà far transire per qualche femtosecondo le specie fotosensibili della formulazione ad uno stato eccitato intermedio virtuale. Ora, se proprio in quel brevissimo lasso temporale si riesce ad inviare un secondo fotone, allora, localmente, le specie fotosensibili potranno transire allo stato eccitato consentito cominciando la reazione di reticolazione. Da tutto ciò emerge come la 2PP fornisca la più alta risoluzione di stampa possibile fra tutte le stampanti 3D con dettagli inferiori ai 100 nm. Questo è possibile perché la tecnologia a due fotoni riduce di molto la sovraretecolazione causata dalla diffusione della radiazione UV classicamente impiegata. La probabilità affinché in un punto diverso da quello in cui è focalizzato il laser si presentino per diffusione 2 fotoni di energia pari a  $E_g/2$  in un  $\Delta t \approx 10^{-15}$  s è, nella realtà dei fatti, estremamente bassa. La radiazione NIR adottata risulta penetrante poiché non è assorbibile dalla resina e, conseguentemente, può essere focalizzata in un volume interno alla resina collocato ad una

<sup>2</sup> Il near infrared è la regione negli infrarossi più vicina al visibile con un intervallo delle lunghezze d'onda compreso tra 750 e 1400 nm rispetto allo spettro elettromagnetico.

<sup>3</sup> Per  $E_g$  si intende l'energy gap che sussiste fra lo stato fondamentale  $S_0$  e lo stato eccitato  $S_2$  e quindi l'energia minima necessaria da fornire per mezzo dei fotoni affinché nella resina avvenga l'eccitazione elettronica.

specifica profondità del vat (*Figura 18*). L'unità polimerica più piccola nella stampa 3D con 2PL è proprio questo piccolo volume focale di geometria ellissoidale noto come *voxel*. I voxel non sono nient'altro che dei "pixel di volume" e l'unione di tutti i voxel generati per mezzo della movimentazione del laser a femtosecondi costituirà l'oggetto tridimensionale finale. La generica

### Two-photon polymerization (2PP)



*Figura 18 - Schematizzazione del set-up 2PP che crea un fascio focalizzato all'interno del fotoresist negativo/positivo per produrre microstrutture complesse [24]*

dimensione di un voxel è pari a circa 60 nm nelle tre dimensioni per un laser pulsato al titanio-zaffiro con  $\lambda \approx 780$  nm.

Tipicamente lo spostamento tridimensionale del laser a femtosecondi è affidato o ad un galvanoscanner (per movimenti più accurati) o a tavolini ad azionamento piezoelettrico 3D [M, N, 24, Q].

### **1.3. Resine per tecnologie di VAT photopolymerization**

Come accennato in precedenza (*paragrafo 1.2.*) le resine utilizzate nel processo di fotoreticolazione sono una formulazione di tre componenti principali: un *monomero*, un *oligomero* ed un *fotoiniziatore* (PI).

Il *fotoiniziatore* è importante perché la maggior parte dei monomeri/oligomeri non è capace di generare specie reattive per avviare la fotopolimerizzazione in modo autonomo. A livello teorico, la luce UV nella regione delle lunghezze d'onda tra 300-400 nm dovrebbe essere già capace di rompere i legami C-C e C-H (energia di legame  $\approx 80-95$  Kcal/mol) e quindi non dovrebbe essere necessario l'introduzione di un PI organico a basso peso molecolare come catalizzatore della reazione di fotopolimerizzazione per formare la specie instabile desiderata. Tuttavia, vengono comunemente utilizzati dei PI poiché i processi diretti di scissione della catena non sono abbastanza efficienti. Questi vengono prima eccitati e, dopo una serie di reazioni a cascata, formano le specie reattive desiderate in grado di attaccare i gruppi funzionali presenti sui monomeri/oligomeri. Una volta che il gruppo funzionale è decomposto, ciascun doppio legame C=C potrà formare un nuovo legame con un altro atomo di C di una diversa molecola. I PI non sono nient'altro che delle *molecole organiche cromofore* che, dopo aver assorbito una specifica radiazione luminosa, passano ad uno stato elettronico eccitato. Dallo stato eccitato sono poi capaci di dissipare l'energia assorbita mediante una reazione fotochimica che porta alla creazione di specie instabili in grado di iniziare la fotopolimerizzazione [A, R, 29].

I *monomeri* vengono principalmente utilizzati come diluenti reattivi per ridurre la viscosità dell'oligomero ma anche per controllare particolari caratteristiche dell'oggetto solidificato. Nelle resine ceramiche (che saranno presentate più avanti) sono presenti in grandi quantità proprio per ridurre l'elevata viscosità intrinseca [A, P].

Gli *oligomeri* (o prepolimeri), invece, sono molecole con peso molecolare intermedio con una struttura a catena. L'oligomero è il componente principale delle resine pure o grezze e determina molte delle proprietà chimico-fisiche dell'oggetto reticolato [A, P].

Oltre a questi tre componenti fondamentali in una resina grezza possono essere introdotti anche degli *inibitori*, degli *agenti assorbenti* (fra i quali coloranti inerti), dei *filler* e degli *agenti disperdenti*.

I fotoassorbitori assorbono la luce in eccesso o la luce diffusa riducendo la profondità di penetrazione e confinano la fotopolimerizzazione nel volume desiderato così da migliorare la risoluzione di stampa sia in direzione verticale che orizzontale [24, 30, 31]. Gli inibitori di radicali, invece, sono solitamente utilizzati per prevenire la gelificazione prematura degli acrilati fra essi il butilidrossitoluene ed il metossi-idrochinone sono i più comuni. Per quanto riguarda gli inibitori cationici, questi sono meno usati a causa della maggiore stabilità chimica dei PI cationici. Ad ogni modo, per evitare una prematura polimerizzazione con ripercussioni sulla viscosità di alcune formulazioni a base epossidica ed etere-vinilica, si possono introdurre delle ammine come inibitori, per esempio la N,N-dimethylbenzylamine [F, N, 30].

### 1.3.1. Parametri caratterizzanti il processo di stampa VAT

In fase di stampa fotoindotta i parametri fondamentali del processo di VAT photopolymerization possono essere suddivisi in due gruppi: i *parametri tecnici* ed i *parametri fotosensibili*. I parametri tecnici possono essere regolati impostando correttamente la stampante. Fra essi i più ricorrenti sono: la potenza della sorgente luminosa, il tempo di esposizione, lo spessore dello strato ed il profilo di movimentazione della piattaforma. I parametri fotosensibili, d'altronde, sono le proprietà intrinseche della resina quali la profondità di penetrazione, la dose di energia critica e la viscosità. Questi ultimi parametri sono determinanti per quanto riguarda la corretta produzione delle parti solidificate. Le resine fotoindurenti grezze sono convenzionalmente considerate un mezzo relativamente trasparente al passaggio della radiazione UV. Ne consegue che il profilo di fotoreticolazione all'interno della formulazione riflette la distribuzione dell'intensità del raggio incidente. Nel modellare il comportamento di fotoindurimento, pertanto, si presuppone che le resine fotosensibili rispettino la legge di Lambert-Beer, in cui non si considera l'effetto dello scattering. L'attenuazione della luce in tale mezzo, così, dipende esclusivamente dall'assorbimento, che avviene a causa degli agenti assorbenti presenti: il PI ed eventuali coloranti inerti. In altre parole il processo di attenuazione e, quindi, di assorbimento della luce dipende unicamente dalla concentrazione ( $C$ ) e dai coefficienti di estinzione molare ( $\epsilon$ ) degli agenti assorbenti. Così facendo la distribuzione dell'intensità del raggio incidente attraverso il mezzo segue un profilo gaussiano. Secondo tale modello, e come riportato in *Figura 19*, la luce ha la sua esposizione massima  $E_{max}$  [ $\text{mJ}/\text{mm}^2$ ] sulla superficie della resina al centro di ciascun laser spot e si attenua esponenzialmente man mano che penetra nel mezzo assorbente. Ogni spot o ogni pixel di proiezione (a seconda che si utilizzi una tecnologia SLA o MSLA-DLP rispettivamente) ha una profondità e una larghezza specifiche indicate in letteratura come profondità di polimerizzazione  $C_d$  [mm] e larghezza di polimerizzazione  $C_w$ .

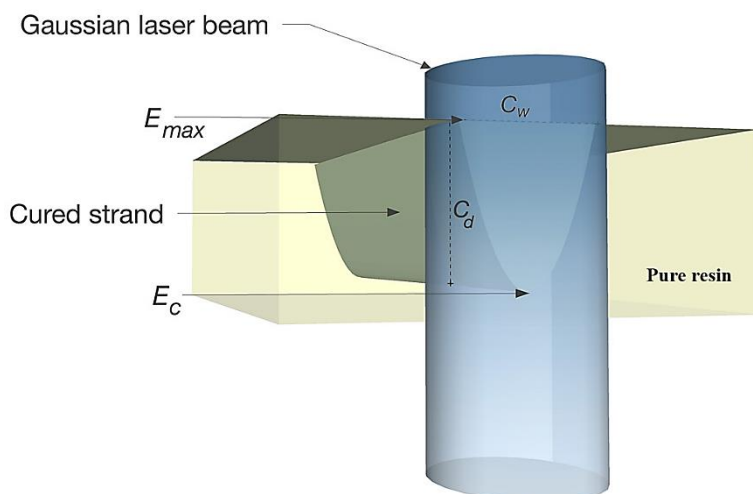


Figura 19 - Profilo gaussiano di fotoreticolazione di una resina grezza [A]

Nello specifico  $C_d$  è definita come la profondità alla quale si ha la minima esposizione o l'esposizione critica  $E_c$  necessaria per portare la resina al punto di gelificazione. Tutto ciò può essere così formulato (Eq.2, 3):

$$\text{Lambert - Beer's law (2): } \begin{cases} T = e^{-A} \\ A = k_\lambda * l = \varepsilon * C * l \rightarrow E_c = E_{max} * e^{-\frac{C_d}{D_p}} \end{cases} \quad (3)$$

Dove T ed A sono rispettivamente la trasmittanza e l'assorbanza nel mezzo mentre  $D_p$  è la costante di decadimento del fenomeno, ed equivale alla profondità alla quale l'intensità del raggio viene ridotta ad 1/e cioè a circa il 37% di  $E_{max}$ .  $D_p$ , a sua volta, potrà essere riscritto come (Eq.4):

$$\frac{1}{D_p} = a = \varepsilon_{PI} C_{PI} + \varepsilon_c C_c = \frac{A}{l} \equiv \frac{A}{C_d} = k_\lambda \quad (4)$$

In cui "a" è il coefficiente di assorbimento,  $k_\lambda$  è il coefficiente di attenuazione,  $\varepsilon_{PI}$  e  $C_{PI}$  sono rispettivamente il coefficiente di estinzione molare e la concentrazione del fotoinziatore,  $\varepsilon_c$  e  $C_c$  sono rispettivamente il coefficiente di estinzione molare e la concentrazione del colorante (agente assorbente) e "l" è il cammino ottico percorso dalla radiazione nella soluzione [A, C, N].

In questa ricerca, però, tra tutti i possibili filler introducibili nella resina grezza, ci si è concentrati su quelli ceramici ed in particolare su quelli a base silice. Le resine ceramiche o gli slurry ceramici così ottenuti diventano sistemi più complessi ed eterogenei. L'idea di aggiungere delle cariche, come vetro cavo o microsferiche ceramiche, in una resina oligomerica fu introdotta per la prima volta da Fan nel 1991 [32]. Quest'idea fu inizialmente proposta come alternativa agli agenti assorbenti per ridurre la profondità di polimerizzazione  $C_d$  in resine pure che la presentano particolarmente elevata.

La differenza principale tra le resine ceramiche e quelle grezze è che particelle ceramiche microscopiche sospese nella formulazione interrompono significativamente il processo di trasmissione della luce nel mezzo. La riduzione del cammino ottico a sua volta riduce la profondità di fotoreticolazione e quindi il valore di  $C_d$ . Sebbene la fase dispersa di natura ceramica possa essere trasparente ai raggi UV, introduce comunque un processo di scattering della radiazione che contribuisce ad aumentare l'opacità del mezzo. La diffusione della luce, infatti, si verifica tutte le volte che si presenta un'interfaccia tra due materiali con un diverso indice di rifrazione; quanto è maggiore la differenza tra gli indici di rifrazione della resina grezza e della polvere ceramica, più le particelle diffondono la luce ad angoli di deflessione ampi. La diffusione della luce, inoltre, fornirà più radiazione sulle direzioni laterali e pertanto contribuirà ad allargare la larghezza di diffusione  $C_w$ . Questo è dovuto al fatto che la luce diffusa non viene persa dal mezzo esposto, a differenza della luce assorbita, ma cambia solo direzione e contribuisce alla fotoreticolazione laterale. Dunque, a differenza delle resine grezze con un profilo di fotoreticolazione gaussiano stretto, negli slurry ceramici il profilo di polimerizzazione è tipicamente meno profondo e più ampio (Figura 20a). La presenza di particelle solide nelle resine, in conclusione, riduce la precisione di stampa. Materiali

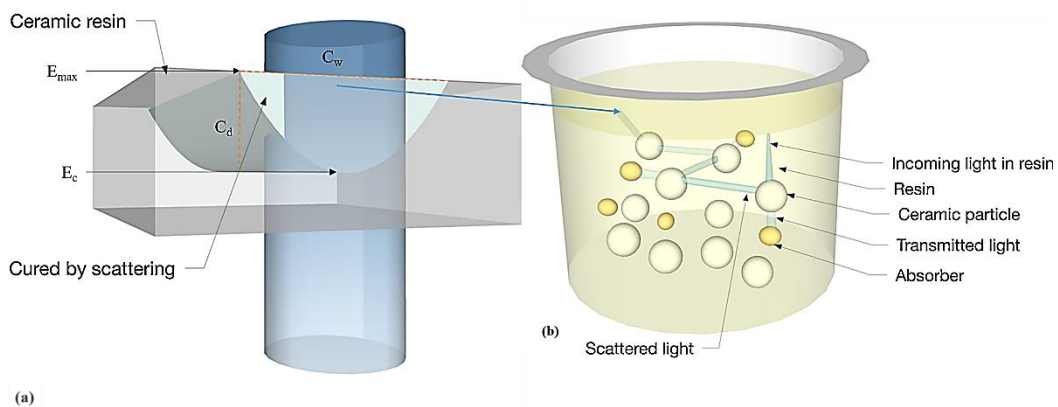


Figura 20 - Profilo spanciato di fotoreticolazione di una resina ceramica (a) ed illustrazione dei meccanismi di scattering/assorbimento attuati al suo interno nei confronti della radiazione luminosa (b) [A]

ceramici con un indice di rifrazione elevato ed un coefficiente di estinzione molare elevato saranno più difficili da stampare a causa dell'eccessiva diffusione ed assorbimento della luce, con conseguente scarsa risoluzione ed insufficiente polimerizzazione del polimero (Figura 20b).

Materiali ceramici non ossidici come  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrB}_2$  e  $\text{B}_4\text{C}$  rientrano in questa categoria, e sono quindi difficilmente modellabili per ottenere componenti monolitici, specie gli ultimi due, poiché i più elevati indici di rifrazione e coefficienti di estinzione della lista li fanno ricadere fra le “ceramiche nere” [B, 33, 34, 35].

Considerando che l'attenuazione dell'intensità del raggio incidente nelle resine ceramiche dipende sia dalla diffusione che dall'assorbimento l' $E_c$  potrà essere descritta dalla seguente nuova equazione (Eq.5) [36]:

$$E_c = E_{max} * e^{-\frac{3\phi\beta*\Delta n^2}{2d}*C_d} \quad (5)$$

Da cui confrontando l'Eq.3 con l'Eq.5 ci può ricavare l'espressione (Eq.6) per  $D_p$  in modo da includere l'effetto dello scattering [37]:

$$D_p = \frac{2d}{3\phi\beta * \Delta n^2} \quad (6)$$

In cui  $d$  rappresenta la dimensione media delle particelle,  $\phi$  la frazione in volume delle particelle,  $\beta$  è un parametro che include la dimensione delle particelle e la lunghezza d'onda della radiazione e  $\Delta n$  è la differenza tra gli indici di rifrazione dei filler ceramici ( $n_c$ ) e della matrice fotosensibile ( $n_f$ ).

Tomeckova e Halloran hanno poi proposto un modello predittivo per  $D_p$  in cui si considerano i due diversi contributi all'attenuazione della radiazione nella resina composita (Eq.7) [38]:

$$k_\lambda = \frac{1}{D_p} = s + a - \phi a \quad (7)$$

Dove “s” è il coefficiente di diffusione, che dipende che dipende dal diametro medio e dalla distribuzione granulometrica delle particelle e da  $\Delta n$ . Questo coefficiente è il reciproco della lunghezza di scattering che rappresenta la distanza oltre la quale la direzione di propagazione dei fotoni diventa casuale: una lunghezza di diffusione piccola è sinonimo di un grado di scattering alto. Invece, “a” è il coefficiente di assorbimento introdotto nell'Eq.4, per cui combinando queste due equazioni si potrà riscrivere l'Eq.7 nel seguente modo (Eq.8):

$$\frac{1}{D_p} = s + (1 - \phi)(\epsilon_{PI}C_{PI} + \epsilon_c C_c) \quad (8)$$

Come indicato nell'Eq.8, i filler ceramici dispersi nella formulazione attuano due azioni simultaneamente: 1) attenuando la luce UV per scattering mediante il termine “s” e 2) riducendo il tasso di fotoindurimento diluendo la resina fotosensibile attraverso il termine  $(1-\phi)$ .

Dal punto di vista della caratterizzazione ottica, a parità di  $\phi$ , particelle più piccole hanno una maggiore area interfacciale specifica esposta. Ciò si traduce in un maggiore scattering della radiazione elettromagnetica, sebbene polveri più fini consentano di raggiungere una densità finale più elevata suoi sinterizzati. Alcuni studi hanno poi osservato che un'ampia distribuzione granulometrica si traduce in un effetto di scattering più intenso con conseguente perdita di risoluzione spaziale [39]. Allo stesso tempo, però, altri studi hanno dimostrato che sistemi di particelle micro e nanometriche, sempre a parità di  $\phi$ , hanno un effetto positivo sul rallentare la sedimentazione degli slurry ceramici. La creazione di sospensioni bimodali ha un effetto positivo anche nel ritardare il comportamento di shear thickening all'incrementare di  $\phi$  [A, P, 40].

### 1.3.2. Tipologie di resine fotosensibili processabili con metodi di stampa VAT

La *polimerizzazione* si può definire come una serie di reazioni chimiche che portano alla generazione di *macromolecole* o di lunghe *catene polimeriche* attraverso l'aggiunta continua di molecole più semplici denominate *monomeri/oligomeri*, con una lunghezza della catena carboniosa decisamente più corta. L'iniziazione e la successiva incorporazione di migliaia di unità ripetitive all'interno delle lunghe catene carboniose del polimero può essere indotta da numerosi stimoli esterni (calore, luce, fasci elettronici o l'introduzione di specie reattive). Nel caso della *polimerizzazione fotoindotta* o

*fotopolimerizzazione* lo stimolo esterno è la radiazione luminosa. La fotopolimerizzazione dipende sia dalla *quantità di luce* (influenza il numero di reazioni efficaci nella prima fase e quindi la velocità del processo) che dalla *qualità della luce* (i cromofori, per generare le specie reattive iniziatrici, devono assorbire fotoni a specifiche lunghezze d'onda). Se monomeri ed oligomeri sono *multifunzionali*, cioè se contengono due o più gruppi funzionali nella loro struttura, allora in aggiunta alla semplice formazione di catene lineari che portano alla formazione di polimeri lineari o ramificati si potranno anche generare dei legami covalenti intercatena. In questo modo si formerà un network polimerico che originerà dei polimeri reticolati (termoindurenti) ed il processo è noto come *fotoreticolazione*. Spesso, per semplicità, i termini fotopolimerizzazione e fotoreticolazione vengono usati indistintamente, ma ciò che effettivamente avviene durante la stampa UV delle resine liquide è un processo di fotoreticolazione. Si ha così la formazione di reticolo polimerico che, avendo oltrepassato il suo punto di gelificazione, genera un oggetto solido [A, S].

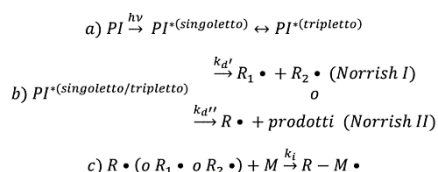
Le resine adottate nella VAT photopolymerization si dividono principalmente in due classi: quelle che fotoreticolano per mezzo di *reazioni radicaliche* e quelle che fotoreticolano per mezzo di *reazioni cationiche*. Entrambe le categorie appartengono alla famiglia delle *poliaddizioni* e, come tali, la maggior parte di esse segue come *meccanismo cinetico di reazione quello a catena*. Sia nelle resine cationiche, che in quelle radicaliche, solo la prima fase di reazione, che è la produzione di una specie iniziatrice, è propriamente una reazione fotochimica. La propagazione della polimerizzazione, invece, è esclusivamente una reazione termochimica di addizione [Q, S].

### 1.3.2.1. Fotoreticolazione radicalica: resine (met)acrilate, sistemi tiolo-ene e tiolo-ino

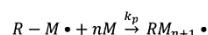
Il processo di fotoreticolazione radicalica si può suddividere in tre fasi: iniziazione, propagazione e terminazione. La fase di terminazione può avvenire sia per accoppiamento che per disproporzione di due macroradicali in accrescimento che entrando in contatto reagiscono fra di loro. Sono anche possibili reazioni secondarie come le reazioni di trasferimento di catena inter ed intra-molecolare. Nelle reazioni di trasferimento intermolecolari la catena cinetica viene trasferita su di un altro centro attivo e l'agente di trasferimento può essere il monomero, l'oligomero, l'iniziatore o altre molecole presenti. L'effetto finale del trasferimento inter-molecolare è una potenziale riduzione della cinetica della reazione (effetto ritardante) e/o una riduzione del peso molecolare del polimero finito, senza che questo comporti la terminazione della reazione. Nelle reazioni di trasferimento intramolecolare, invece, il trasferimento del centro attivo avviene all'interno dello stesso macroradicale. In questo caso, come effetto finale, si ottengono dei polimeri che presentano delle ramificazioni corte [S, 29]. Nel caso specifico della fotoreticolazione radicalica il processo inizia con l'assorbimento della

#### Fotoreticolazione radicalica

##### 1. Iniziazione:

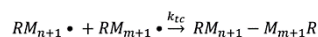


##### 2. Propagazione:

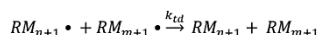


##### 3. Terminazione:

a) Per accoppiamento



b) Per disproporzione



Dove PI è il fotoiniziatore, M è il monomero/oligomero, R•, R<sub>1</sub>• e R<sub>2</sub>• le specie radicaliche generate e RM<sub>n+1</sub> / RM<sub>m+1</sub> / RM<sub>n+1</sub>-M<sub>m+1</sub>R i polimeri prodotti con n, m = 1, ..., ∞

Figura 21 - Fasi principali di una fotoreticolazione radicalica [S, 29]

con inversione dello spin passando allo stato di tripletto eccitato. Da ciò che si è detto si capisce che

radiazione UV da parte di un fotoiniziatore che, passando ad uno stato eccitato, può dissipare l'energia assorbita per via fotochimica. La trasformazione fotochimica del PI, in un secondo momento, creerà delle specie radicaliche capaci di trasferirsi sugli oligomeri, così da iniziare e successivamente propagare, le reazioni di poliaddizione fino alla loro terminazione (Figura 21) [Q].

In realtà, la trasformazione fotochimica del fotoiniziatore può cominciare o dallo stato di singoletto eccitato o dallo stato di tripletto eccitato. La molecola, infatti, dallo stato di singoletto eccitato può decadere sottoponendosi ad un *incrocio intersistema* (o interscambio)

lo stato di tripletto ha minore energia di quello di singoletto e, sperimentalmente, è stato dimostrato che possiede una vita media più lunga. Di conseguenza i processi fotochimici che conducono alle specie attive spesso hanno origine da uno stato eccitato di tripletto, dove la molecola possiede due elettroni disaccoppiati, piuttosto che dallo stato di singoletto in cui sono accoppiati. A questo punto, due sono le reazioni fotochimiche possibili che possono portare alla formazione delle specie instabili (cioè dei radicali liberi): i fotoiniziatori di tipo *Norrish I* attuano *scissione- $\alpha$*  mentre quelli di tipo *Norrish II* attuano *estrazione di idrogeno*. La scissione- $\alpha$  induce la scissione omolitica di un legame generando 2 radicali reattivi per PI. L'estrazione ad idrogeno, invece, comincia sempre da un PI nello stato di tripletto eccitato che, conferendo alla molecola una natura diradicalica, la renderà capace di strappare un  $H^+$  da una molecola donatrice (o co-iniziatrice). Empiricamente si è constatato come soltanto il radicale proveniente dal co-iniziatore è quello reattivo capace di iniziare la poliaddizione radicalica, poiché il radicale del fotoiniziatore tende a dimerizzare con un suo simile e quindi a terminarsi [Q, 29].

La scissione intramolecolare, dunque, è il processo più efficiente nella formazione dei radicali, dato che quello ad estrazione di idrogeno è una reazione di tipo bimolecolare, controllata da fenomeni diffusivi. Ovviamente la trasformazione fotochimica così come l'incrocio intersistema hanno una certa efficienza tipica del PI usato dal momento che sono processi di diseccitazione in competizione con altri [R]. Tra questi meccanismi fotofisici alternativi troviamo: la *fluorescenza*, la *fosforescenza* (produzione di luce) e la *conversione interna* (produzione di calore), così come rappresentato dal diagramma di Jablonski (*Figura 22*).

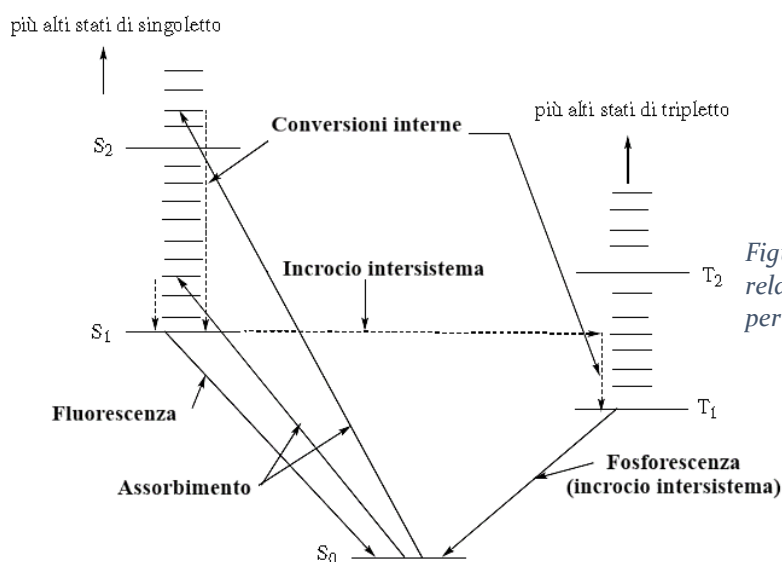


Figura 22 - Diagramma di Jablonski dettagliato, relativo alle trasformazioni energetiche possibili per assorbimento di luce in un cromoforo [R]

Due esempi di PI *Norrish I* e *II* vengono riportati in *Figura 23*.

Una volta generate le specie radicaliche reattive queste possono attaccare i doppi legami C=C presenti sui monomeri/oligomeri. I doppi legami più sfruttati si trovano sui gruppi acrilici, vinilici, allilici ed in generale negli alifatici. Così facendo il radicale viene acquisito dagli oligomeri e, durante la fase di propagazione, potrà trasferire l'instabilità da una molecola all'altra man mano aggiunta attraverso una serie di reazioni di poliaddizione.

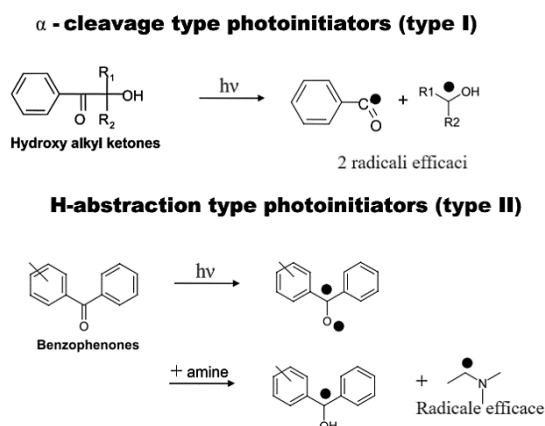


Figura 23 - Le due categorie di fotoiniziatori radicalici [29]

Gli oligomeri più utilizzati in questa classe di resine commerciali sono quelli *metacrilati* ed *acrilati* (comunemente riassunti con la dicitura (met)acrilati). Sebbene vengano utilizzati ampiamente nell'ambito della stampa 3D gli acrilati presentano alcuni svantaggi. Per cominciare, è noto come mediamente risentano di un forte ritiro durante la reticolazione con elevate tensioni residue associate. Questa tendenza può essere spiegata dall'elevata cinetica di reazione di questi composti. Gli acrilati, infatti, proprio a causa della loro elevata velocità di reazione raggiungono il punto di gelificazione già con basse conversioni della resina (verso circa il 20%). Questo non lascia il tempo al materiale di fluire per adattarsi alle reazioni di reticolazione successive (la conversione finale si attesta attorno al 70%), portando alla formazione di un network scarsamente uniforme dall'elevata rigidità. Il materiale consolidato, pertanto, presenterà elevate tensioni residue ed una flessibilità alquanto limitata. Inoltre, un restringimento così netto assieme a tensioni residue così accentuate, possono causare problemi nella fabbricazione strato per strato, quali arricciamenti/ondulazioni degli strati e, complessivamente, deformazioni dei pezzi stampati. L'entità del ritiro dipende dalla struttura molecolare degli oligomeri, gli acrilati cicloalifatici ed aromatici possono ridurre questa tendenza rispetto agli acrilati alifatici lineari. Valori tipici di restringimento sono del 15% per gli acrilati alifatici lineari, mentre del 5% per gli acrilati con strutture cicliche. Uno studio afferma come un sistema costituito sia da un acrilato che da un metacrilato è preferibile poiché la minore reattività dei metacrilati può compensare quella maggiore degli acrilati, portando ad oggetti con tolleranze dimensionali più affidabili [41]. Un'altra soluzione per ridurre il restringimento è l'utilizzo di resine acrilate ad elevato peso molecolare poiché mostrano una minore reattività generale ed una minore concentrazione di gruppi reattivi. Tuttavia, si avrà anche un aumento della viscosità della formulazione che necessiterà di essere riscaldata durante la stampa 3D. Altri problemi nell'uso degli acrilati sono l'inibizione attuata dall'ossigeno<sup>4</sup> rispetto alla propagazione dei radicali carboniosi e le loro proprietà tossiche/irritanti. Il problema dell'inibizione dell'ossigeno può essere mitigato utilizzando delle ammine terziarie come additivi; andranno comunque evitate quando si usano miscele ibride radicaliche/cationiche perché inibiscono anche la poliaddizione cationica (*vedasi par. 1.3.*). In alternativa si possono usare stampanti DLP, che minimizzano il contatto della resina da fotoreticolare con l'aria o stampanti CLIP, in cui l'inibizione dall'ossigeno è sfruttata per evitare che lo strato reticolato si attacchi al fondo della vaschetta [E, N, Q].

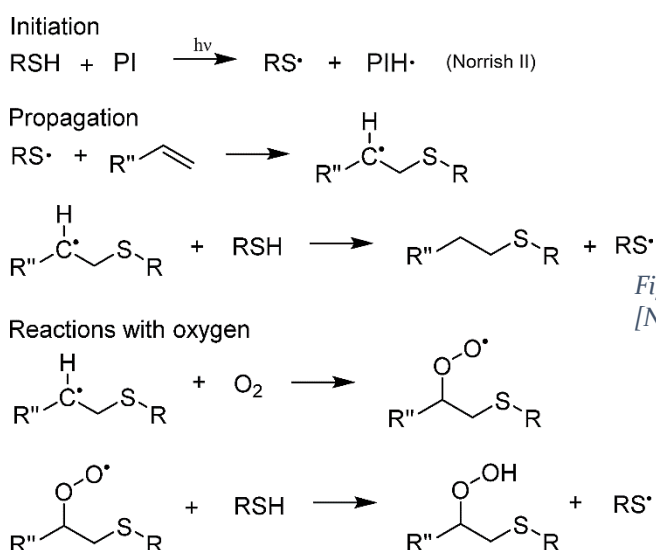
Un'altra classe importante di resine che attuano la poliaddizione radicalica è costituita dai sistemi *tiolo-ene* e *tiolo-ino*.

I sistemi tiolo-ene derivano dalla reazione di un tiolo con il doppio legame C=C presente negli alcheni (da cui il suffisso *ene*). Essi superano molte delle difficoltà elencate per le resine (met)acrilate ma presentano anche alcuni svantaggi caratteristici. Attuando una poliaddizione a stadi rispetto alla più

<sup>4</sup> L'ossigeno molecolare presenta uno stato fondamentale di tripletto in cui due  $e^-$  dello stesso orbitale invece di disporsi accoppiati (stato di singoletto) si mostrano spaiati. Questo fa sì che l' $O_2$  presenti con una natura biradicalica, che gli consente di interagire con i radicali della catena carboniosa interrompendone la propagazione della poliaddizione. L'inibizione dell' $O_2$  genera così un radicale  $COO\cdot$ , che non è sufficientemente instabile per proseguire la reazione di addizione.

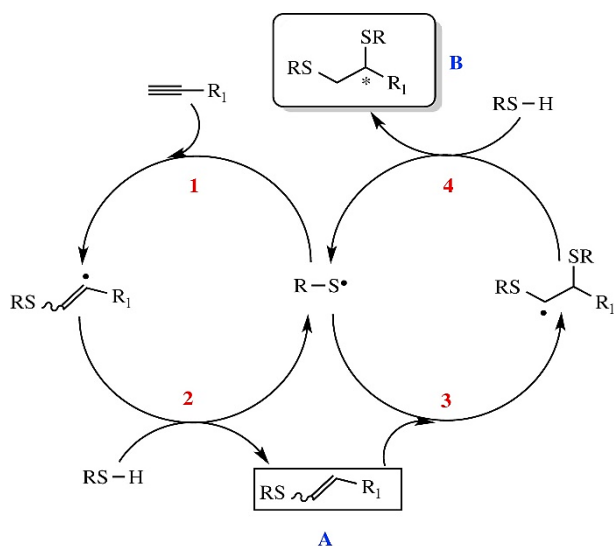


comune poliaddizione a catena, la cinetica di reazione di queste resine è più lenta (*Figura 24*). Ciò corrisponde ad una lunghezza della catena cinetica significativamente più breve e comporta un ritardo al raggiungimento del fenomeno della gelificazione (tipicamente per conversioni superiori al 30%). I tiolo-ene, così, pur reagendo più lentamente, lasciano più tempo alla rete polimerica che si sta generando di dissipare i nuovi nodi chimici, consentendo una contrazione più regolare e riducendo gli stress interni. Questo differente comportamento si ripercuote in architetture più omogenee del network polimerico e, dunque, in una maggiore flessibilità della struttura. I tiolo-ene, poi, superano il problema dell'inibizione dell'ossigeno poiché, nel caso in cui dovesse venirsi a formare il radicale  $\text{COO}\cdot$ , questo potrà comunque deprotonare un tiolo che si presenta come una specie chimica più facilmente attaccabile rispetto all'addizione su di un doppio legame. Sfortunatamente, i ponti tiolici flessibili nelle reti tiolo-ene prodotti dalla reazione equimolare il più delle volte portano a strutture dalle ridotte proprietà meccaniche e  $T_g$  inferiori che li rendono inutilizzabili per alcune applicazioni. Altri svantaggi dei tiolo-ene sono il cattivo odore e la scarsa durata di conservazione. Quest'ultimo aspetto può essere migliorato mediante l'introduzione di opportuni inibitori di radicali [E, N, Q].



*Figura 24 - Meccanismo di reazione dei sistemi tiolo-ene [N, 77]*

I sistemi tiolo-ino, invece, derivano dalla reazione di un tiolo con il triplo legame  $\text{C}\equiv\text{C}$  presente negli alchini (da cui il suffisso *ino*). Il vantaggio nella chimica dei tiolo-ino è che due tiolo possono reagire con un gruppo alchino fornendo reti con un valore di  $E$  e di  $T_g$  più elevato rispetto alla maggior parte dei sistemi tiolo-ene. Il tutto mantenendo velocità di reazione simili ai tiolo-ene (*Figura 25*). Tuttavia il limite di questi sistemi è la limitata conversione finale [E, N, Q].



*Figura 25 - Meccanismo di reazione dei sistemi tiolo-ino [78]*

### 1.3.2.2. Fotoreticolazione cationica: resine epossidiche, vinil-etere, propenil-etere e ossetani

Il processo di fotoreticolazione cationica si può dividere in tre fasi: iniziazione, propagazione e terminazione. La fase di terminazione avviene quando il catione propagante interagisce con un controione fornito da una specie esterna portando alla formazione di una nuova specie chimica neutra. Pertanto, molto spesso, queste reazioni non possono avvenire in acqua poiché il carbocatione potrebbe reagire con essa, o meglio, con il controione OH<sup>-</sup> liberato dalla sua dissociazione, formando una macromolecola neutra. A volte può capitare che questa reazione venga sfruttata introducendo dell'H<sub>2</sub>O in tracce. In questo modo, invece che terminare la reazione, l'H<sub>2</sub>O potrà essere utilizzata come agente di trasferimento di catena. L'H<sup>+</sup> liberato dalla dissociazione dell'acqua, infatti, in queste situazioni potrà fungere da nuova specie instabile trasferibile su dei nuovi oligomeri [S].

Nel caso specifico della fotoreticolazione cationica il processo inizia con l'assorbimento della radiazione UV da parte di un fotoiniziatore che, passando ad uno stato eccitato, può dissipare l'energia assorbita per via fotochimica. La trasformazione fotochimica del PI, creerà successivamente delle specie cationiche capaci di trasferirsi sugli oligomeri addizionandosi al doppio legame C=C. A seguito di ciò il doppio legame viene attivato in un carbocatione reattivo, che può propagare le reazioni di poliaddizione fino alla loro terminazione [Q, S].

Nel processo cationico i PI sono generalmente dei sali di *diaril-iodonio* o dei sali di *triaril-solfonio* (Figura 26).

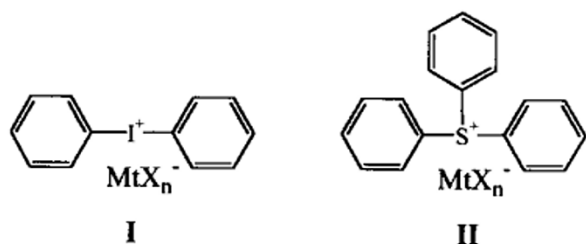


Figura 26 - I fotoiniziatori cationici più comuni sono i sali di onio contenenti gruppi aromatici come il diaril-iodonio (I) e il triaril-solfonio (II) [79]

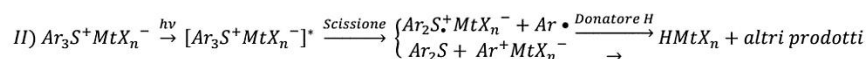
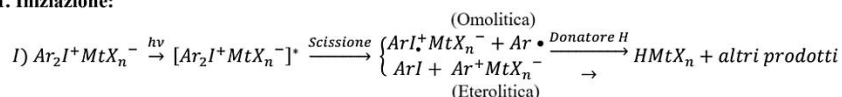


Questi sali termicamente stabili quando vengono irraggiati con radiazioni UV di specifica lunghezza d'onda sono in grado di decomporsi, decadendo dallo stato di singoletto eccitato. Questi composti sono articolati da 2 parti: un catione aromatico cromoforo che determina il processo fotochimico ed un anione stabile che determina la forza dell'acido fotogenerato. Durante l'irraggiamento UV, è il catione che attua la reazione fotochimica e, decomponendosi sia omoliticamente che eteroliticamente, libera una miscela di cationi, di radicali e di cationi radicalici intermedi. Un'ulteriore reazione degli intermedi reattivi porta poi alla formazione di un protone H<sup>+</sup> che, interagendo debolmente col controione, produrrà un super-acido protonico (un acido di Brønsted molto forte). L'anione, invece,

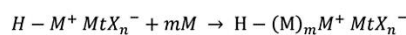
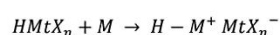
rimanendo come tale, controllerà la forza dell'acido. Controioni di grandi dimensioni (SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> > AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> > PF<sub>6</sub><sup>-</sup> >> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) sono preferibili poiché maggiore è la dimensione dell'anione minore sarà la densità di carica e quindi la sua nucleofilia. Questa natura permetterà deboli interazioni col protone e, pertanto, l'esistenza di un acido molto dissociato che potrà facilmente attaccare i doppi

#### Fotoreticolazione cationica

##### 1. Iniziazione:



##### 2. Propagazione e terminazione:



Dove Ar<sub>2</sub>I<sup>+</sup>MtX<sub>n</sub><sup>-</sup> e Ar<sub>3</sub>S<sup>+</sup>MtX<sub>n</sub><sup>-</sup> sono i sali di onio diaril-iodonio e triaril-solfonio rispettivamente, il donatore H può essere il monomero o il solvente, M è il monomero/oligomero e H - (M)<sub>m</sub>M<sup>+</sup>MtX<sub>n</sub><sup>-</sup> è il polimero prodotto con m = 1, ..., ∞.

Figura 27 - Fasi principali di una fotoreticolazione cationica [79, 80]

legami carboniosi presenti sugli oligomeri. Per questo suo comportamento fotochimico la forma salina di questi PI viene anche chiamata *acido fotolatente* (Figura 27).

Questo meccanismo di reazione cationico non è sensibile all'inibizione da parte dell'ossigeno ed i monomeri usati sono in generale meno tossici o irritanti. La polimerizzazione cationica fotoiniziata, per di più, dopo un'iniziale esposizione alla luce UV-VIS ha il vantaggio procedere in modo significativo anche al buio [N, Q, S].

Gli oligomeri più utilizzati in questa classe di resine commerciali per la stampa UV sono gli *epossidi*. Essi polimerizzano per apertura dell'anello epossidico a seguito dell'attacco operato dal protone sull'O (Figura 28).

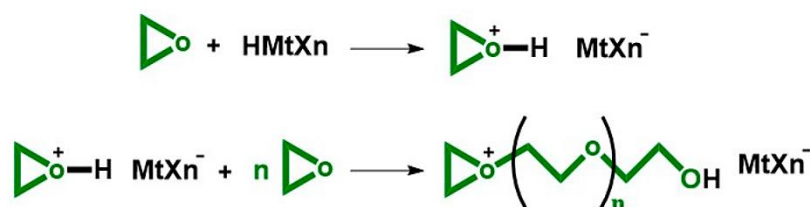


Figura 28 - Meccanismo di polimerizzazione cationica ad apertura d'anello di un epossido [81]

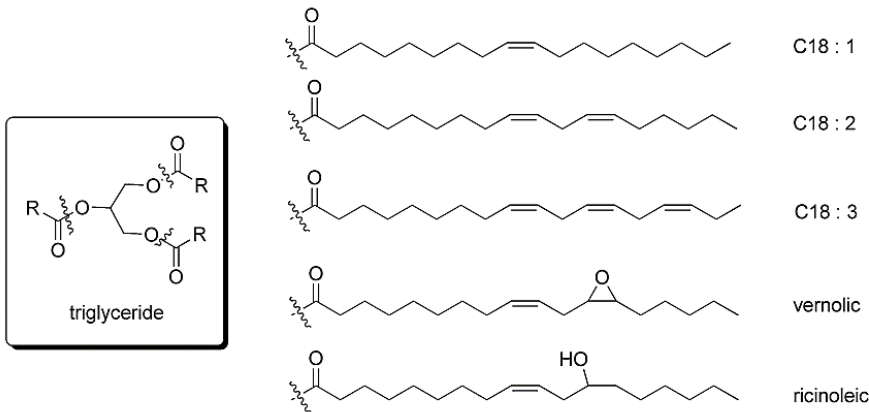
La reattività di un monomero epossidico dipende dalla dimensione dell'anello cicloalifatico; anelli a 6 atomi sono di fatto stabili mentre anelli con sempre meno atomi crescono in reattività fino a raggiungere l'instabilità massima per quelli a 3 atomi (aumentano le distorsioni nei legami chimici e quindi la tensione ad anello). La polimerizzazione ad apertura di anello giustifica anche il motivo per cui questi oligomeri subiscono un ritiro considerevolmente inferiore (~ 3%) rispetto agli acrilati durante la fotoreticolazione. Il network epossidico di norma ha un numero piuttosto elevato di punti di reticolazione il che può portare a strutture finali fragili. Per ovviare a quest'elevata densità di reticolazione, durante la reazione possono essere introdotte piccole quantità di agenti di trasferimento: gli alcoli sono la soluzione più comune al 5-20 wt%.

I monomeri epossidici fotopolimerizzano molto più lentamente dei monomeri acrilati e, per questo motivo, capita spesso che vengano abbinati ad altri monomeri più reattivi anch'essi di natura cationica. La prima applicazione nella produzione additiva degli epossidi, infatti, è stata in combinazione con gli *eteri vinilici* [42]. Il vantaggio di sfruttare entrambi gli oligomeri è che gli eteri vinilici polimerizzeranno rapidamente e solidificheranno a sufficienza il manufatto durante la stampa UV, mentre gli epossidi minimizzeranno il ritiro durante i processi di stampa e di post-processing. L'elevata reattività degli eteri vinilici in fase di poliaddizione cationica è conseguenza della ricca natura elettronica dei doppi legami C=C che li compongono. Un'opzione ai sistemi epossido/vinil-etero può essere la sostituzione del vinil-etero con un *ossetano disostituito*. Anche questi ultimi sono più reattivi degli epossidi ma, allo stesso tempo, conferiscono una maggiore resistenza all'acqua ai manufatti stampati [43, 44]. Agli inizi degli anni '90 furono poi proposti come alternativa agli epossidi sistemi di *eteri propenilici* mono, bi e multifunzionali [45, 46]. Questa proposta, però, per quanto valida non ha mai preso veramente piede, a causa dello scarso interesse industriale per la sintesi di questi monomeri. In generale, infatti, fra tutti i sistemi che attuano poliaddizione cationica soltanto gli epossidi garantiscono un ampio range di monomeri a basso costo e con metodi di sintesi non troppo complicati. Questo si ripercuote anche su di una maggiore variabilità delle proprietà ottenibili con i fotoindurenti di origine epossidica [E, N, Q].

### 1.3.3. Resine fotopolimerizzabili provenienti da fonti sostenibili

Nel paragrafo introduttivo (*par. 1.*) si è accennato come l'introduzione e lo sviluppo di materie prime "green" è, e soprattutto sarà, un tema centrale per ridurre l'impatto ambientale della produzione additiva, consentendone in questo modo lo sviluppo su larga scala. La crescita incontrollata delle attività antropiche negli ultimi secoli ha infatti incrementato l'inquinamento presente sul pianeta e ha consumato molte risorse naturali. Pertanto, una transizione verso un'economia sempre più circolare e a minor impatto ambientale è necessaria. In quest'ottica i polimeri da fonti fossili inquinanti e

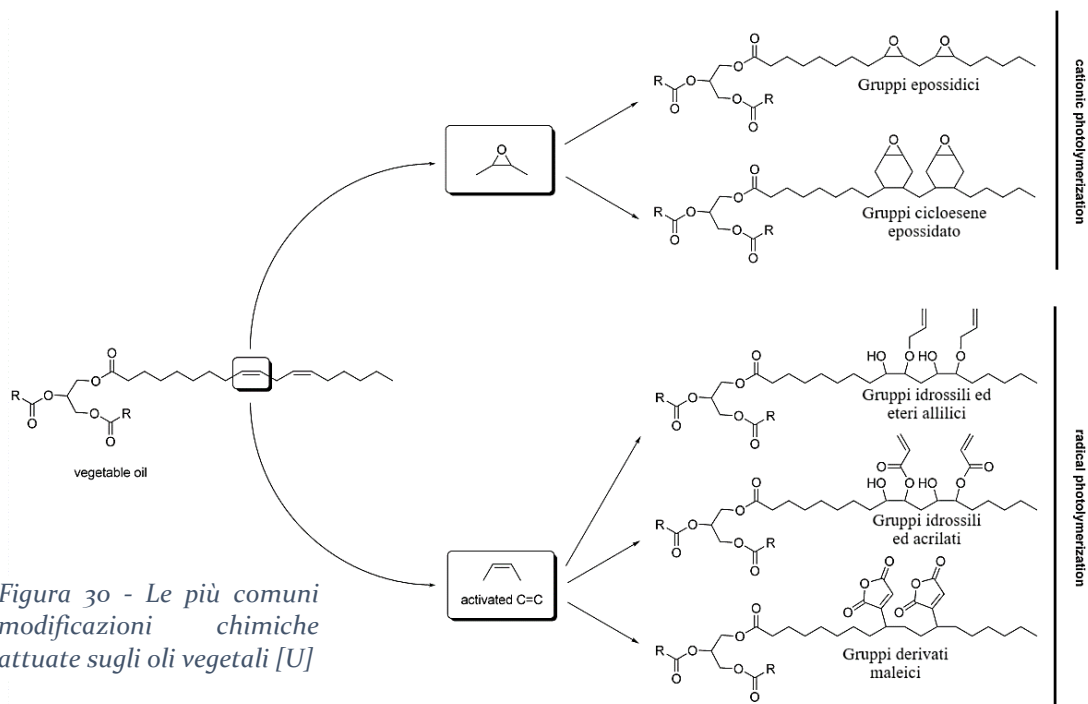
difficilmente smaltibili vanno gradualmente sostituiti con una nuova generazione di materie prime plastiche da fonti biologiche e possibilmente riciclabili o biodegradabili ove possibile. Oli e grassi di origine vegetale ed animale sono storicamente la materia prima rinnovabile più importante dell'industria chimica. Essi sono principalmente composti da *trigliceridi*, cioè esteri del glicerolo e di tre acidi grassi (reazione di esterificazione), e presentano catene carboniose con diversi gradi di insaturazione (*Figura 29*).



*Figura 29 - Varie formule di struttura di oli vegetali grezzi [U]*

Vengono soprattutto utilizzati per la produzione di tensioattivi, lubrificanti e rivestimenti ma, più recentemente, sono stati impiegati nella produzione del biodiesel (di fatto una miscela di esteri metilici degli acidi grassi C16 e C18) [T, U].

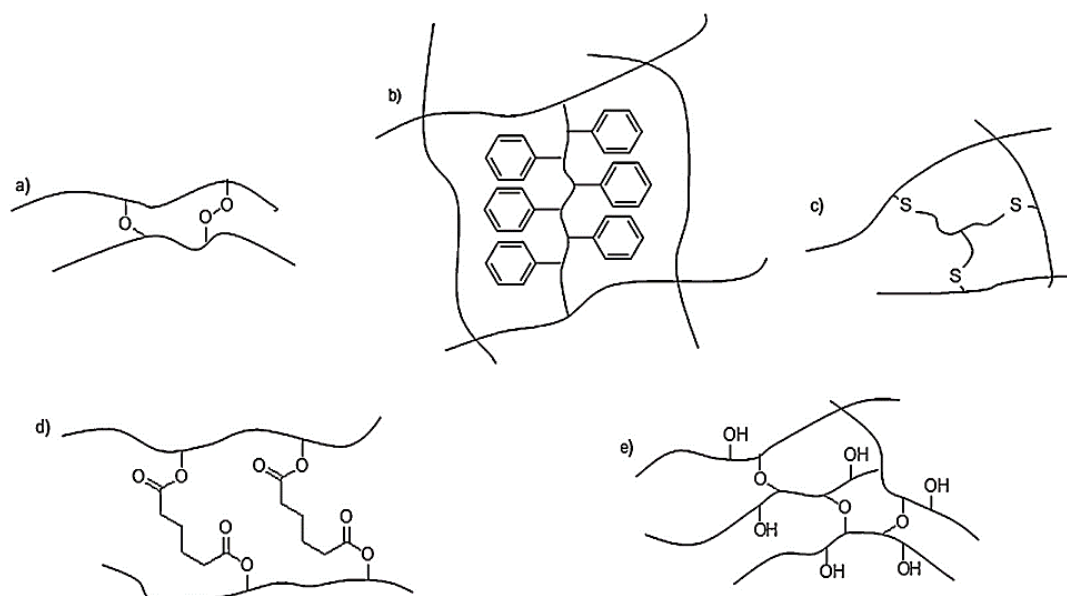
L'alto tasso di insaturazione di alcuni oli vegetali, come nel caso dell'olio di lino, rende possibile la loro polimerizzazione diretta attraverso un meccanismo di fotossidazione catalizzata [47, 48]. In altri casi è possibile attuare delle reticolazioni tiolo-ene direttamente sui trigliceridi o sui loro derivati [49]. Gli oli vegetali, però, raramente contengono particolari gruppi funzionali reattivi. Fanno eccezione l'olio di vernonia che contiene un gruppo epossidico e l'olio di ricino che contiene un gruppo ossidrilico. L'olio di ricino è noto anche per essere usato nella sintesi della famosa poliammide 11, in stampanti SLS e MJF [D]. Gli oli grezzi vengono quindi solitamente modificati chimicamente sfruttando i doppi legami presenti lungo le catene carboniose per inserirvi insaturazioni o gruppi funzionali più reattivi all'irradiazione UV. Tra queste modifiche chimiche le più sfruttate comprendono l'introduzione di gruppi epossidici, (met)acrilati, idrossili, derivati maleici o eteri allilici (*Figura 30*).



*Figura 30 - Le più comuni modificazioni chimiche attuate sugli oli vegetali [U]*

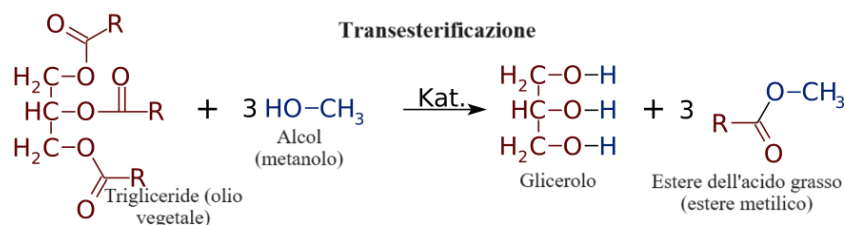
## 1. Introduzione

In sintesi, a seconda dei composti oleosi reattivi impiegati, sono possibili diversi meccanismi di fotoreticolazione. *Figura 31* illustra il reticolo degli oli vegetali fotoindurenti ottenuti mediante fotossidazione, stirenizzazione, accoppiamento tiolo-ene, accoppiamento acrilato ed apertura del gruppo epossidico.



*Figura 31 – Fotoreticoli a base di olio vegetale derivanti da (a) fotossidazione, (b) stirenizzazione, (c) accoppiamento tiolo-ene (TEC), (d) accoppiamento acrilato di catene grasse e (e) ring-opening di gruppi epossidici [U]*

Gli oli epossidati sono ottenuti per mezzo di reazioni catalizzate dagli esteri degli acidi grassi con idroperossidi, perossido di idrogeno o ossigeno molecolare [50-53]. Gli esteri degli acidi grassi sono a loro volta ottenuti per mezzo di una reazione di transesterificazione tra l'olio vegetale stesso e un alcol (tipicamente metanolo) e come sottoprodotto si ha glicerolo (*Figura 32*).



*Figura 32 - Reazione di transesterificazione dei trigliceridi*

Gli oli (met)acrilati, invece, sono ottenuti per conversione dei gruppi epossidici, acidi carbossilici e idrossili mediante reazioni con acido (met)acrilico, glicidil (met)acrilato e anidride (met)acrilica rispettivamente [F]. Come si è anticipato (*par. 1.*) l'olio di soia modificato (ESO se epossidato ed AESO se epossidato ed acrilato) è stato uno dei primi oli vegetali applicati in SLA per creare inchiostri biobased dalle proprietà comparabili a quelle delle controparti commerciali da petrolio. Successivamente molti altri studi si sono affiancati espandendo la "libreria" delle formulazioni a base di oli vegetali, fra questi ci sono: l'olio di lino modificato, l'olio di ricino, l'olio di cardanolo [F], l'olio di colza, l'olio di girasole, l'olio di sesamo e quello di oliva (*Figura 33*) [G]. Tutti questi oli sono stampabili e promettenti ed, in particolare, recenti studi hanno dimostrato come dagli oli di colza e di girasole si possano ottenere manufatti dalle migliori proprietà meccaniche a prezzi più convenienti rispetto che all'olio di soia [G].

Questo cambio di mentalità, cominciato una ventina di anni fa, deve allo stesso tempo seguire una vera strategia che tenga conto di non compromettere l'approvvigionamento alimentare. Ad esempio, tradizionalmente il consumo di olio e di grassi veniva suddiviso tra alimenti, mangimi ed industria nel rapporto 80:6:14 ma a seguito della crescente produzione di biodisel questi rapporto ora è probabilmente più vicino ad un 74:6:20. Tra l'altro solo l'olio di ricino e quello di lino sono quasi

## 1. Introduzione

esclusivamente sfruttati per applicazioni industriali. Esistono tuttavia delle alternative non competitive a questa situazione.



Figura 33 - Alcuni degli oli vegetali comunemente studiati nell'ambito della fotopolimerizzazione [81]

Altre fonti di biomassa come le alghe, la lignina ed i suoi derivati (vanillina, eugenolo e guaiacolo), la cellulosa, l'amido, la carbossimetil-cellulosa, altri polisaccaridi e la gomma naturale sono precursori di materiali carboniosi facilmente accessibili e praticamente illimitati. Per di più a volte capita che queste fonti di carbonio possano essere estratte da alcuni sottoprodotti e dai rifiuti industriali la cui effettiva valorizzazione non è garantita. Il glicerolo, per esempio, è una delle materie prime più importanti nella moderna industria oleochimica. Esso si ottiene come sottoprodotto della saponificazione dei grassi o della produzione del biodiesel/della trans-esterificazione degli oli per l'industria fotochimica. In particolare il glicerolo è attualmente utilizzato come intermedio nella sintesi di vari composti alcuni dei quali, recanti il gruppo (met)acrilato, studiati per sintetizzare monomeri radicalici fotosensibili [O, 54, 55]. Con la stessa mentalità, in un altro lavoro [56], si è sviluppata una resina fotopolimerica ricavata dall'olio di cucina esausto di McDonald's. La resina è prima stata funzionalizzata con gruppi acrilati e poi è stata stampata in 3D. Gli oggetti stampati, in un secondo momento, sono stati confrontati con quelli ottenuti da una resina AESO ed una commerciale dimostrando una qualità decente con un leggero effetto di sovraesposizione [T, U].

Un'altra via sostenibile può essere la fabbricazione di fotopolimeri biodegradabili. L'idea di base per ricavare delle reti polimeriche biodegradabili è di usare come precursori degli oligomeri o dei polimeri termoplastici noti per la loro biodegradabilità. Polimeri biologicamente degradabili, come il polipropilene fumarato (PPF) in combinazione con il dietil fumarato (DEF), il policaprolattone (PCL), il politrimetilen-carbonato (PTMC), il poli(D,L-lattide) (PDLLA) e gli stessi oli vegetali sono stati dapprima funzionalizzati e successivamente foto-stampati per valutare la biodegradabilità dei manufatti fabbricati. Tuttavia i legami incrociati introdotti durante la fotoreticolazione non sono suscettibili alla biodegradazione, il che comporta che la degradazione della nuova architettura macromolecolare (la rete polimerica del termoindurente fotogenerato) può procedere solo fino ad un certo punto. Conseguentemente, di solito, fotopolimeri con una maggiore densità di reticolazione portano ad una minore resa della degradazione e ad una ridotta velocità di biodegradazione [F, I].

Recentemente, poi, si è pensato di applicare alla VAT photopolymerization una nuova generazione di materiali polimerici sviluppati nell'ambito della *chimica dinamica molecolare* e cioè i *polimeri reticolati reversibili* o *vetrimeri*. I vetrimeri sono polimeri che sfruttano reazioni covalenti reversibili (quali la Diels-Alder o la trans-esterificazione) per ottenere i cosiddetti *covalent adaptable or dynamic network*. Di fatto si tratta di reti polimeriche i cui nodi chimici, sotto opportuni stimoli fisici (solitamente una variazione termica), possono essere riformati/ricombinati permettendone

l'autoriparazione ed il riciclo sia meccanico che, più raramente, chimico. I vetrimeri, sulla carta, potrebbero colmare il divario presente tra i materiali termoplastici ed i materiali termoindurenti. Si potrebbero ottenere in questo modo polimeri che uniscono i punti di forza di entrambe le classi polimeriche: fusibili e solubili come i termoplastici, consentendone il ritrattamento, e dalle prestazioni meccaniche, chimiche e termiche migliorate come i termoindurenti. In questa direzione, Zhang e co., hanno sviluppato una formulazione per la stampa UV contenente bisfenolo A glicerolato-diacrilato (BPAGA) ed idrossifenossipropil-acrilato per fabbricare una struttura termoindurente ad alta risoluzione tramite la stampa SLA [57]. In un secondo momento, si è sfruttata la reversibilità della trans-esterificazione tra le porzioni estere e idrossile ad elevate temperature per riformare/riparare gli oggetti stampati. Al raffreddamento i campioni hanno recuperato il 100% della propria rigidità ed il 93% della loro resistenza. Ne consegue che con i vetrimeri il processo di riciclo meccanico è possibile sebbene, come per i termoplastici, si osservi un certo degrado delle proprietà dopo molti cicli di riprocessamento. Questo approccio potrà contribuire alla riduzione dei rifiuti e all'estensione della vita media dei materiali plastici fotostampati [F].

In conclusione, lo sviluppo di materie prime da biomassa, dovrebbe coinvolgere processi di purificazione e funzionalizzazione rispettosi per l'ambiente che limitino la produzione di rifiuti e di sottoprodotti inquinanti (come i VOC). Contemporaneamente si dovrebbe promuovere la coltivazione di molte piante oleaginose così da stimolare la biodiversità agricola ottenendo una notevole varietà di composti senza compromettere l'approvvigionamento alimentare. In futuro non si esclude neanche la necessità di selezionare determinate specie per migliorarne la resa in olio e la composizione degli acidi grassi insieme a nuovi metodi di trasformazione delle materie prime biologiche, sfide rispettivamente nel campo delle biotecnologie e dell'ingegneria chimica [T, U].

### 1.4. Tecnologie alternative alla VAT photopolymerisation ceramica

Il processo di fotoreticolazione delle resine ceramiche è un processo AM multi-step, ma va ricordato che non è l'unico che è stato sviluppato nel corso del tempo per produrre componenti ceramici sinterizzati. In generale, i processi di additive manufacturing dei ceramici possono essere classificati a seconda che si presentino come processi a “*singolo-step*” o a “*multi-step*”. Le tecnologie AM multifase hanno in comune il fatto che portano alla creazione di un corpo verde che richiede successivi trattamenti di post-processing, fra i quali il debiding e la sinter-cristallizzazione termica, per ottenere la parte finale in ceramica. La maggior parte delle tecnologie di stampa 3D, per come sono state implementate fino ad oggi, appartiene a questa categoria. Processi di sheet lamination, indirect powder bed fusion, ceramic material extrusion, material jetting (nel contesto dell'AM di ceramiche è noto come “Direct Inkjet Printing (DIP)”) e binder jetting sono noti per essere stati applicati tra i processi AM multi-step in alternativa alla Vat photopolymerisation. Ognuno di essi presenta i suoi vantaggi e i suoi limiti, ma l'approfondimento di tale argomento esula dallo scopo di questa Tesi. D'altro canto, esistono anche due processi AM che si sono dimostrati capaci di stampare e di sinterizzare direttamente componenti ceramici densi in un'unica fase, eliminando la necessità di ulteriori post-elaborazioni. Questi processi sono la direct Laser Sintering (dLS) anche nota come selective laser melting (SLM), e la directed energy deposition (DED). Tuttavia, spesso, il tempo di interazione limitato tra laser e polveri, combinato con gradienti di temperatura estremi, tendono a provocare una scarsa sinterizzazione e lo sviluppo di stress termici residui nell'oggetto ceramico. Tutto ciò indurrà deformazioni e fessurazioni nell'oggetto rendendo importanti, se non necessarie, fasi di post-lavorazione. Lo schema riassuntivo delle tecnologie di stampa 3D, utilizzate per

## 1. Introduzione

modellare direttamente pezzi composti poi convertiti in manufatti in ceramica (*multi-step AM*) o immediatamente manufatti ceramici (*single-step AM*), è fornito in *Figura 34* [B].

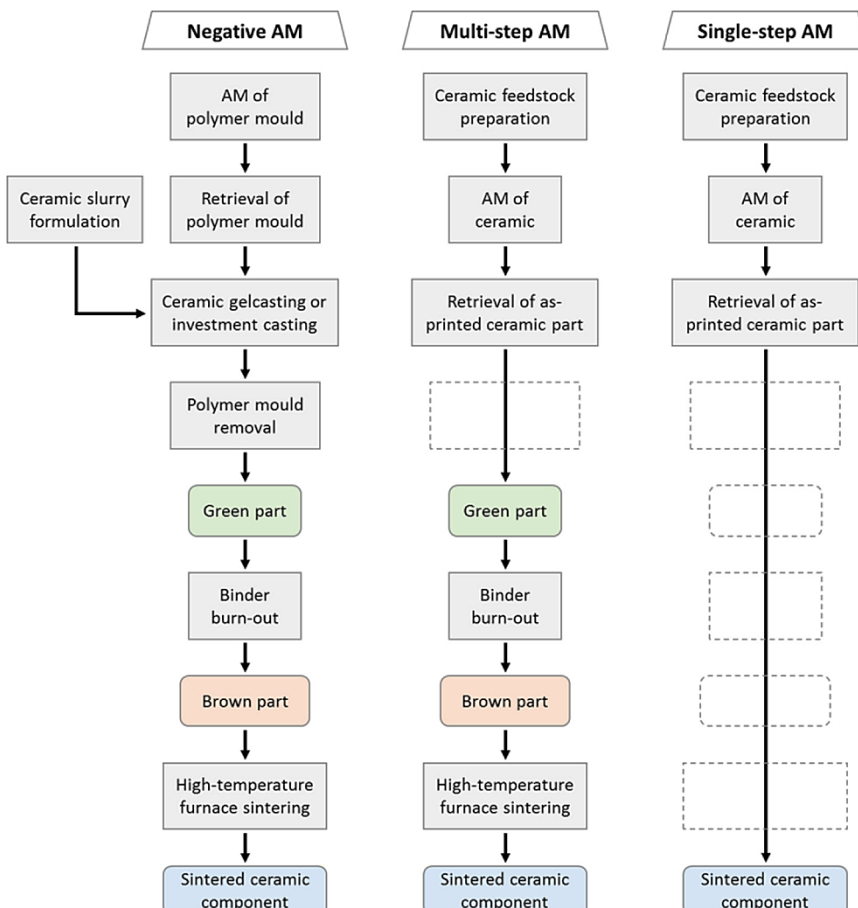
Direct Additive Manufacturing of Advanced Ceramics								
Single-step processes		Multi-step processes						
Bedless	Bed	Bed			Bedless			
Directed Energy Deposition	Powder Bed	Fusion	Binder Jetting	Sheet Lamination	Material Extrusion		Material Jetting	Vat Photopolymerisation
LENS	Powder- dLS	Powder-iLS	Powder-BJ	LOM	Wax-based	Water-based	Solvent-DIP	SL
	Slurry- dLS	Slurry-iLS	Slurry-BJ	CAM-LEM	FDC	RC / DIW	Wax-DIP	DLP / LCM
					MJS	FEF		SPPW
					T3DP	CODE		2PP
					PHASE*	3DGP		

<p><b>LENS:</b> Laser Engineered Net Shaping  <b>dLS/iLS:</b> direct/indirect Laser Sintering  <b>BJ:</b> Binder Jetting  <b>LOM:</b> Laminated Object Manufacturing  <b>CAM-LEM:</b> Computer-Aided Manufacturing of Laminated Engineering Materials  <b>SL:</b> Stereolithography  <b>DLP:</b> Digital Light Projection  <b>LCM:</b> Lithography-based Ceramic Manufacturing  <b>SPPW:</b> Self-Propagating Photopolymer Waveguide  <b>2PP:</b> Two-Photon Photopolymerisation</p>	<p><b>FDC:</b> Fused Deposition of Ceramics  <b>MJS:</b> Multiphase Jet Solidification  <b>T3DP:</b> Thermoplastic 3D Printing  <b>PHASE:</b> Photopolymerisation-Assisted Extrusion - *suggested acronym  <b>RC:</b> Robocasting  <b>DIW:</b> Direct Ink Writing  <b>FEF:</b> Freeze-Form Extrusion Fabrication  <b>CODE:</b> Ceramic On-Demand Extrusion  <b>3DGP:</b> 3D Gel Printing  <b>DIP:</b> Direct Inkjet Printing</p>
--	--

*Figura 34 - Tecnologie di manifattura additiva applicate in letteratura ai materiali ceramici [B]*

In alternativa a questi processi *AM diretti*, vi è un altro percorso di produzione additiva di ceramiche, il quale viene solitamente nominato *AM di ceramica dal negativo* o *AM indiretto*. Esso consiste nello sfruttare tecniche di stampa 3D per creare degli stampi polimerici sacrificali che verranno in seguito impregnati/colati con un impasto ceramico mediante *slip casting* o *gelcasting*. Nel caso dello slip casting si colano delle sospensioni/barbottine ceramiche contenenti un solvente nello stampo AM per ottenere un corpo allo stato verde. Nel caso del gelcasting, invece, si colano sospensioni colloidali stabili cinematicamente (sol) per ottenere strutture ceramiche gelificate (gel). Lo stampo polimerico viene poi rimosso mediante tecniche di dissoluzione o di degradazione termica e, l'oggetto verde, viene consolidato con un opportuno trattamento termico. In *Figura 35* viene mostrato un diagramma di flusso utile per comprendere le fasi di tutti i processi di produzione additiva dei materiali ceramici fino ad adesso illustrati (multi e single-step AM ed indirect AM) [B].



*Figura 35 - Diagramma di flusso in cui viene mostrato il numero di fasi dell'AM ceramica negativa, dell'AM diretta in più fasi e dell'AM diretta in una sola fase, dal materiale grezzo alla parte ceramica sinterizzata [B]*

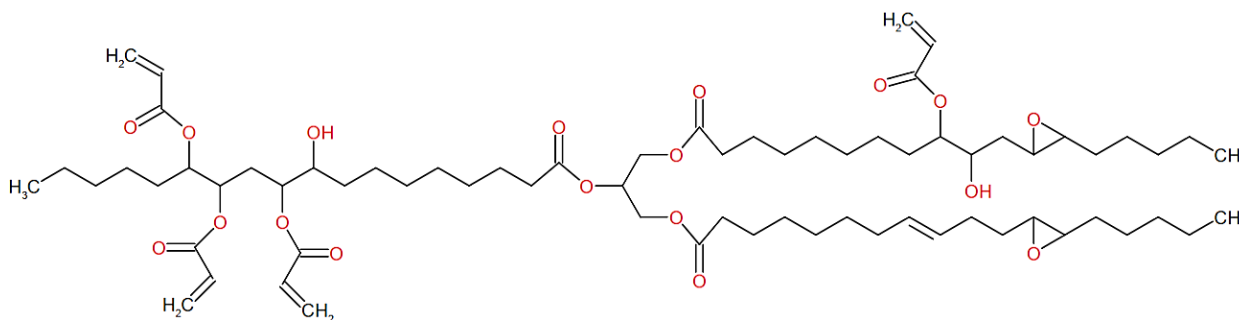


## 2. Materiali, metodi e sezione sperimentale

In questo capitolo vengono approfonditi i materiali e le analisi di caratterizzazione effettuate nell'ambito di questa Tesi. Vengono inoltre scandite le principali fasi sperimentali condotte, arricchendole con alcune considerazioni più teoriche.

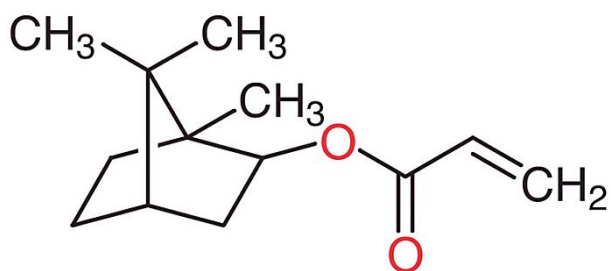
### 2.1. Materiali

La formulazione è stata realizzata utilizzando come oligomero *l'olio di soia epossidato-acrilato* (AESO) con densità di  $1,04 \text{ g/cm}^3$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  acquistato da Sigma-Aldrich. In *Figura 36* viene riportata la sua struttura molecolare.

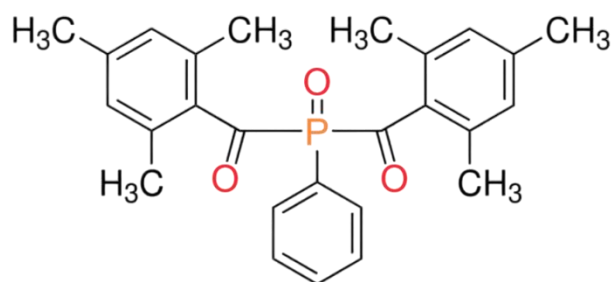


*Figura 36 - Formula di struttura dell'olio di soia epossidato-acrilato (AESO)*

Dal punto di vista dei materiali utilizzati nella VAT photopolymerization, oltre alla capacità di essere fotosensibili, è essenziale anche un'adeguata fluidità. Quest'ultima caratteristica dev'essere sufficientemente bassa affinché la resina possa fluire e rifornire la zona di stampa garantendo, simultaneamente, una migliore diffusione delle molecole che la compongono. Così facendo la resina mostrerà proprietà isotrope, ideali per un processo di stampa ripetibile, senza incorrere nel pericolo di rimanere incollata tra il fondo della vaschetta e la piattaforma in risalita. Dal momento che l'AESO è particolarmente viscoso, ad esso è stato aggiunto il 50 %wt di *isobornil-acrilato* (IBOA) come monomero o diluente reattivo monofunzionale. L'IBOA, con densità di  $0,986 \text{ g/cm}^3$ , è stato anch'esso acquistato da Sigma-Aldrich. Come fotoiniziatore, invece, è stato aggiunto 1 phr di Irgacure 819 (BAPO, anche noto come difenil(2,4,6-trimetilbenzoi) ossido-fosfina, una polvere giallina fornita da BASF. Le strutture molecolari di questi due componenti vengono fornite in *Figura 37* e *38*.



*Figura 37 - Struttura dell'isobornil acrilato (IBOA)*



*Figura 38 - Struttura dell'Irgacure 819 (BAPO), PI radicalico Norrish I che presenta un picco di assorbimento tra 360 e 420 nm [82, 83]*

Alle resine pure così composte, in un secondo momento, si sono introdotte delle ceneri pesanti vetrificate da inceneritore (VBA, *Figura 39*). La composizione di questo materiale riciclato ovviamente non è costante ma un po' varia a seconda dei rifiuti bruciati e dall'inceneritore da cui proviene. Ad ogni modo in *Tabella 1* viene riportata la composizione chimica ricavata dalla professoressa Salvo in una sua precedente ricerca [58] come punto di riferimento.

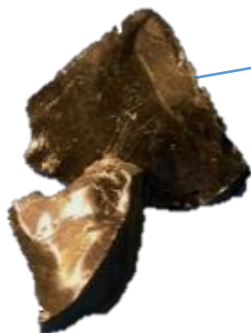


Figura 39 - Aspetto del VBA dopo il trattamento di vetrificazione delle ceneri di RSU

Ossidi	%wt
SiO <sub>2</sub>	51,7
CaO	16,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,9
Na <sub>2</sub> O	6,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8
MgO	4,1
K <sub>2</sub> O	1,6
TiO <sub>2</sub>	0,7
BaO	0,2
ZnO	0,2
MnO	0,1
Altri	A bilancio

Tabella 1 - Composizione chimica (espressa in %wt) delle ceneri pesanti vetrificate (VBA) [58]

Per la pulizia dell'apparato sperimentale si sono usati l'etanolo, l'isopropanolo e, più raramente, l'acetone.

## 2.2. Preparazione delle formulazioni

Come primo step gli oligomeri ed i monomeri dell'olio di soia e dell'isobornil-acrilato in un rapporto del 50 %wt sono stati miscelati con 1 phr di fotoiniziatore Irgacure 819 mettendoli in un bagno ad ultrasuoni per 2 ore mantenuto all'isoterma di 50 °C (Figura 40). Quando, la formulazione così composta è risultata visivamente omogenea e ben solubilizzata, si è provveduto ad aggiungere la polvere di vetro.

Le polveri di vetro, ricavate dalla fusione delle ceneri pesanti prodotte negli inceneritori di rifiuti solidi urbani, sono state precedentemente macinate e setacciate per 1 ora. I processi di macinatura e setacciatura del VBA sono

avvenuti in parallelo; mentre venivano lasciati a macinare circa 40 g di granuli vetrosi altri 40 g (quelli del ciclo antecedente di macinatura) venivano setacciati mediante un setaccio automatico con una maglia da 25 µm. La polvere ceramica, infatti, deve avere una dimensione media delle particelle più piccola dello spessore dello strato stampato, che tipicamente nelle tecniche di VAT photopolymerization varia tra i 25 e i 150 µm. Questo requisito migliora la risoluzione verticale della parte fabbricata. Polveri più fini, poi, sono più facili da disperdere nelle formulazioni. La dispersione del VBA nelle formulazioni polimeriche è stata possibile grazie all'aiuto di un miscelatore orbitale "Thinky are-250" con un programma di mixing a 1000 rpm per 5 min seguito da una fase di defoaming, sempre a 1000 rpm per 1 min (Figura 41). Dal momento che questi slurry ceramici



Figura 40 - La resina pura/grezza ottenuta dopo il bagno ad ultrasuoni



Figura 41 - Le resine ceramiche ottenute dopo la miscelazione nel "Thinky are-250"

manifestano una stabilità cinetica ridotta nell'arco di una mezza giornata tendono a sedimentare, pertanto, prima di ogni caratterizzazione o di qualsiasi fase di stampa 3D, queste formulazioni composite venivano rimescolate con il programma di mixing appena spiegato.

Nel complesso sono state preparate 6 formulazioni, una con la formulazione tal quale e cinque con l'aggiunta del filler ceramico in cui veniva modificato il rapporto in peso tra AESO-IBOA ed il VBA aggiunto. In particolare, la quantità di VBA è stata variata da 30 fino a 70 phr (Parts per Hundred Resin (Rubber)) incrementandola di 10 phr ogni volta. Le formulazioni AESO-IBOA al 50-60-70 phr di VBA sono state stampate UV per realizzare parti ceramiche densificate e, nello specifico, per ottenere dei giroidi e delle strutture a nido d'ape. Le formulazioni AESO-IBOA pura e al 30-40-50 phr di VBA, invece, dato il ridotto carico di fase ceramica dispersa, sono state utilizzate per stampare dei provini DMTA.

Dopo la "fotostampa", ogni oggetto in composito è stato immerso in un bagno ad ultrasuoni contenente isopropanolo per 5 min per poi essere risciacquato in acqua, così da pulirlo da eventuali composti non reagiti. La fase successiva di post-curing è stata condotta in una "Phrozen curing station" con emissione LED centrata a  $\lambda=405$  nm per 5 min (Figura 42).



Figura 42 - La "Phrozen curing station" usata nella fase di post-curing

### 2.3. Tecniche di caratterizzazione

Per caratterizzare il materiale vetroso (VBA) sono state effettuate le seguenti analisi:

#### 2.3.1. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) misura la differenza di calore fornito a pressione costante o la differenza di potenza erogata, rispettivamente  $dQ_p \equiv dH$  e  $dP = dH/dt$ , che si instaura tra un campione ed un riferimento inerte in funzione di un programma termico prestabilito. Si usa per studiare le trasformazioni esotermiche ed endotermiche a cui può andare incontro il campione in funzione della temperatura. L'apparecchio usato in laboratorio è un "Netzsch-Pegasus DSC 404 F3" dotato di una cella forno che permette di variare la temperatura da -150 a 2000 °C (Figura 43).



Figura 43 -La "Netzsch-Pegasus DSC 404 F3" sfruttata per le analisi DSC sulle polveri di VBA

La camera di campionamento può essere spurgata con gas inerti o ossidanti per rimuovere eventuali gas emessi dal campione durante la prova. Nel nostro caso la prova è stata condotta in aria e si è utilizzato dell'Ar come gas carrier. Sulla postazione posteriore dello strumento è collocato il crogiolo di riferimento in Pt da 166,3 mg. Sul crogiolo anteriore, anch'esso in Pt da 166,7 mg, si sono depositati 40,3 mg di VBA. La macchina è stata impostata per seguire una rampa termica di 5 °C/min a partire da 20 °C fino a raggiungere i 1300 °C. All'atto pratico, quello che lo strumento fa, è di registrare in continuo la variazione di flusso termico

tra il campione ed il riferimento mentre si segue la rampa termica, così da mantenere la  $T$  del campione uguale a quella del crogiolo di riferimento vuoto. Nella DSC, pertanto, il sistema di riscaldamento dei due crogioli è individuale (a differenza di una DTA) e ciascun crogiolo è fornito di un sistema di sensori-termocoppie per la misura della sua temperatura. Per un materiale vetroso questa tecnica fornisce diverse informazioni, fra le quali le più importanti sono: la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , la temperatura di inizio devettrificazione  $T_x$ , la temperatura alla quale la velocità di cristallizzazione è massima  $T_p$  e la temperatura di fusione  $T_f$  [S, V].

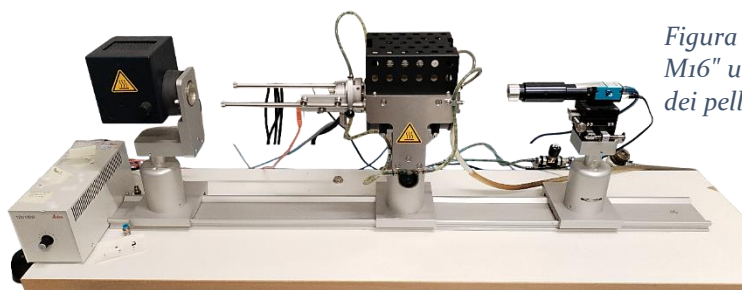
### 2.3.2. Microscopia riscaldante (HSM)

La microscopia riscaldante (HSM) combina la microscopia ottica e l'analisi termica per monitorare continuamente la variazione di forma che un compatto di polvere assume al variare della temperatura. Conseguentemente i parametri dimensionali del pellet sono automaticamente misurati durante il test per individuare i punti caratteristici del comportamento termomeccanico del materiale. Questi punti caratteristici sono principalmente 6, e corrispondono ad una precisa viscosità  $\eta$  assunta dal compatto ad una certa  $T$ , e sono stati determinati con metodi teorici (modello di Frenkel e modello di Mackenzie-Shuttleworth) e verifiche empiriche nei lavori di M. J. Pascual e co. e di H. Scholze [59 e 60]. In *Tabella 2* i 6 valori tipici di  $\eta$  adottati sono il frutto di una media sui valori ricavati dai lavori di questi ricercatori e di quelli forniti dal professor Smeacetto a lezione.

Temperatura $T$ [°C]	Viscosità $\eta$ [P]	Log(Viscosità $\eta$ )
$T_{fs}$	3,16228E+09	9,5
$T_{ms}$	1,00000E+08	8
$T_d$	3,16228E+06	6,5
$T_s$	2,51189E+05	5,4
$T_{hs}$	3,16228E+04	4,5
$T_f$	1,58489E+03	3,2

*Tabella 2 - Le 6 T associate alle  $\eta$  caratteristiche*

Nello specifico le temperature associate a cui si verificano sono nominate:  $T_{fs} \equiv T$  in cui incomincia la sinterizzazione,  $T_{ms} \equiv T$  in cui si ha il massimo ritiro,  $T_d \equiv T$  di rammollimento,  $T_s \equiv T$  di sfera,  $T_{hs} \equiv T$  di mezza sfera e  $T_f \equiv T$  di flowing. Ovviamente, il microscopio riscaldante per poter riconoscere questi sei punti caratteristici di viscosità, associa a ciascuno di essi una corrispettiva forma profilo normata assunta dal pellet crudo di VBA ad una temperatura specifica, funzione del sistema vetroso studiato. L'HSM adottato per le misure è del tipo "EM301-M16" della Hesse Instruments ed è dotato di una camera forno capace di arrivare fino a 1600 °C (*Figura 44*). La microscopia riscaldante



*Figura 44 - Il microscopio riscaldante "EM301-M16" usato in laboratorio per indagare il profilo dei pellet di VBA*

condotta in laboratorio ha seguito una rampa termica di 60 °C/min fino a 300 °C e poi di 5 °C/min fino a 1500 °C, utilizzando come substrato un dischetto di allumina supportante il pellet di VBA appositamente preparato per quest'analisi poco prima. All'inizio si è impostata una rampa termica

più intensa per portare il campione in temperatura rapidamente in una regione dove è stabile termicamente. La seconda rampa termica più moderata, invece, è sfruttata per focalizzare l'attenzione sul comportamento del compatto a T più elevate. Come si può notare, sia in questa prova che nella DSC, il VBA allo stato crudo è stato sottoposto alla stessa rampa termica (5 °C/min, nella regione in cui è instabile termicamente) così da comparare ed incrociare i risultati forniti in parallelo da entrambe queste tecniche di caratterizzazione [V].

### 2.3.3. Microscopia elettronica ad emissione di campo (FESEM)

Il microscopio a scansione elettronica (SEM) è un microscopio elettronico, nel quale si sfrutta l'interazione di un fascio focalizzato di elettroni con gli atomi del campione per produrre immagini ad alta risoluzione della superficie di quest'ultimo. Nello specifico, quando un fascio di elettroni scansiona la superficie della materia da analizzare quest'ultima, come risposta, riemette determinate particelle. Nel SEM, fra tutte le tipologie di segnali emessi dal campione, si raccolgono e poi si analizzano le informazioni contenute negli *elettroni retrodiffusi* (BSE), negli *elettroni secondari* (SE) e nei *raggi X*. Nella realtà, quest'interazione non è un'interazione propriamente superficiale, ma proviene da una certa profondità nel campione che definisce un volume a forma di "pera", detto *volume di interazione o di accitazione primaria*, in cui gli e<sup>-</sup> incidenti producono interazioni dirette con la materia. Entro questo volume si generano le risposte che conosciamo e circa il 90 % degli eventi di interazione avviene qui dentro (regione contornata in rosso in *Figura 45*).

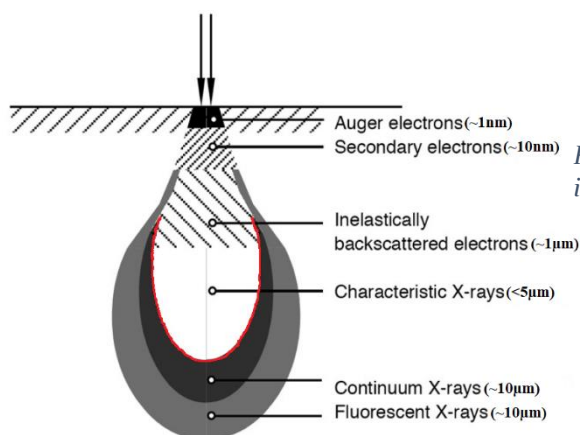


Figura 45 - La "pera" generata dall'interazione e<sup>-</sup> primari con il materiale del campione

Rispetto al SEM tradizionale in un FESEM è stata modificata la sorgente degli e<sup>-</sup>, cioè il cannone elettronico, che invece di funzionare per *effetto termoionico* funziona per effetto dell'*emissione di campo*. Quest'accorgimento ha consentito la generazione di una distribuzione energetica degli elettroni più stretta, così da permettere la focalizzazione di molti più e<sup>-</sup> in regioni specifiche ed in questo modo ottenere immagini più dettagliate. Nei FESEM, in aggiunta, è stato introdotto il detector In-lens al posto del tradizionale detector Everhart-Thornley capace di raccogliere un segnale più forte proveniente dagli SE ed anche qualche BSE. Questo contribuisce ad ottenere immagini topografiche più dettagliate e con l'aggiunta di qualche informazione composizionale.

Nel caso di questa ricerca si è usato un FESEM "Zeiss Supra 40" (*Figura 46*) per l'osservazione per mezzo degli SE delle polveri di VBA macinate e setacciate.

Gli elettroni secondari, per via della loro natura, forniscono immagini in tonalità di grigio *morfologiche-topografiche* poiché quelli provenienti da una valle saranno numericamente



Figura 46 - Il microscopio elettronico "Zeiss Supra 40" adottato per acquisire le micrografie SE delle polveri di VBA

inferiori a quelli provenienti da un picco (avranno una maggiore probabilità di essere assorbiti, dovendo correre più strada nel materiale). Pertanto si vedono le creste chiare e le valli scure. Prima dell'osservazione le polveri sono state metallizzate dal momento che il VBA non è un materiale elettricamente conduttivo; diversamente si sarebbe ottenuto un accumulo di carica superficiale. Dalle immagini acquisite è stato possibile farsi un'idea della forma e della distribuzione dimensionale delle particelle [W].

#### 2.3.4. Dilatometria

La dilatometria con asta di spinta è una tecnica usata per valutare le variazioni dimensionali (espansioni o ritiri) di un campione sotto un carico trascurabile quando viene sottoposto ad un programma termico controllato. Nel nostro caso le misure fatte col dilatometro seguono una rampa termica di 5 °C/min impostata per cominciare da 20 °C ed arrivare fino a 1200 °C. Il dilatometro usato in laboratorio, un "Netzsch DIL 402 PC", possiede un forno che consente di arrivare fino a 1600 °C ed una precisione dell'ordine del grado centigrado (Figura 47).

La prova è stata condotta su di un pellet sinter-cristallizzato di 5,25 mm di altezza. Il pellet allo stato verde è stato ottenuto, applicando per alcuni secondi una pressione di 100 bar con una pressa idraulica sulle polveri di vetro macinate e setacciate contenute in una forma. Il pellet densificato (o vetroceramico), poi, è stato ricavato sottoponendo il pellet verde (o crudo) ad un opportuno



Figura 47 - Il dilatometro "Netzsch DIL 402 PC" utilizzato sui pellet sinter-cristallizzati di VBA

trattamento termico in un forno "Carbolite CWF 1300", lo stesso che verrà adottato per sinterizzare i manufatti composti da AM. Il programma di sinter-cristallizzazione adottato è composto da una rampa di riscaldamento di 5 °C/min, seguita da una permanenza a 950 °C per 1 ora e da una rampa di raffreddamento di 3 °C/min fino a  $T_{amb}$ . Tale programma è stato definito valutando in risultati forniti dalle prove DSC e HSM condotte sulle polveri di vetro setacciate. Per un materiale vetroso questa tecnica consente di determinare il coefficiente di dilatazione termica lineare  $\alpha$ , la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  e la temperatura di rammollimento dilatometrico  $T_s$  [V].

Per quanto concerne le resine grezze/ceramiche e gli oggetti da esse stampati, sono stati caratterizzati attraverso le seguenti analisi:

#### 2.3.5. Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tipologia di analisi nella quale si effettua la registrazione in continuo della variazione di massa (perdita di peso percentuale) di un componente mentre viene sottoposto ad un programma termico in un ambiente controllato. L'atmosfera della cella, in particolare, si può imporre inerte, ossidante o addirittura reattiva. Per evidenziare eventuali perdite di massa, spesso, assieme alla curva TGA viene plottata la derivata della curva stessa, cioè la DTGA.

La DTGA rappresenta la velocità della variazione di massa rispetto al tempo o alla temperatura ( $dm/dT$ ), quindi la velocità di degradazione del polimero ad una data temperatura.

L'analisi è stata eseguita sulla sola resina pura reticolata per indagarne la degradazione termica sia all'aria che in argon, così da sottolineare eventuali differenze nel processo degradativo. La macchina adottata per l'analisi termogravimetrica è un "Mettler Toledo TGA 851e" (Figura 48) e sia la prova in aria che quella in argon sono state condotte con una rampa termica di 5 °C/min a partire da 25 fino a 800 °C.

Da una curva TGA si hanno almeno tre informazioni fondamentali:

- $T_0$  che coincide con la temperatura alla quale il campione comincia effettivamente a perdere peso. A seconda della stabilità nel primo tratto della curva del polimero la  $T_0$  viene posta tra il 2 %wt (per i polimeri più stabili) ed il 5 %wt (per i polimeri meno stabili). Un polimero è più instabile quando evapora molta acqua fisisorbita o molti residui monomerici/additivi.
- $T_{max}$  che coincide con la temperatura alla quale si verifica la massima velocità di degradazione del polimero. È facilmente individuabile osservando la DTGA poiché, corrispondendo al flesso della curva TGA, sarà il massimo assoluto nella curva DTGA.
- Il residuo lasciato a fine prova.

Le informazioni provenienti dalla TGA sono state utili per determinare quale trattamento di debinding è necessario attuare col forno sui manufatti allo stato crudo [R, S].

### 2.3.6. Fotocalorimetria a scansione differenziale (Foto-DSC)

La fotocalorimetria a scansione differenziale (Foto-DSC) è un adattamento della DSC tradizionale e serve a studiare il cambiamento di fase indotto dalla fotoreticolazione in resine contenenti oligomeri sensibili alla radiazione UV-VIS. L'analisi Foto-DSC è stata eseguita con lo strumento "Mettler Toledo DSC-1" con annessa lampada a mercurio-xenon di tipo "Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588" impostata su di un'intensità del 10% ( $\approx 40 \text{ mW/cm}^2$ ) e con una sorgente luminosa centrata a  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (Figura 49).

Per ciascuna formulazione sono state eseguite tre misurazioni, adottando un programma a  $T_{amb} = 25 \text{ °C}$  di due step ripetuto, ciascuno dei quali caratterizzato da 2 minuti in cui i campioni non venivano irraggiati e da 3 minuti di lampada accesa. Il secondo step è stato realizzato per ottenere la linea di base (baseline) e per completare il processo di reticolazione (nel caso in cui 3 minuti non fossero sufficienti per raggiungere la conversione completa degli oligomeri, cosa che di fatto invece avviene). Durante l'analisi dei dati, la



Figura 48 - Il "Mettler Toledo TGA 851e" è la macchina utilizzata per l'analisi termogravimetrica della resina grezza



Figura 49 - Il "Mettler Toledo DSC-1" assieme alla lampada "Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588" (a Dx) usati per l'analisi di fotocalorimetria sulle resine

seconda curva è stata sottratta alla prima al fine di ottenere un'unica curva relazionata soltanto con il fotoindurimento del campione. Per questioni pratiche, poi, nella realizzazione dei termogrammi sono asportate le fasi in cui la lampada era spenta, così da far coincidere  $t = 0$  s con l'inizio dell'irraggiamento ed evidenziando solamente la parte utile della prova. Il ciclo impostato, poi, era condotto sotto un flusso di  $N_2$  di 40 ml/min.

Per una resina fotoindurente questa tecnica fornisce diverse informazioni, fra le quali le più importanti sono:

- L'integrale del picco ( $I_{\text{peak}}$  [J/g]), cioè il calore massico latente della fotoreticolazione.
- L'altezza del picco esotermico di fotoreticolazione ( $h_{\text{peak}}$  [W/g]), proporzionale alla velocità/intensità della reticolazione.
- Il tempo al picco ( $t_{\text{peak}}$  [s]), cioè il tempo impiegato per raggiungere  $h_{\text{peak}}$ .

Dal momento che per ogni resina si sono fatte tre misure per ognuno di questi valori se ne riporterà la media e la deviazione standard, mentre come grafico sarà mostrato quello più significativo fra le tre prove (quest'approccio nel trattamento dei risultati sarà comune anche ad altre analisi ripetute). Prima delle analisi lo strumento è stato calibrato su di un riferimento composto da un crogiolo in In da 6,6921 mg. Per ciascuna prova sono stati inseriti da 7 a 15 mg di resina liquida all'interno di un crogiolo in alluminio [E, O].

### 2.3.7. Reologia e fotoreologia

La reologia è la scienza che studia il flusso/lo scorrimento e la deformazione dei materiali sotto l'azione di forze esterne. Quest'ultima è stata effettuata per prevedere il comportamento viscoso delle formulazioni affinché fossero idonee per il processo di stampa 3D. La fotoreologia, invece, è utile per indagare la cinetica del processo di polimerizzazione UV. Per entrambe le analisi è stata utilizzato un reometro compatto modulare "Anton Paar MCR 302" nella configurazione con piatti piani paralleli dal diametro di 25 mm (Figura 50). Nel caso delle misure fotoreologiche, però, la piastra inferiore veniva sostituita con una piastra di vetro parzialmente trasparente agli UV e la distanza tra i due piatti veniva ridotta da 1 mm a 0,3 mm, per permettere alla luce UV di attraversare tutto il campione così da ottenere una reticolazione uniforme lungo tutto il suo spessore.

La lampada connessa al reometro durante la caratterizzazione fotoreologica era una lampada a mercurio-xenon di tipo "Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588" impostata su di un'intensità del 100% ( $\approx 400$  mW/cm<sup>2</sup>) e con una sorgente luminosa centrata a  $\lambda = 365$  nm. In realtà, con l'uso di un radiometro, si è misurato che l'intensità effettiva fornita dalla lampada alla resina era di circa 18,7 mW/cm<sup>2</sup> a causa di possibili dispersioni luminose durante il tragitto per arrivare a raccordarsi sotto alla piastra inferiore ed un certo assorbimento da parte del vetro durante la trasmissione. Anche in questo caso, per studiare correttamente ogni formulazione, si sono fatte tre prove per ciascuna di esse. Nelle prove di reologia, i valori di viscosità sono stati registrati in un intervallo del gradiente di velocità (più conosciuto come shear rate) compreso tra 0,01 e 1000 s<sup>-1</sup>. Nei fatti, però, nei grafici



Figura 50 - Il reometro "Anton Paar MCR 302" già montato per le prove fotoreologiche (a Dx si vede la lampada Hamamatsu LC8)



compaiono valori di shear rate a partire da  $0,1 \text{ s}^{-1}$  poiché, per rotazioni più delicate, lo strumento non è in grado di misurare la viscosità di sistemi così fluidi.

Nelle prove di fotoreologia, invece, si è impostato un programma di 3 minuti con uno shear rate costante a 1 Hz. Nel primo minuto la lampada era tenuta spenta e ci si focalizzava sul monitorare le proprietà della resina, mentre dopo 60 s la lampada veniva accesa e per i 2 minuti restanti si registrava come tali proprietà si modificassero col procedere dell'indurimento. Durante questa tipologia di analisi vengono misurati i moduli  $G'$  e  $G''$  in funzione del tempo.  $G'$  è il *modulo conservativo* (o *storage modulus*) e descrive la componente elastica del materiale polimerico durante la deformazione. Esso è legato all'energia immagazzinata e pronta per essere rilasciata ed in qualche modo è proporzionale al modulo di elasticità tangenziale.  $G''$ , d'altra parte, è il *modulo dissipativo* (o *loss modulus*) e descrive la componente viscosa del materiale polimerico. Esso è connesso all'energia dissipata durante lo scorrimento viscoso.

Il rapporto tra il modulo dissipativo ed il modulo conservativo è uguale al *fattore di perdita* (o *loss factor* - Eq.9):

$$\tan\delta = G''/G' \quad (9)$$

Questo fattore ci dice quanto sia forte il carattere elastico rispetto a quello viscoso nei materiali che comunemente mostrano un comportamento a metà strada tra i modelli di solido elastico ideale e liquido viscoso ideale, cioè viscoelastico. Quando  $\tan\delta < 1$  il modulo  $G'$  è maggiore di  $G''$  indicando la formazione di un polimero altamente reticolato. Invece quando  $\tan\delta > 1$  allora è il modulo  $G''$  ad essere maggiore di  $G'$  indicando la formazione di un polimero blandamente reticolato e perciò più "gommoso" [E, H, I, X].

### 2.3.8. Analisi termica dinamo-meccanica (DMTA)

Nell'analisi dinamo-meccanica (DMA) viene analizzato il comportamento viscoelastico di un materiale solido (dallo stato rigido-vetroso allo stato duttile-gommoso). Nello specifico, nelle DMA, si applica uno sforzo o una deformazione sinusoidale con una certa frequenza e si misura la risposta dinamo-meccanica del materiale, cioè la conseguente deformazione o sforzo rispettivamente.

Un materiale idealmente elastico, infatti, converte il lavoro meccanico in energia potenziale, poi restituita una volta rimossa la sollecitazione. Un materiale idealmente viscoso, d'altro canto, non immagazzina il lavoro meccanico ma lo dissipa attraverso i moti molecolari sotto forma di calore. Una volta rimossa la sollecitazione, pertanto, non può restituire l'energia che gli è stata precedentemente fornita. Da ciò ne consegue che la risposta del materiale è sempre sinusoidale e di identica frequenza ma, in un solido elastico ideale, la reazione è immediata e le curve associate allo sforzo ed alla deformazione non mostrano alcuno sfasamento (si dice che la reazione è sempre in fase dal momento che segue la legge di Hooke). In un liquido viscoso ideale, invece, la reazione è in ritardo e le curve associate allo sforzo ed alla deformazione mostrano uno sfasamento di  $90^\circ$  (si dice che la reazione è sempre in discordanza di fase dal momento che seguono la legge di Newton per le forze viscoso).

Come suggerisce il termine viscoelasticità, il comportamento dei materiali viscoelastici è intermedio a questi due teorici. In essi, la risposta, è sinusoidale e di identica frequenza ma presenta uno sfasamento pari all'*angolo di fase*  $\delta$  tra lo sforzo e la deformazione. L'angolo di fase  $\delta$  pertanto è compreso tra  $0^\circ$  (comportamento elastico) e  $90^\circ$  (comportamento viscoso). Complessivamente, questa caratterizzazione, permette lo studio ed il disaccoppiamento dei contributi elastico e viscoso tipici di un materiale viscoelastico. Dal momento che si applicano sollecitazioni sinusoidali il comportamento viscoelastico del solido è studiato in funzione della frequenza e quindi del tempo. L'analisi DMA viene utilizzata per indagare vari tipi di materiali polimerici e compositi utilizzando diverse modalità di applicazione dello sforzo/deformazione. Le tipologie di sollecitazione applicabili dipendono dall'afferraggio adottato e si possono avere modalità in tensione, compressione, flessione

a doppio sbalzo, flessione a 3 punti e taglio. Nella DMA è poi possibile impostare parametri ambientali come la temperatura mediante un opportuno programma termico (DMTA), così da studiare il comportamento del solido sia in funzione del  $t$  che della  $T$ . Quello che restituisce una prova DMTA sono i moduli  $E'$  ed  $E''$  in funzione della  $T$  e del  $t$ .  $E'$  è il *modulo conservativo*,  $E''$  è il *modulo dissipativo* e  $\tan\delta$  è il *fattore di perdita* (o di smorzamento) pari al rapporto tra  $E''$  ed  $E'$ .  $E'$  ed  $E''$  rappresentano fisicamente gli equivalenti DMTA dei moduli  $G'$  e  $G''$  misurati nell'analisi fotoreologica quindi, per essi, valgono le stesse considerazioni già esposte nel *par. 2.3.6*. Ovviamente, però, se la DMTA è condotta in modalità trazione  $E'$  è proporzionale al modulo di Young e non a quello di elasticità tangenziale. Le misurazioni DMA con rampa termica consentono anche di determinare la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  del polimero. Essa, per convenzione, coincide con il picco della curva di  $\tan\delta$  rispetto alla  $T$  [S, 61, 62].

In questo lavoro la prova è stata condotta con lo strumento "Triton Technology Tritec 2000" in modalità trazione (*Figura 51*) su provini rettangolari delle dimensioni teoriche di 19x7,5x1 mm precedentemente stampati UV. Per ogni formulazione, da quella pura a quella con 50 phr di VBA, si è testato un campione fotoindurito per poter confrontare come si modificassero le proprietà dei manufatti compositi all'aumentare del contenuto di VBA aggiunto. Le misurazioni sono state effettuate applicando una sollecitazione uniassiale con una frequenza pari ad 1 Hz. I campioni sono stati riscaldati con una velocità di 3 °C/min a partire da una temperatura iniziale di circa -45 °C, ottenuta raffreddando la camera di misura con un annesso impianto ad azoto liquido ( $T_f \approx -195.8$  °C). La prova è stata interrotta manualmente intorno ai 150 °C, in modo da assicurarsi che terminasse al raggiungimento del plateau gommoso nonostante la macchina potesse continuare la prova fino a 200 °C.

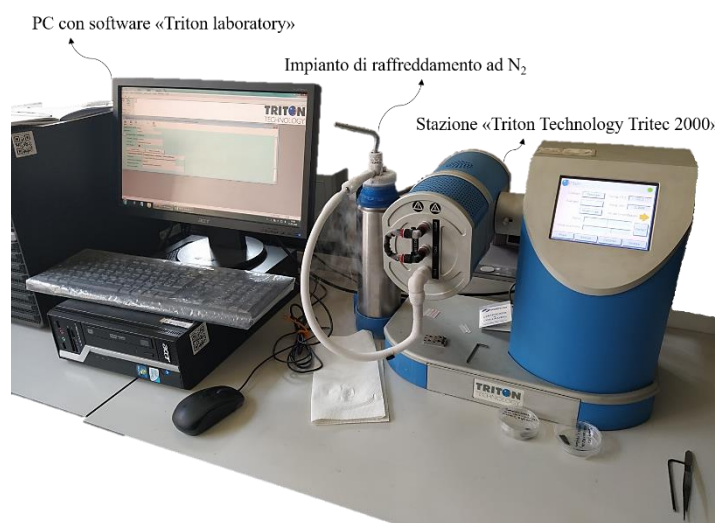


Figura 51 - L'apparato sperimentale utilizzato per le prove dinamico-meccaniche in temperatura (DMTA)

## 2.4. Processo di stampa fotoindotta e di sinter-cristallizzazione

Come accennato in alcuni paragrafi precedenti (*par. 1., 2.2., 2.3.6. e 2.3.8.*), soltanto dopo aver verificato l'idoneità per il processo di stampa, le formulazioni AESO-IBOA pura e al 30-40-50 phr di VBA sono state utilizzate per stampare provini DMTA, mentre le formulazioni di AESO-IBOA con un contenuto superiore di filler ceramico (50-60-70 phr) sono state sfruttate per stampare geometrie più complesse. Queste ultime, successivamente, sarebbero state trasformate in un manufatto interamente ceramico.

Per realizzare questi oggetti stampati si è utilizzata la tecnologia della VAT photopolymerization declinata nella sua versione masked stereolithography (MSLA) anche conosciuta come stampa LCD, in assetto bottom-up. In particolare, per produrre i provini in matrice termoidurente per la DMTA, si è ricorso all'uso della stampante "Phrozen Sonic Mighty 4K" dotata di una sorgente luminosa LED da  $\lambda = 405$  nm (luce violetta). La piattaforma di crescita possiede una superficie fruibile per la stampa delle dimensioni di 20x12,5 cm e di un carrello che consente di sollevarla fino a 22 cm rispetto alla

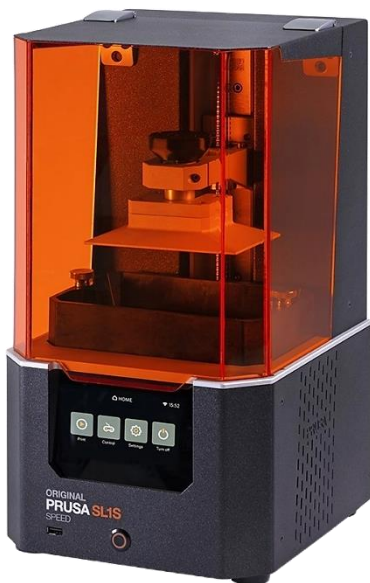
## 2. Materiali, metodi e sezione sperimentale

finestra di stampa. Essa consente di variare lo spessore dello strato di costruzione da 10 a 300  $\mu\text{m}$  per una massima velocità di stampa di 80 mm/h (*Figura 52*).



*Figura 52 - La stampante "Phrozen Sonic Mighty 4K" con cui si sono stampati i provini DMTA*

I giroidi e le strutture a nido d'ape, invece, sono stati realizzati con la stampante "Prusa SL1S Speed" dotata anch'essa di una sorgente LED da  $\lambda = 405 \text{ nm}$ . In questo caso la piattaforma di stampa espone una superficie di 12,7x8 cm ed è possibile sollevarla fino a 15 cm dal fondo della vaschetta. Essa consente di variare lo spessore dello strato di costruzione da 25 a 100  $\mu\text{m}$  per una velocità massima di stampa di 50 mm/h (*Figura 53*).



*Figura 53 - La stampante "Prusa SL1S Speed" con cui si sono stampati i giroidi e gli honeycomb*

Alcuni parametri di stampa (i parametri tecnici) possono essere variati grazie al software a cui è connessa la stampante, fra questi ci sono: la potenza della sorgente luminosa, il tempo di esposizione per layer, lo spessore dello strato ed il profilo di movimentazione della piattaforma. Quasi tutti questi parametri sono stati modificati a seconda dell'oggetto stampato e della formulazione usata in quel momento (*par. 1.3.1.*).

Le tecnologie di stampa fotoindotta sono una delle tecnologie AM più utilizzate per stampare oggetti compositi polimero-ceramico a partire da slurry ceramici. Il primo motivo è per il loro livello di prontezza industriale. La polimerizzazione attivata dalla luce è infatti facilmente adattabile alla stampa di resine ceramiche ed è di gran lunga il processo più consolidato sul mercato dell'AM per

cercare di produrre componenti ceramici avanzati monolitici. Già nel 1994 Griffith e co. proposero la prima sospensione acquosa fotoindurente per costruire parti tridimensionali in ceramica sfruttando quella tecnica che poi avrebbe preso il nome di *stereolitografia ceramica* (CSLA) [63]. In secondo luogo, la CSLA è la tecnica più attraente in termini di precisione geometrica e risoluzione dimensionale, permettendo la realizzazione di componenti compositi o ceramici con un'eccellente finitura superficiale. Nonostante ciò presenta alcuni limiti, primo fra tutti l'elevato ritiro, che può portare alla deformazione del pezzo e il rilascio di specie gassose che possono portare alla formazione di microporosità durante la fase di allontanamento della matrice polimerica reticolata. Di conseguenza, l'ottenimento di oggetti massivi senza eccessive deformazioni e porosità è ancora una sfida aperta. Un secondo inconveniente riguarda le limitate tipologie di materiali ceramici che possono essere prodotti utilizzando la fotopolimerizzazione di slurry ceramici. Infatti, come si è spiegato nel *paragrafo 1.3.1.*, tutte le "ceramiche nere" risultano difficilmente modellabili [A, B, P]. Una soluzione parziale a questo problema potrebbe derivare dall'utilizzo di formulazioni contenenti polimeri preceramici fotoinduribili. Dalla pirolisi in atmosfere inerti a  $T > 800$  °C di questi polimeri, si possono ricavare tutta una serie di materiali ceramici avanzati, difficilmente riproducibili con il percorso più convenzionale di lavorazione delle polveri. Ciò ha il vantaggio di evitare problemi di diffusione della radiazione, tuttavia la pirolisi è caratterizzata dal rilascio di notevoli quantità di specie gassose volatili ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  ecc...). Questo spesso si traduce in un'elevata perdita di massa e in un significativo ritiro dimensionale dei manufatti con conseguente formazione di porosità e di deformazioni [B].

Come viene mostrato in *Figura 54* il *processo di fotoreticolazione delle resine ceramiche* è un *processo AM multi-step* (*par. 1.4.*) che, nello specifico, richiede 4 fasi per portare a compimento l'oggetto ceramico densificato. Queste 4 fasi di trattamento sono:

- 1) Preparazione di un'adeguata resina ceramica fotoinduribile.

La resina deve avere un corretto comportamento reologico per poter essere stampata e deve avere delle proprietà fotosensibili ben soppesate. Per quel che riguarda il comportamento reologico è generalmente accettato che per tecnologie di VAT photopolymerization i valori di viscosità  $\eta$  dovrebbero essere compresi tra 0,2 e 10 Pa\*s per shear rate forniti da questi strumenti generalmente compresi tra 5 e 20  $s^{-1}$ . Fra le proprietà fotosensibili si ricordano una buona reattività del sistema oligomerico e ridotti fenomeni di scattering/assorbimento da parte dei filler ceramici [E, G].

- 2) Costruzione strato dopo strato per irradiazione del manufatto (stampa UV).

Durante la fotoreticolazione dello slurry ceramico, i monomeri e gli oligomeri agiscono come dei leganti e originano una matrice che incorpora le particelle ceramiche conferendo coesione e resistenza al pezzo nello stato di *verde* o di *crudo*. In generale, il corpo verde composito dovrebbe essere più rigido e resistente rispetto alla corrispettiva parte solo polimerica ed è per questo che negli ultimi anni alcuni studi hanno riportato l'introduzione di filler nelle resine grezze. In tutto ciò può essere prevista una fase di post-curing (*par 1.2.*).

- 3) Debinding (o deceratura).

Il processo di debinding ha la funzione di rimuovere la matrice polimerica dal corpo verde e ciò viene attuato sottoponendo il composito ad opportuni trattamenti termici capaci di degradare il polimero termoindurente. Solitamente si tratta di un trattamento termico che procede con velocità di riscaldamento lente fino a 500-700 °C. In questo modo si evitano un tasso di ritiro troppo intenso e la rapida formazione di gas, così da fornirgli il tempo di diffondere dal componente per essere rilasciato all'esterno. L'atmosfera del processo può influenzare le proprietà dell'oggetto finale. Al termine di quest'operazione si ha un

componente ceramico con scarse proprietà meccaniche, elevata porosità e bassa densità chiamato nel settore *corpo marrone*.

4) Sintering (sinterizzazione).

Il processo di sinterizzazione ha lo scopo di consolidare e densificare il corpo marrone eliminando la maggior parte della porosità interna. A differenza del debinding, durante il trattamento di sinterizzazione non si verifica la decomposizione della fase organica, di conseguenza non si hanno i problemi relativi all'evacuazione dei fumi dal cuore dell'oggetto e la rampa termica adottata può essere più spinta. Per filler ceramici a partire dalla  $T_{fs}$  incominciano a formarsi i primi colli di sinterizzazione per *diffusione allo stato solido* ma solo per  $T \geq T_{ms}$  il sistema raggiunge il massimo grado di densificazione. Nel caso dei filler vetrosi, invece, solamente per  $T > T_g$  la densificazione progredisce in modo più vistoso, cioè, alla sinterizzazione per diffusione allo stato solido innescata a partire da  $T_{fs}$  subentra il meccanismo più efficace di sinterizzazione mediante *flusso viscoso*. In generale, all'aumentare della della  $T_{sint}$ , la porosità diminuisce ma lentamente cresce anche la dimensione media dei grani.

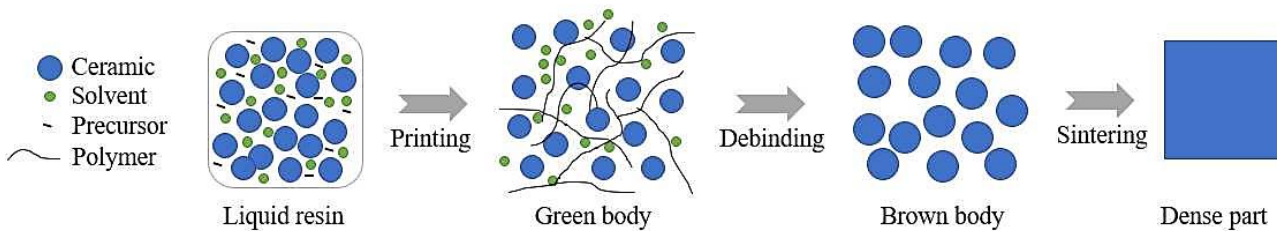


Figura 54 - Illustrazione in cui vengono mostrate le fasi necessarie per produrre componenti ceramici densi [P]

Sia la fase di deceratura che di sinterizzazione rientrano nel *post-processing (post-elaborazione)* del pezzo stampato. Come si può capire, sono la parte più critica della fotoreticolazione ceramica, a causa del ritiro volumetrico che originano e quindi delle possibili deformazioni che possono indurre nell'oggetto finito. Affinché il post-processing e, conseguentemente, la rampa termica risultino ben ottimizzati le informazioni provenienti dalle prove HSM e DSC per il VBA e dalla TGA per la matrice polimerica sono fondamentali.

Nel nostro caso, per effettuare la post-elaborazione dell'oggetto stampato crudo, si utilizza un forno "Carbolite CWF 1300" in cui è possibile impostare rampe termiche piuttosto complesse fino alla temperatura di 1300 °C (Figura 55).



Figura 55 - Il forno "Carbolite CWF 1300" sfruttato per il post-trattamento dei corpi verdi precedentemente stampati

In generale, per quanto riguarda la fotoreticolazione ceramica, bisogna raggiungere un compromesso sul quantitativo di polvere ceramica da introdurre.

Nel consolidamento del componente ceramico l'obiettivo è raggiungere un'elevata densità del verde, di conseguenza è desiderato un contenuto di filler il più elevato possibile. Corpi verdi con un basso carico di ceramico, infatti, soffrono di delaminazione, eccessiva porosità e ritiro. Dal lato opposto, le resine ceramiche dovrebbero essere poco viscosi così da ridurre il tempo di lavorazione, consentendo di produrre parti con geometrie complesse. Affinché questa condizione venga rispettata, il carico di filler non può essere troppo elevato, poiché è noto rendere la formulazione più viscosa e meno fotoreattiva. Un ruolo importante in questo senso è giocato dall'introduzione di opportune quantità di agenti diluenti e disperdenti. I primi giocano un ruolo fondamentale nel mantenere bassa la viscosità della formulazione, anche in presenza di elevati quantitativi fase solida; mentre i secondi sono importanti nell'incrementare la stabilità cinetica degli slurry ceramici, ritardandone il tempo di sedimentazione. Infine, l'uso di una distribuzione dimensionale più ampia di particelle più fini consente, rispettivamente, di migliorare la densità di impaccamento e di raggiungere densità di sinterizzazione maggiori. Anche in questo caso, però, non si può esagerare poiché si avrebbero delle ripercussioni negative sulle proprietà fotosensibili della resina (*par. 1.3.1.*) [A, B, P].

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

In questo capitolo vengono riportati e discussi i risultati forniti delle analisi fino ad ora descritte. Esse sono suddivise in base alla componente su cui si focalizzano: VBA, resine grezze/ceramiche e manufatti compositi stampati/ceramiche sinter-cristallizzati. Tutti i risultati riportati nei successivi paragrafi (grafici, tabelle, ecc...) sono stati rielaborati servendosi di tre software: *Excel*, *Origin* e *ImageJ*.

#### 3.1. Analisi condotte sulle ceneri pesanti vetrificate (VBA)

Le analisi condotte sul VBA sono state effettuate per prevederne il comportamento in fase di sinter-cristallizzazione, così da definire quale rampa termica sia la più adeguata per trattare i corpi marroni. Si è anche studiata la forma e la distribuzione dimensionale delle polveri ottenute a seguito del processo di macinatura-setacciatura.

##### 3.1.1. Calorimetria a scansione differenziale (DSC) e microscopia riscaldante (HSM)

Per una questione pratica si preferisce discutere simultaneamente gli esiti di queste prove, dal momento che forniscono informazioni complementari. Sia l'analisi DSC che l'analisi HSM sono state eseguite con una rampa termica di 5 °C/min nella regione utile di instabilità termica del VBA che si vuole indagare. Pertanto, in *Figura 56*, i grafici inerenti alle due prove sono stati sovrapposti, dal momento che condividono lo stesso asse delle ascisse. Come accennato in precedenza (*par. 2.3.1. & 2.3.2.*), nel termogramma DSC viene riportata la portata (potenza) termica massica differenziale in funzione della temperatura, mentre nel grafico HSM, ci viene fornita la %sinterizzazione (calcolata come  $((A_{istantanea}/A_{iniziale}) * 100)$  in funzione della T.

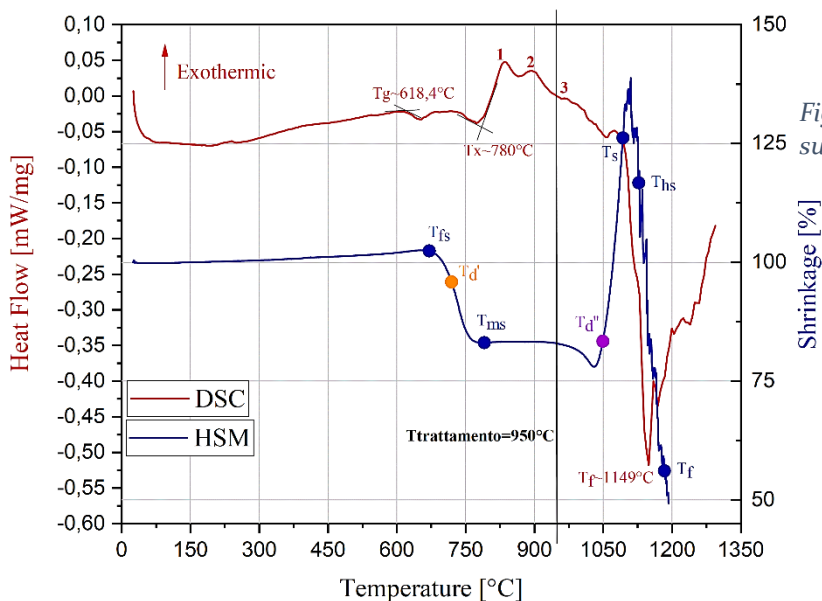


Figura 56 - Curve DSC e HSM ottenute sulle polveri di VBA

Nella DSC alla  $T_g$  è associato un flesso endotermico che viene calcolato col metodo delle tangenti all'onset di questa discontinuità e si aggira attorno ai 618,4 °C. La  $T_x$ , cioè la temperatura di inizio devetrificazione, è calcolata anch'essa col metodo delle tangenti all'inizio dei picchi esotermici di cristallizzazione e vale circa 780 °C. Dalla prova sembrerebbe che ci siano 3 picchi di cristallizzazione (indicati con 1, 2 e 3), indicanti il fatto che per T superiori a 780 °C, si formano altrettante fasi cristalline. Essendo i primi due picchi di cristallizzazione (1 e 2) moderatamente

marcati, questo sarà sinonimo di una discreta tendenza alla devettrificazione delle ceneri pesanti vetrificate. Stessa cosa non si può dire per la terza fase cristallina (quella che si origina a temperature più elevate) data la limitata intensità del picco associato (3). Si ha poi un picco endotermico che potrebbe essere associato alla fusione con un minimo coincidente alla  $T_f$  a 1149 °C. La devettrificazione in sistemi di questo genere è spesso associata ad una cristallizzazione a partire dalla superficie, e più è piccola la granulometria delle polveri, più aumenta l'area superficiale specifica (SSA), e tanto maggiore sarà la tendenza a cristallizzare (picco più pronunciato e  $T_x$  spostata a temperature inferiori). A livello teorico si può definire un parametro detto *stabilità del vetro*  $S$ , il quale rappresenta la stabilità di un vetro alla devettrificazione che è proporzionale a quanto è ampio il gap che sussiste fra  $T_g$  e  $T_x$  (Eq.10):  $S = \frac{(T_x - T_g)}{T_g} = \frac{(780 - 618,4)}{618,4} \approx 0,261$ , nel nostro caso (10).

Con  $S \approx 0,261$  si può affermare che questo vetro appartiene alla famiglia dei “vetri lunghi” cioè di quei vetri più facilmente formabili anche manualmente (per la lavorazione artistica). Vetri formabili, infatti, devono avere un parametro  $S$  sufficientemente elevato, diversamente la cristallizzazione del reticolo amorfo della silice in temperatura ne impedirebbe la formatura [V].

L'HSM è una prova che consente di acquisire una panoramica completa in merito al comportamento di sinterizzazione e di rammollimento del vetroceramico. Alla  $T_{fs} \approx 671$  °C, come sopraccitato (par. 2.4.), si formano i primi colli di sinterizzazione per diffusione allo stato solido, ma è solamente a  $T$  più elevate che la densificazione progredisce in modo più vistoso, grazie all'introduzione del meccanismo di sinterizzazione mediante flusso viscoso. A  $T > T_{ms}$ , poi, il processo è inibito dal subentrare della cristallizzazione superficiale che ostacolerà il flusso viscoso, causando il 2° plateau di discontinuità. A livello teorico è stato definito un parametro di competizione tra la sinterizzazione e la cristallizzazione noto come *sintering capability*  $Sc$  (Eq.11):  $Sc = T_x - T_{ms} = 780$  °C – 791 °C = –11 °C, nel nostro caso (11).

Se  $Sc \gg 0$  °C, allora i due fenomeni sono cinematicamente indipendenti, e si potrà avere un sistema denso e più o meno cristallizzato a seconda della sua tendenza a devettrificare. Se  $Sc \approx \pm 0$  °C, invece, i due fenomeni sono cinematicamente dipendenti, e la cristallizzazione ostacolerà la sinterizzazione fornendo un vetroceramico poroso. Nel caso di questo lavoro, comparando l'analisi DSC con quella HSM si può affermare che l'inizio della cristallizzazione si sovrappone in parte con la fine della sinterizzazione. Questo fa sì che la prima ostacoli la conclusione della seconda, rendendo i due fenomeni cinematicamente dipendenti e la densificazione del vetroceramico più complessa, ma non impossibile, per due motivi. Il primo è la ridotta area di sovrapposizione dei due effetti; la cristallizzazione subentra quando ormai buona parte della sinterizzazione dovrebbe essersi già verificata a temperature inferiori. Il secondo motivo è la velocità di devettrificazione del VBA, rappresentata dai picchi di cristallizzazione moderatamente marcati. Tutto questo suggerisce di attuare, anche per la fase di sinterizzazione, una rampa termica abbastanza lenta, così da lasciare ai componenti il tempo di sinterizzare il più possibile, prima che la cristallizzazione subentri ad ostacolarne i piani. Una sinterizzazione non corretta, in effetti, è responsabile della porosità da ritiro volumetrico, che è solitamente più dannosa perché di forma irregolare, a differenza delle porosità più sferiche generalmente associate all'intrappolamento/decomposizione di sostanze gassose. Come verrà illustrato meglio nel seguito, per questo motivo, si è deciso di prolungare la prima rampa termica di debinding a 0,5 °C/min fino a 750 °C, e soltanto da lì in poi di incrementarla fino a 2 °C/min.

L'espansione successiva visibile nella *Figura 56* può essere dovuta all'aumento di volume indotto dalla cristallizzazione ma, trovandosi a  $T > 1000$  °C, è più probabile che ciò sia dovuto alla liberazione di fasi gassose intrappolate a seguito della diminuzione della viscosità  $\eta$  del sistema. In letteratura, infatti, il meccanismo di rigonfiamento dovuto alla parziale riduzione dell'ossido ferrico è ben noto [K]. Sandrolini e Palmonari, ad esempio, hanno fornito una descrizione esaustiva del ruolo dell'ossido ferrico sul rigonfiamento di materiali ceramici vetrificati quando compreso tra l'1 e il 6 %wt [64].



Nello specifico, a temperatura elevata,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diviene termicamente instabile e va incontro ad una parziale riduzione, producendo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  e  $\text{O}_2$ . Sarà proprio l'ossigeno prodotto da questa decomposizione ad agire come fase gassosa rigonfiante all'interno del corpo cotto, determinando un aumento della porosità e una diminuzione della densità. In pratica l'ossido ferrico contenuto all'interno del VBA agisce inconsapevolmente da *agente espandente chimico*. Questa sua proprietà potrebbe essere sfruttata anche per la preparazione di componenti ceramici leggeri in cui l'introduzione di una porosità progettata potrebbe essere vantaggiosa in alcune applicazioni [B].

In *Figura 56*, sono poi indicate due temperature di rammollimento,  $T_d'$  e  $T_d''$  in arancione ed in viola rispettivamente.  $T_d' \equiv 719,6 \text{ }^\circ\text{C}$  è quella riportata dal microscopio riscaldante in questo lavoro di Tesi. Tale valore non può che essere un errore strumentale, dal momento che la  $T_d$  si verifica sempre dopo la  $T_{ms}$  ed, in effetti, è collocata in un punto privo di significato della curva a temperature troppo basse.  $T_d''$ , invece, appartiene ad una seconda misurazione effettuata sullo stesso materiale da una ricerca condotta in parallelo sempre dal nostro gruppo di ricerca. Questo secondo valore posto a  $1049 \text{ }^\circ\text{C}$  ha un significato fisico, pertanto, verrà considerato unicamente quest'ultimo come valido nella prosecuzione della discussione dei risultati. Tuttavia, analizzando più a fondo la situazione, anche quest'ultimo valore non è detto che sia proprio corretto, perché è posizionato in una regione della curva HSM a temperature più elevate rispetto a quello che tradizionalmente è riportato per i sistemi vetrosi [65, 66, 67].

L'analisi è stata interrotta automaticamente dallo strumento poco dopo aver raggiunto la  $T_f$  rilevata a circa  $1183,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , in particolare a  $1193 \text{ }^\circ\text{C}$ , dato che per il sistema in questione non aveva più alcun senso continuare la prova fino ai  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  precedentemente programmati, una volta raggiunta tale condizione. Come si può constatare le temperature di fusione predette dalle due tecniche sono abbastanza in accordo l'una con l'altra. La differenza di circa  $34,4 \text{ }^\circ\text{C}$  può essere accettata anche considerando il fatto che, nella DSC, il picco endotermico di fusione presenta un andamento bimodale con un minimo relativo spostato un po' più a destra rispetto a dove tradizionalmente viene fatta ricadere la  $T_f$  (sul minimo assoluto). Inoltre, nell'HSM, si ha un'analisi di immagine in cui la temperatura di fusione viene associata ad un determinato comportamento reologico, che potrebbe manifestarsi leggermente in ritardo rispetto alla transizione di fase vera e propria misurata con la portata di calore differenziale associata. In *Tabella 3*, viene poi aggiornata la *Tabella 2* introdotta nel par. 2.3.2., associando ai 6 valori caratteristici di viscosità le 6 temperature ottenute dall'HSM analizzando questo specifico sistema vetroso, così da ricapitolare quanto detto fino ad ora [V].

	Temperatura T [°C]	Viscosità $\eta$ [P]	Log(Viscosità $\eta$ )
$T_{fs}$	671,0	3,16228E+09	9,5
$T_{ms}$	791,0	1,00000E+08	8
$T_d''$	1049,0	3,16228E+06	6,5
$T_s$	1093,3	2,51189E+05	5,4
$T_{hs}$	1127,4	3,16228E+04	4,5
$T_f$	1183,4	1,58489E+03	3,2

*Tabella 3 - Le 6 T associate alle  $\eta$  caratteristiche per la nostra composizione vetroso*

### 3.1.2. Microscopia elettronica ad emissione di campo (FESEM)

Il FESEM è stato utilizzato per caratterizzare la forma e la distribuzione dimensionale della polvere di VBA dopo i processi di macinatura e di setacciatura. Per realizzare ciò sono state acquisite due immagini morfologico-topografiche a  $1'000$  e a  $10'000x$  per mezzo della raccolta degli elettroni secondari emessi dal campione analizzato. Le due immagini sono state successivamente analizzate col software di elaborazione digitale delle immagini *ImageJ*, utilizzando due approcci differenti.

Nella micrografia a  $1'000x$ , dato il grande quantitativo di particelle fotografate, si è proceduto con un'analisi automatica delle loro sagome, dopo aver impostato un certo livello di soglia dimensionale

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

sull'immagine precedentemente binarizzata e corretta in termini di contrasto e di luminosità (Figura 57 a, b).

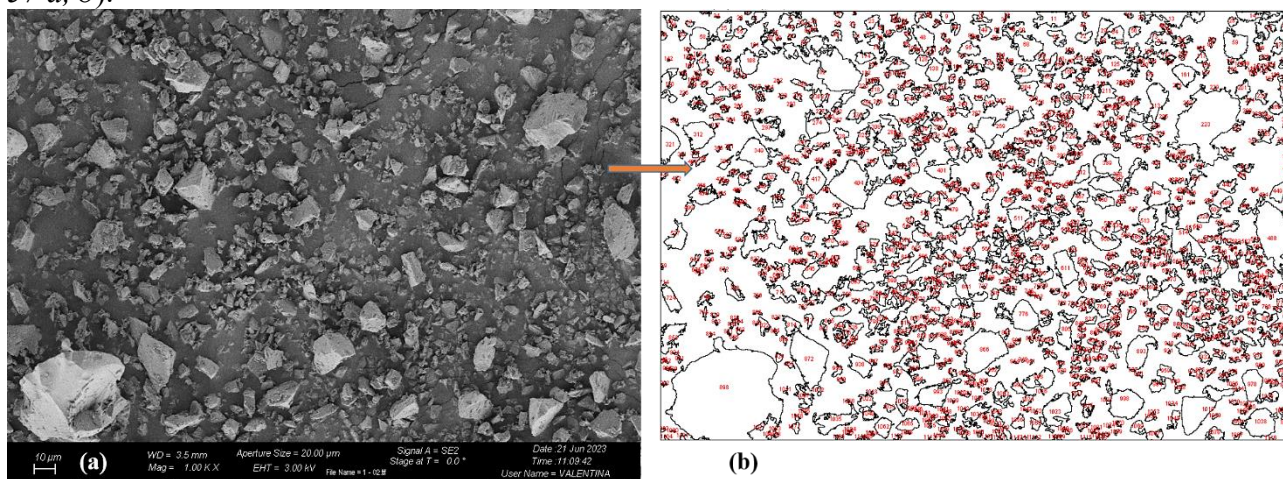


Figura 57 - Micrografia restituita dal FESEM a 1000x tal quale (a) e a seguito dell'analisi automatica eseguita dal software ImageJ (b)

L'immagine originale in toni di grigio a 8 bit è stata corretta in termini di contrasto e luminosità per distinguere meglio i granuli della polvere dallo sfondo. Il processo di binarizzazione, invece, è stato fondamentale per assegnare ai grigi più chiari (al di sopra di una certa soglia) il colore bianco (indicato con 255 nelle immagini in tonalità di grigio), mentre a tutti gli altri più scuri il colore nero (indicato con 0). Il colore bianco è stato associato agli oggetti da contare (le particelle) mentre il colore nero allo sfondo. Ovviamente, in tutto ciò, per rimuovere dall'analisi il "rumore" dato dai singoli pixel o da isole di pixel bianchi senza alcun significato concreto si è impostata manualmente una soglia dimensionale di  $0,9 \mu\text{m}^2$ . In questo modo tutti i raggruppamenti di pixel bianchi inferiori a  $0,9 \mu\text{m}^2$  sono stati esclusi dall'analisi delle caratteristiche delle particelle. Come output il programma ha restituito un'immagine con le sagome delle particelle effettivamente studiate (Figura 57b) ed una tabella contenente tutti i descrittori di forma richiesti per particella tra cui: il *diametro di Ferret medio*<sup>5</sup> (calcolato tra quello massimo e quello minimo), la *circolarità*<sup>6</sup>, l'asse minore e l'asse maggiore dell'ellisse che meglio si adatta alla sagoma. Da questi risultati è stato possibile diagrammare la distribuzione del diametro di Ferret medio delle particelle ottenendo un andamento unimodale con la moda centrata a  $d_m' \simeq 4,7 \mu\text{m}$  (Figura 58). La probabilità che  $d_m'$  sia posseduto da una particella della polvere di VBA è pari a circa il 41,6 %. Quest'ultima percentuale numerica è stata calcolata come numero di conteggi associati al massimo della curva di frequenza ( $\sim 465$ ) diviso per il numero di conteggi totali (1118) per cento. Contemporaneamente, la circolarità media dei grani di polvere è risultata pari a 0,334, evidenziando come le particelle a seguito dei trattamenti di macinatura e di

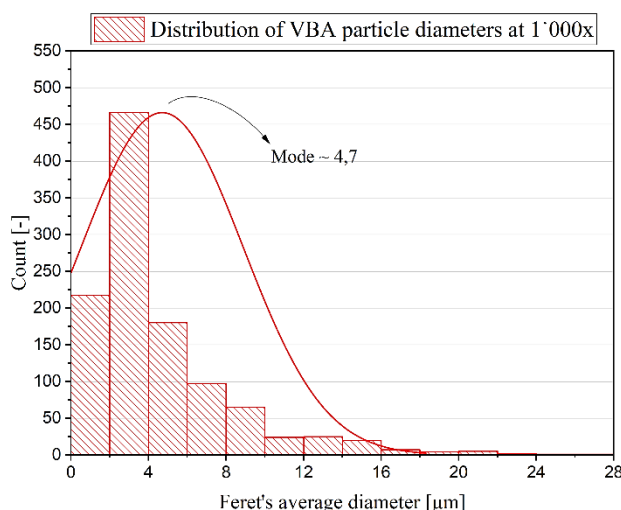


Figura 58 - Distribuzione (numerica) del diametro di Ferret medio delle particelle di VBA macinate e setacciate

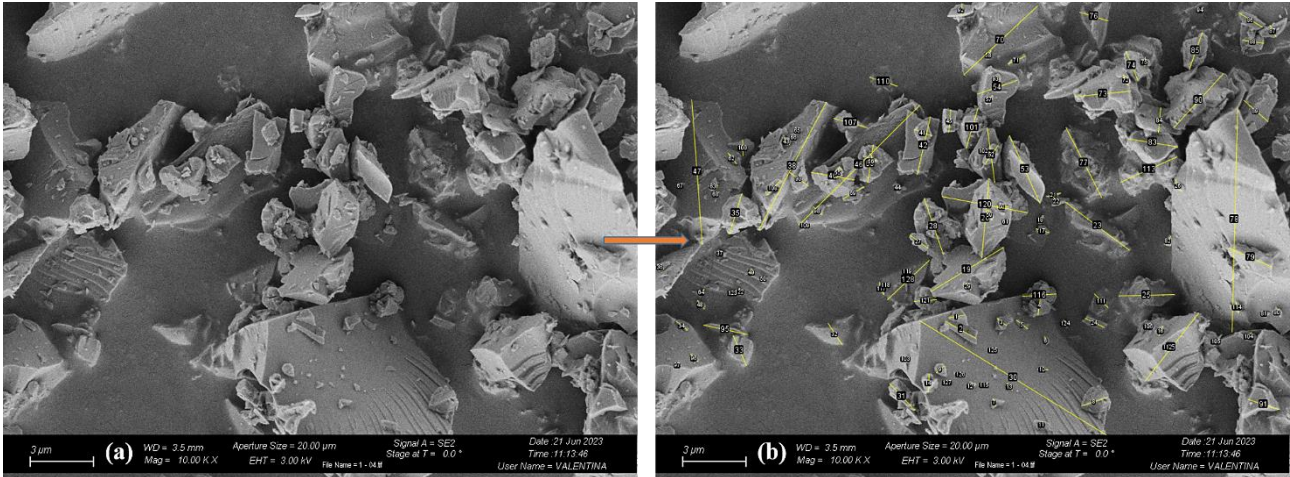
<sup>5</sup> Il diametro di Ferret è la distanza tra due linee tangenziali parallele poste agli estremi di una sagoma bidimensionale misurata lungo una certa direzione. Viene quindi chiamato anche diametro calibro, in analogia alla misurazione delle dimensioni di un oggetto con un calibro.

<sup>6</sup> La circolarità è un descrittore di forma che varia tra 0 ed 1. Più è vicina ad 1 e più quella data particella ha geometria circolare, più è vicina a 0 e più quel granulo ha una forma allungata.

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

vagliatura assumano forme tendenzialmente allungate.

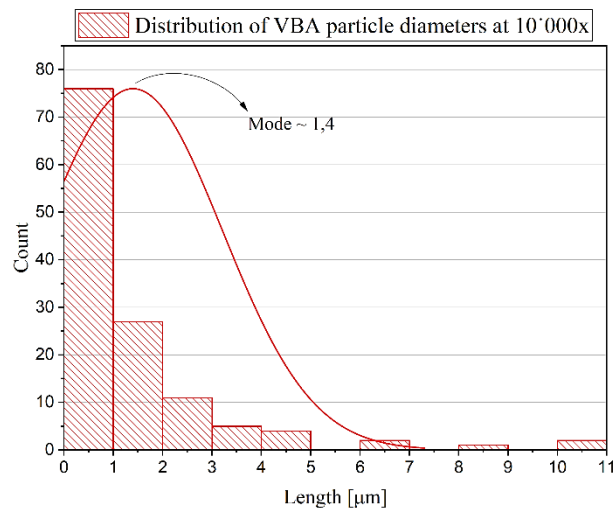
Nella micrografia 10'000x, invece, data la consistente sovrapposizione di grani più piccoli su grani più grandi ed il ridotto contrasto tra particelle di VBA e lo sfondo, non è stato possibile attuare il primo approccio. Pertanto, si è proceduto con un metodo manuale e più semplice in cui, per un numero sufficientemente grande e rappresentativo di particelle (128), si è tracciato senza alcuna logica particolare un diametro (*Figura 59 a, b*). Secondo la legge dei grandi numeri, assegnando tale diametro in maniera casuale, esso dovrebbe mediarsi fra tutti i granuli di polvere del VBA, fornendo un valore statistico ed attendibile in merito alla distribuzione diametrica del sistema.



*Figura 59 - Micrografia restituita dal FESEM a 10'000x tal quale (a) e a seguito dell'analisi manuale assistita dal software ImageJ (b)*

Quest'ultima, come la precedente, ha mostrato un andamento unimodale con una coda verso diametri maggiori, ma con un valore della moda inferiore pari a  $d_m'' \approx 1,4 \mu\text{m}$  (*Figura 60*). La percentuale numerica relativa a  $d_m''$ , in questo secondo caso, è invece pari a circa il 59,4% (calcolata come  $76/128 \cdot 100$ ).

Questo spostamento della distribuzione dimensionale (o della curva di frequenza) a diametri inferiori per la microscopia a 10'000x rispetto a quella a 1'000x ha diverse giustificazioni. In prima battuta, come si può vedere confrontando le *Figure 57a e 59a*, l'ingrandimento a 1'000x potrebbe non essere sufficiente per riuscire a distinguere i granuli di VBA più fini. Questo porterebbe ad escluderli a priori dall'analisi statistica. Qualora fosse sufficiente, invece, l'analisi automatica condotta dal software non risulterebbe un metodo d'analisi abbastanza preciso per interpretare la micrografia. Nell'analisi automatica, infatti, ImageJ non è capace di riconoscere la sagoma di eventuali particelle fini adagiate al di sopra di quelle più grandi. Ne consegue che, l'intero sistema finisce per essere contato dal programma come un'unica particella voluminosa (poiché distingue soltanto un ammasso di pixel bianchi che attribuisce ad un'unica massa ininterrotta). Inoltre, il fatto di introdurre una soglia superficiale, oltre ad escludere il rumore taglia anche dal conteggio quelle che sono le particelle con una superficie inferiore a  $0,9 \mu\text{m}^2$ . Il risultato, in ogni caso, sia che l'errore venga compiuto a priori che in itinere, sarà che a 1'000x molte delle particelle più fini non verranno considerate, spostando conseguentemente la distribuzione



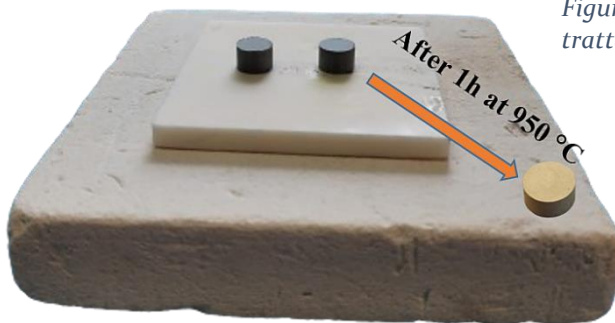
*Figura 60 - Distribuzione (numerica) del diametro "randomico" medio delle particelle di VBA macinate e setacciate*

dimensionale verso diametri maggiori. Si è però deciso di adottare anche l'approccio automatico di analisi d'immagine perché presenta i seguenti vantaggi:

- Permette di definire la circolarità del sistema che, in generale, dovrebbe essere abbastanza indipendente dalla scala adottata.
- Il fatto che, a 1'000x, l'errore è causato quasi interamente dal limitato ingrandimento della micrografia e non dai limiti intrinseci al metodo.
- Fornisce dei descrittori di forma normati, fra i quali il diametro di Ferret e non una lunghezza arbitraria.
- In tempi più brevi riesce ad effettuare il conteggio su di una popolazione molto più estesa (1118 contro le 128 particelle contate manualmente), rendendo il risultato statistico più accurato.

### 3.1.3. Dilatometria

Per valutare la bontà del trattamento termico e del vetroceramico risultante, prima di densificare gli oggetti stampati si è provveduto a sinter-cristallizzare un pellet allo stato crudo, che successivamente è stato sottoposto ad analisi dilatometrica. Come temperatura di plateau di sinter-cristallizzazione si sono scelti 950 °C, mentre come rampe di riscaldamento e di raffreddamento si sono usati 5°C/min e -3°C/min rispettivamente, a partire da  $T_{amb}$ . Dalle curve DSC e HSM ricavate, infatti, si vede che a questa T sia la densificazione che buona parte della cristallizzazione del VBA dovrebbero verificarsi, senza innescare simultaneamente il meccanismo di rigonfiamento del pezzo causato dalla decomposizione dell'ossido ferrico in esso presente. Effettivamente questo è quello che si è verificato e viene mostrato in *Figura 61*, dove da un pellet scuro allo stato verde si ottiene un pellet chiaro compatto ed omogeneo dopo il trattamento termico. Questo ha fatto sì, che anche per i manufatti prodotti per mezzo della stampa MSLA venisse, in un secondo momento, adottata la stessa temperatura massima di sinter-cristallizzazione a 950 °C (ma con rampe termiche decisamente più tranquille in virtù della fase di debinding presente nei compositi).



*Figura 61 - Pellet di VBA prima e dopo il trattamento termico in forno a 950 °C*

La curva dilatometrica del VBA vetroceramico è stata ottenuta tracciando un grafico a linee, raccogliendo ogni 1,2 s le informazioni in merito alla variazione dimensionale lineare ( $dL/L_0$ ) a cominciare da circa 24,5 °C ( $T_{amb}$ ) fino a 1012,4 °C dove, automaticamente, la prova è stata interrotta dalla macchina a causa del rammollimento del pellet (*Figura 62*). La  $T_g$  è ricavata dal grafico col metodo delle tangenti in corrispondenza del cambio di pendenza, cioè di  $\alpha$ , e vale circa 590 °C. Dalla teoria, infatti, è noto che il coefficiente di dilatazione termica è superiore a  $T > T_g$  rispetto a quello a  $T < T_g$  perché subentra anche la *dilatazione configurazionale* oltre a quella di *legame chimico* sempre presente ad ogni temperatura. Dal momento che il coefficiente di dilatazione termica lineare  $\alpha$  è definito come (*Eq.12*):  $\alpha = \frac{1}{L_0} * \left(\frac{dL}{dT}\right)_{P,n}$  (12), allora sulla curva dilatometria dove è riportata la variazione dimensionale  $dL/L_0$  in funzione della temperatura T, coinciderà con la pendenza della

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

curva stessa. Nel grafico, pertanto,  $\alpha \equiv m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$  e viene calcolato nel tratto lineare della curva, compreso tra 200 °C e 400 °C, risultando pari a circa  $9,90618 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

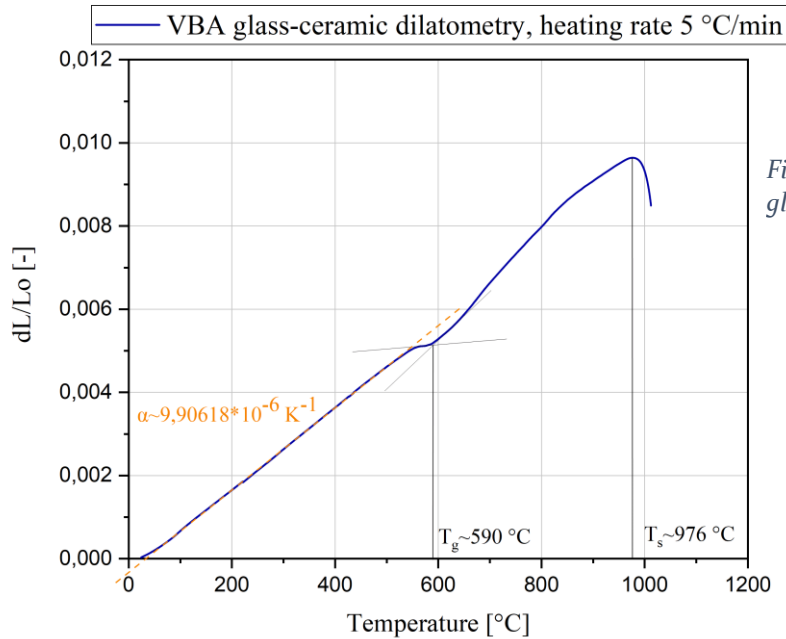


Figura 62 - Curva dilatometrica del VBA glass-ceramic

La  $T_g$  fornita con questa tecnica sul vetroceramico è risultata inferiore a quella misurata dalla DSC sul vetro (590 °C contro i 618,4 °C della DSC). Questa diminuzione della  $T_g$  può essere attribuita a due ragioni principali. La prima potrebbe essere la formazione di fasi cristalline ricche in ossido formatore ( $\text{SiO}_2$ ) ed ossidi intermedi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ ) che, lasciando un buon quantitativo di ossidi modificatori o fondenti ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{BaO}$ ) nella rimanente fase vetrosa, ne causano un abbassamento delle proprietà termomeccaniche. In futuro si potrebbe prevedere un'analisi XRD per studiare le fasi cristalline generate col trattamento termico, per verificare quest'ultima ipotesi. La variazione della  $T_g$  può poi essere in minima parte attribuita alla differente storia termica a cui sono stati soggetti il vetro ed il corrispettivo vetroceramico. Questa seconda ragione scaturisce dal fatto che, la  $T_g$ , oltre ad essere una grandezza termodinamica possiede anche un carattere cinetico. La conseguenza di quanto appena detto è che, la temperatura di transizione vetrosa, anziché essere una temperatura fissa e definita è piuttosto in un intervallo di temperatura.

Per quanto concerne la  $T_s$ , invece, essa è collocata attorno ai 976 °C. Va detto che la  $T_s$  calcolata con la dilatometria, in genere, è inferiore rispetto alla  $T_d$  calcolata con la microscopia riscaldante; questo perché è la temperatura oltrepassata la quale, il vetro o il vetroceramico si deformano sotto l'azione di un'asta di spinta, e non sotto il loro stesso peso (cambiano le condizioni di misura al contorno). D'altro canto, però, il VBA sinter-cristallizzato (vetroceramico) dovrebbe mostrare un aumento della temperatura di rammollimento rispetto al corrispettivo VBA amorfo (vetroso). Un materiale vetroceramico, infatti, può essere interpretato come un materiale composito, in cui la fase vetrosa ne è la matrice e la fase cristallina ne rappresenta il rinforzante. Di solito, per applicazioni ad alte  $T$ , si preferisce usare il vetroceramico, poiché questo è meno soggetto ai fenomeni di creep, evita che la trasformazione cristallina avvenga in fase di esercizio e, soprattutto, presentando una temperatura di fusione superiore a quella di transizione vetrosa agirà da rinforzante, garantendo proprietà meccaniche superiori a quelle del vetro da cui deriva. Ora, anche se è vero che  $T_s$  (dilatometrica) <  $T_d$  (microscopia) a parità di materiale, è anche vero che  $T_s$  (vetroceramico) >  $T_s$  (vetro). Pertanto, a logica, ci si aspetta che i due comportamenti in qualche modo si compensino a vicenda, facendo sì che  $T_s$  (vetroceramico) sia abbastanza simile a  $T_d$  (vetro). Se la  $T_d$  del vetro è maggiore alla  $T_s$  del vetroceramico (nel nostro caso 1049 contro 976 °C), allora vuol dire che la fase cristallina non è particolarmente rinforzante e prevale il contributo dato dalle differenti condizioni di misura delle due

prove. In alternativa ciò potrebbe contribuire ad alimentare i dubbi inerenti il valore troppo a destra sulla curva HSM di  $T_d''$  (par. 3.1.1.). In futuro si potrebbe pensare di fare una terza analisi all'HSM per avvalorare/confutare questo dubbio ed una prova dilatometrica anche sul VBA "as casted" [V].

## 3.2. Analisi condotte sulle formulazioni tal quali e su quelle cariate con il filler ceramico

Le analisi condotte sulle resine sono state effettuate per prevederne il comportamento in fase di debinding (TGA) così da definire quale rampa termica sia la più adeguata per trattare i corpi verdi. Successivamente si è anche studiato il comportamento viscoso e la reattività alla luce UV delle formulazioni prodotte, così da ottimizzare i parametri tecnici di stampa in funzione dei parametri fotosensibili tipici della resina restituiti dalle prove.

### 3.2.1. Termogravimetria (TGA)

Nell'analisi termogravimetrica si è seguita la perdita di peso percentuale di alcuni mg di resina pura reticolata quando riscaldata con una rampa termica di 5 °C/min fino a circa 800 °C. Sono state fatte due misure: nella prima l'atmosfera della cella era uguale a quella atmosferica, mentre nella seconda si è sostituita l'aria con dell'Ar per averla inerte. Come si può constatare dalla *Figura 63*, nonostante la differente atmosfera, entrambi i casi hanno mostrato lo stesso meccanismo degradativo a tre/quattro step con solo una piccola fluttuazione sul valore dei tre parametri più importanti restituiti dalla prova ( $T_O$ ,  $T_{max}$  e peso residuale a 750 °C). Questo risultato suggerisce che la fase di deceratura nel forno (del manufatto composito stampato) potrà essere effettuata in un'atmosfera non protetta, dal momento che la degradazione del polimero termoindurente è la stessa sia in aria che in argon.

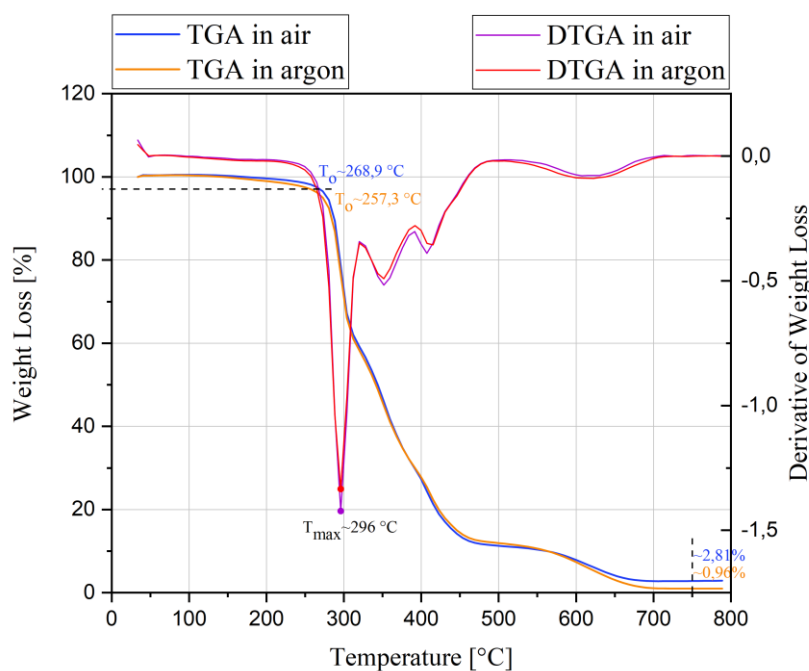


Figura 63 - Curva termogravimetrica e derivata dell'AESO-IBOA sia in aria che in argon

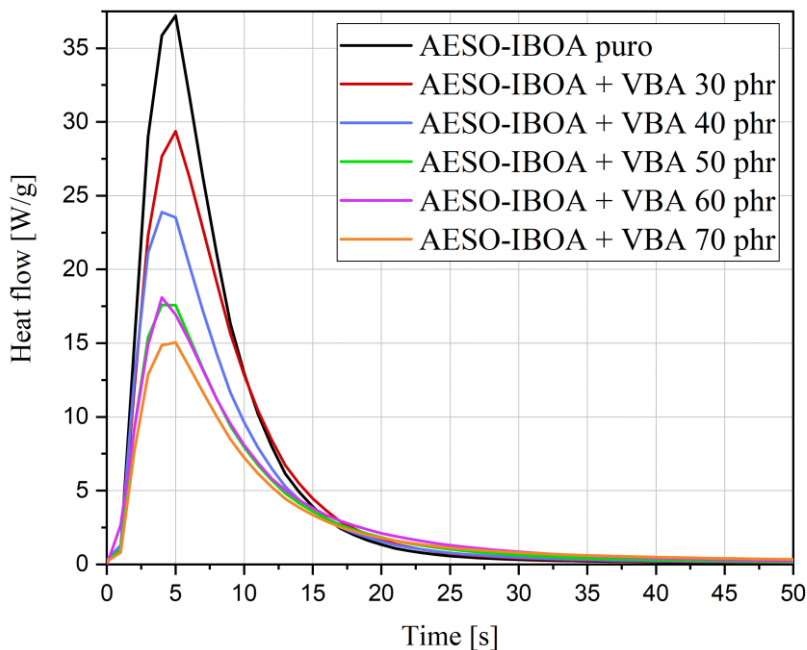
In particolare, dopo aver deciso di porre l'inizio della degradazione termica coincidente col 3 %wt perso, si è trovato che per entrambe le situazioni la  $T_O$  vale circa 263 °C. Questo sottolinea il fatto che la stabilità termica dei manufatti stampati 3D in AESO-IBOA è garantita fino a temperature prossime a quei 263 °C; ciò è in accordo con i valori trovati per formulazioni simili in altri lavori di ricerca [I]. La  $T_{max}$ , poi, arriva subito dopo l'inizio della degradazione, a 296 °C, ed è posta in corrispondenza del minimo assoluto della DTGA. È proprio in corrispondenza di questa regione che si verifica il primo step di degradazione, poi seguito da altri 3 a temperature superiori. In teoria, ad ogni minimo della curva DTGA, dovrebbe corrispondere una massima velocità di degradazione per

quella fase di termodegradazione, pertanto contandosi 4 minimi ci dovrebbero essere 4 step di degradazione. In realtà, però, l'andamento della curva TGA tra il secondo ed il terzo minimo è così poco differente da suggerire un'unica fase degradativa che procede con un'intensità diversa all'incrementare della temperatura. Infine, raggiunti i 675 °C i sistemi si assestano, lasciando un residuo pari a circa l'1,9 %wt a 750 °C associabile a del char residuo [R].

Dall'osservazione delle curve TGA e DTGA si comprende come l'intervallo in cui la perdita di peso procede con maggiore rapidità è compreso tra 260 °C e 650 °C. Perciò, proprio in questa regione di temperature, il trattamento termico dei pezzi nel forno deve essere condotto con rampe riscaldanti lente ed, eventualmente, si possono introdurre alcuni "gradini" di permanenza ad un'isoterma. Tutto questo per favorire la diffusione ed il rilascio delle specie gassose liberate dal cuore del materiale.

### 3.2.2. Fotocalorimetria a scansione differenziale (Foto-DSC)

Per indagare la termodinamica del processo di fotoreticolazione UV delle resine al crescere del quantitativo di VBA introdotto nelle formulazioni, è stata condotta un'analisi di Foto-DSC. Per ciascuna formulazione sono state eseguite tre prove, adottando un programma denominato "CM\_photocuring\_3min" operante a  $T_{amb}$ . Il grafico in cui viene fornita la portata (potenza) termica massica liberata dalla reazione esotermica di fotoreticolazione in funzione del tempo di esposizione, viene riportato in *Figura 64*. Nel grafico, per ogni formulazione, è stata riportata quella che è la curva più significativa fra le tre misurazioni fatte, cioè quella che più si avvicina al comportamento medio.



*Figura 64 - Curve entalpia massica per unità di tempo vs tempo per il processo di fotoreticolazione della resina tal quale (curva nera) e degli slurry ceramici (le restanti curve)*

Nella *Tabella 4*, invece, vengono riportati i valori medi, con la corrispettiva deviazione standard, calcolati per i tre parametri più rilevanti di ciascuna curva Foto-DSC ( $I_{peak}$ ,  $h_{peak}$  e  $t_{peak}$ ).

*Tabella 4 - Valori medi e deviazioni standard associate di  $I_{peak}$ ,  $h_{peak}$  e  $t_{peak}$  di tutte le formulazioni*

Formulazione AESO-IBOA + x phr di VBA	$I_{peak}$ [J/g]	$h_{peak}$ [W/g]	$t_{peak}$ [s]
<b>Pura</b>	271,6 ± 19,5	36,3 ± 3,1	4,7 ± 0,6
<b>VBA 30 phr</b>	256,3 ± 3,8	29,8 ± 1,2	5 ± 0,0
<b>VBA 40 phr</b>	214,4 ± 3,8	24,4 ± 1,0	4,3 ± 0,6
<b>VBA 50 phr</b>	180,6 ± 8,8	17,7 ± 0,8	4,3 ± 0,6
<b>VBA 60 phr</b>	176,4 ± 11,8	17,1 ± 2,3	4,7 ± 0,6
<b>VBA 70 phr</b>	159,2 ± 15,9	14 ± 1,2	4,7 ± 0,6

Dalla *Figura 64* e dalla *Tabella 4* appena riportate è possibile fare alcune considerazioni su questi tre parametri all'aumentare del quantitativo di ceneri pesanti vetrificate introdotte.

Per quel che riguarda  $I_{\text{peak}}$ , esso corrisponde al calore massico di fotoreticolazione (cioè all'entalpia di reticolazione), e diminuisce man mano che aumenta il quantitativo di polveri vetrose introdotte. Questo significa che più cresce la quantità di VBA nelle resine, più il grado di conversione del meccanismo di reticolazione si riduce. In altre parole, resine con più filler fotoreticolano di meno, perché mostrano una percentuale di reticolazione minore. L'analisi DSC, infatti, è l'unico metodo assieme alla spettroscopia IR capace di definire in maniera quantitativa la cinetica della reazione di reticolazione. La differenza con l'analisi IR è che quest'ultima è un'analisi chimica che misura direttamente la concentrazione dei gruppi funzionali reattivi, mentre l'analisi DSC è un'analisi fisica che "a posteriori" misura il calore rilasciato dalla reazione degli stessi gruppi funzionali. Questa fa sì che la spettroscopia IR segua con maggior precisione la cinetica di reticolazione, mentre la DSC lo faccia solamente a livello macroscopico-integrale.

Per quanto concerne  $h_{\text{peak}}$ , anch'esso diminuisce all'aumentare di VBA introdotto in formulazione. Sapendo che  $h_{\text{peak}}$  è correlato alla velocità/intensità della reticolazione, allora è possibile affermare che l'aumento della quantità del filler vetroso comporta una riduzione della velocità del processo.

Sia l'andamento di  $I_{\text{peak}}$  che di  $h_{\text{peak}}$  sono in accordo con la teoria illustrata nel *paragrafo 1.3.1.* e, successivamente ribadita nel *paragrafo 2.4.*, riguardante il meccanismo di fotoreticolazione nelle resine ceramiche. L'introduzione di filler ceramici, infatti, non fa altro che aumentare l'assorbimento e lo scattering della luce nella resina, rendendola più torbida e riducendone la profondità di fotopolimerizzazione  $C_d$ . Conseguentemente all'effetto schermante e diluente giocato dai filler, il grado e l'intensità della reticolazione risulteranno affievoliti poiché meno gruppi funzionali saranno raggiunti da una sufficiente esposizione alla radiazione luminosa.

Al contrario il valore di  $t_{\text{peak}}$ , cioè del tempo impiegato per raggiungere  $h_{\text{peak}}$ , è rimasto pressoché costante e pari a circa 4,5 s, anche nel caso con 70 phr di VBA aggiunti. Questo risultato dipende dal fatto che i monomeri e gli oligomeri fotosensibili studiati sono sempre gli stessi in tutte le formulazioni. La velocità intrinseca delle singole reazioni di fotoreticolazione, perciò, rimane sempre uguale, una volta che le molecole fotosensibili vengono raggiunte da una sufficiente dose di energia elettromagnetica.

#### 3.2.3. Reologia e Fotoreologia

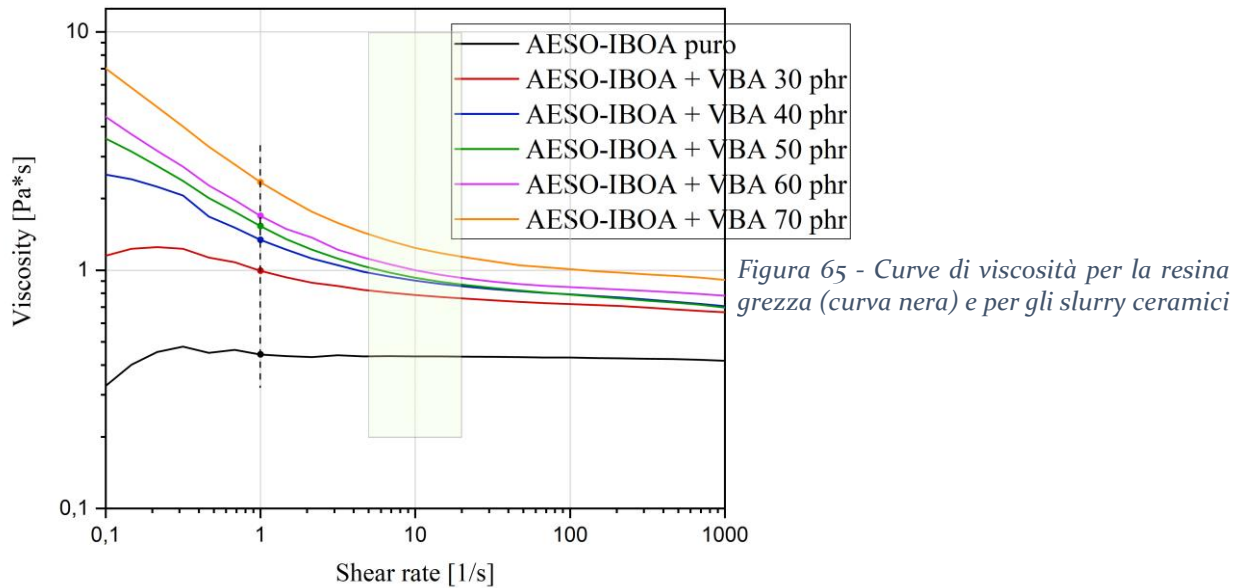
Per una questione pratica, si preferisce discutere simultaneamente gli esiti delle prove di reologia e di fotoreologia, dal momento che sono state eseguite contemporaneamente con lo stesso reometro (un Anton Paar MCR 302) e restituiscono informazioni complementari sulla zona di fluido viscoso del materiale. Procedendo con ordine si tratterà prima la reologia e poi la fotoreologia delle formulazioni. Anche qui per ciascuna formulazione sono state eseguite tre prove pertanto, nei grafici, viene riportata quella che è la curva più significativa fra le tre misurazioni fatte, cioè quella che più si avvicina al comportamento medio. I valori riportati nelle tabelle, invece, sono il frutto della media delle tre analisi e vengono accompagnati con la relativa deviazione standard.

Per quel che concerne la reologia delle formulazioni in *Figura 65* vengono riportate le curve di viscosità ( $\eta$  [Pa\*s] vs  $\dot{\gamma}$  [ $s^{-1}$ ]) per tutte e 6 le formulazioni. La viscosità misurata a shear rate  $1 s^{-1}$  è



### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

stata selezionata arbitrariamente come valore di riferimento per confrontare gli effetti apportati alla reologia delle formulazioni dalla polvere di VBA. I dati corrispondenti sono raccolti in *Tabella 5*.



*Tabella 5 - Valori medi e deviazioni standard correlate per la  $\eta$  a  $\dot{\gamma}=1 \text{ s}^{-1}$  per tutte le formulazioni preparate*

Formulazione AESO-IBOA + x phr di VBA	Viscosità [Pa*s] a shear rate $1 \text{ s}^{-1}$
Pura	$0,442 \pm 0,002$
VBA 30 phr	$0,994 \pm 0,004$
VBA 40 phr	$1,343 \pm 0,006$
VBA 50 phr	$1,50 \pm 0,26$
VBA 60 phr	$1,68 \pm 0,04$
VBA 70 phr	$2,25 \pm 0,25$

Come si può vedere dai valori riportati, l'aggiunta del filler ceramico causa un aumento della viscosità delle resine. Le particelle solide, infatti, disponendosi fra le molecole fotosensibili e, quindi, interagendo all'interfaccia con gli oligomeri, ne ostacolano il moto, incrementando lo sforzo di taglio con cui il sistema resiste allo scorrimento. Inoltre, all'aumentare della frazione di filler, si riduce il quantitativo di resina liquida deformabile, a favore di una fase solida indeformabile. In letteratura, i valori di viscosità consigliati per la stampa MSLA, vengono compresi tra 0,2 e 10 Pa\*s per stampanti che applicano gradienti di velocità tipici compresi tra 5 e  $20 \text{ s}^{-1}$  (vedasi par. 2.4., area evidenziata in verdino in *Figura 65*). Ne consegue che, l'aumento di viscosità dato dall'introduzione del filler, non fa altro che centrare il comportamento reologico delle formulazioni in questa regione, dando un contributo positivo alle proprietà di stampa delle resine. In ogni caso, tutte le formulazioni, dalla resina tal quale allo slurry ceramico caricato con 70 phr di VBA, risultano possedere un valore di viscosità  $\eta$  consono per la stampa MSLA.

L'aumento della viscosità delle formulazioni, però, non è l'unico effetto dell'aggiunta del VBA. All'aumentare del quantitativo di carica silicea le formulazioni transiscono da un comportamento pressoché *newtoniano* (per lo slurry puro e al 30 phr di VBA) ad un comportamento *pseudoplastico* (per i restanti slurry a maggiori phr di VBA). Un fluido viscoso ha comportamento newtoniano quando la sua viscosità  $\eta$  è una costante e la relazione tra lo sforzo di taglio applicato  $\tau$  ed il gradiente di velocità  $\dot{\gamma}$  è lineare. Un fluido newtoniano rispetta quindi la *legge di Newton per le forze viscosose* (Eq.13) in cui la viscosità è il coefficiente di proporzionalità /angolare tra  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ :

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

$$\tau_{(yx)} = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (13) \text{ con } \eta = \text{cost.}$$

Tutti i fluidi viscosi in cui la viscosità  $\eta$  non è una costante ma dipende o dallo shear rate applicato  $\dot{\gamma}$  o dal tempo di applicazione dello sforzo di taglio, sono detti *non newtoniani* e non rispettano la legge di Newton per la viscosità. Nello specifico, fra i fluidi *shear dependent*, troviamo quelli *pseudoplastici* e quelli *dilatanti*. Essi sono descritti analiticamente da un altro modello più complesso noto come *legge di potenza* (Eq.14), che a sua volta può essere riscritta secondo la *legge di Herschel-Buckley* (Eq.15):

$$\tau_{yx} = \tau_0 - m \left( \frac{dv_x}{dy} \right)^{n-1} \frac{dv_x}{dy} \quad (14) \rightarrow \tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (15) \text{ con } \eta = f \left( \frac{dv_x}{dy} \right)$$

In particolare, per entrambe le relazioni, la dipendenza di  $\eta$  dal gradiente di velocità può essere espressa dalle *Equazioni 14' e 15'*:

$$\eta = -m \left( \frac{dv_x}{dy} \right)^{n-1} \quad (14') \rightarrow \eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (15')$$

Dove  $k \equiv -m$  ed è l'indice di consistenza,  $n$  è l'indice di flusso e  $\tau_0$  è lo yield stress/la soglia di scorrimento. Il valore dell'indice di flusso rappresenta il comportamento del fluido:  $n = 1$  indica un fluido newtoniano,  $n > 1$  indica un fluido dilatante e  $0 < n < 1$  indica un fluido pseudoplastico. Inoltre, vi sono tutti in casi in cui  $\tau_0 \neq 0$ , cioè in cui il fluido newtoniano o non prima di mostrare il suo comportamento reologico ha bisogno di superare un certo valore soglia dello sforzo di taglio. In altre parole, nei *fluidi plastici alla Bingham*, il flusso non si attiva finché lo sforzo di taglio non raggiunge un valore di soglia pari a  $\tau_0$ . Quello che le *Equazioni 14 e 15* vogliono dire è che un fluido è pseudoplastico quando al crescere dello shear rate  $\dot{\gamma}$  la viscosità  $\eta$  diminuisce, mentre è dilatante quando al crescere dello shear rate la viscosità aumenta. In generale, sia un comportamento newtoniano che un comportamento pseudoplastico sono adatti per tecniche di VAT photopolymerization ma, il comportamento pseudoplastico con l'associato fenomeno di *shear thinning* è preferibile. Vale questa considerazione perché, quando nella vaschetta sono applicati  $\dot{\gamma}$  maggiori le formulazioni diventeranno meno viscosi, consentendogli di raggiungere più velocemente lo spazio di stampa lasciato libero dal sollevamento della piattaforma. Quando, invece, nella vaschetta non sono applicati  $\dot{\gamma}$  allora le formulazioni diventeranno più viscosi, consentendo una fase di esposizione alla luce UV più stabile e quindi una costruzione dello strato più precisa. In *Figura 66* viene riassunto il comportamento dei fluidi viscosi fino ad adesso nominati sia rispetto alle curve di flusso che a quelle di viscosità [X, 68, 69].

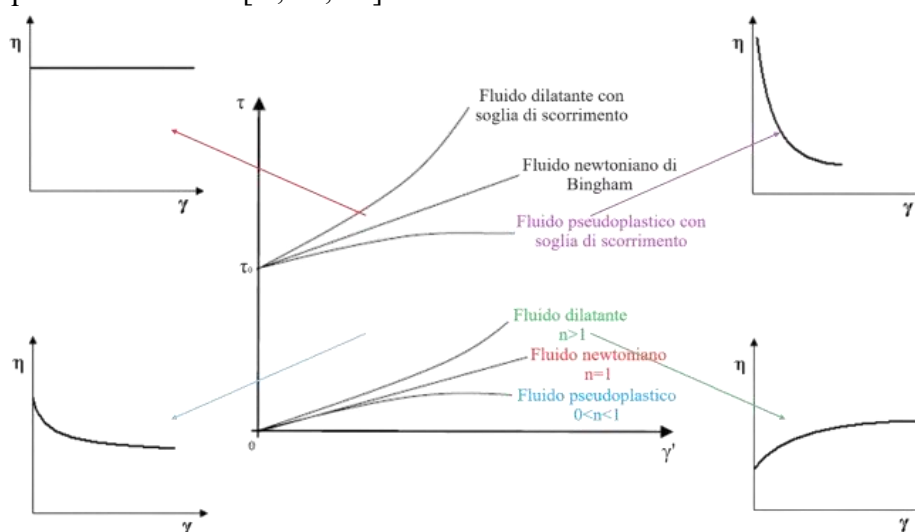


Figura 66 - Curva di flusso (al centro) e curve di viscosità (radiali) delle principali tipologie di fluidi

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

In conclusione sembrerebbe che l'aggiunta delle polveri di vetro contribuisca a migliorare il comportamento reologico delle resine. Allo stesso tempo, però, non bisogna dimenticarsi del quadro d'insieme della situazione. Alti phr di VBA, infatti, comprometterebbero l'efficacia della fase di fotoreticolazione UV (par. 2.4. e 3.2.2.) e, da nozioni sia empiriche che teoriche, potrebbero far transire l'apprezzato comportamento pseudoplastico degli slurry ceramici a pseudoplastico con soglia di scorrimento (Bingham) [X] o a dilatante [P], entrambi non desiderabili (oltre ad aumentarne eccessivamente  $\eta$ ).

Successivamente alle prove reologiche, sulle stesse formulazioni, sono state condotte prove fotoreologiche con lo scopo di indagarne il processo di reticolazione UV. Dal momento che quest'analisi fornisce molte informazioni, ci si è principalmente concentrati sul valutare come si modifica il modulo conservativo  $G'$  mentre le resine vengono irraggiate, e su come varia il tempo di gelificazione ( $t_{gel}$ ) in funzione dei phr di VBA aggiunti. *Il tempo di gelificazione* corrisponde al tempo richiesto dall'inizio dell'irradiazione ultravioletta affinché la resina raggiunga il *punto di transizione sol-gel* (o il *punto di gelificazione*, par.1.2. e 1.3.2.). Esso si verifica quando il modulo conservativo  $G'$  eguaglia il modulo dissipativo  $G''$  e corrisponde al passaggio dallo stato di resina liquida (liquido viscoelastico) allo stato di polimero termoindurente (solido viscoelastico) (Figura 67).

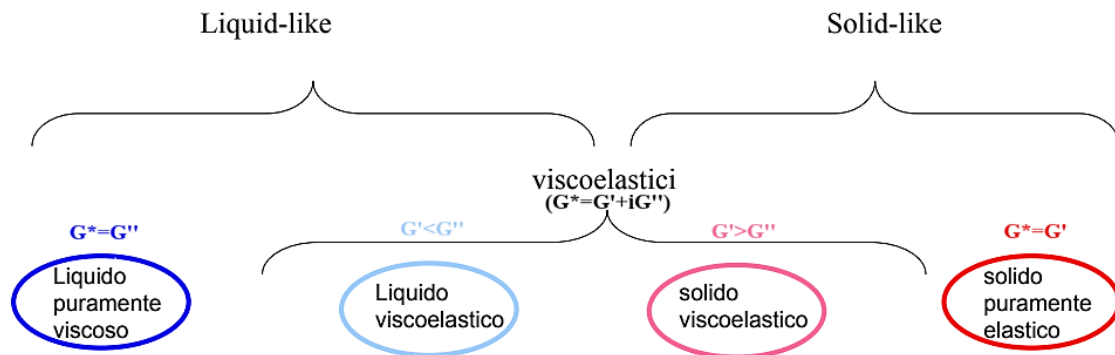


Figura 67 - Comportamenti reologici nei materiali

Una resina foto/termoindurente, infatti, presenta una grande evoluzione delle sue proprietà fisiche durante la fase di curing. Essa passa dapprima dallo stato di liquido viscoso a quello di solido gommoso (raggiunto il punto di gelificazione), e poi dallo stato di solido gommoso a quello di solido vetroso (raggiunto il punto di vetrificazione). Nei fatti, al punto di gelificazione, si ha la creazione di un network polimerico in cui tutte le macromolecole risultano connesse fra loro per mezzo di almeno un legame a ponte covalente. Al  $t_{gel}$ , però, il sistema è ancora dotato di una buona mobilità e di un buon numero di gruppi funzionali non reagiti e, conseguentemente, potrà continuare la polimerizzazione. Come risultato, col procedere della conversione delle unità oligomeriche, aumenterà ulteriormente la densità di reticolazione e quindi la rigidità del materiale (il contributo elastico rispetto a quello viscoso). Da ciò appare evidente come, effettuare analisi fotoreologiche per monitorare il comportamento di  $G'$  e di  $G''$ , sia fondamentale per definire con rigore queste transizioni a cui la resina va incontro mentre reticola.

In Figura 68 vengono riportate le curve di  $G'$  in funzione del tempo per tutte le 6 formulazioni. Quando la luce è spenta il modulo  $G'$  è piccolo e costante per tutte le formulazioni e questo ne sottolinea la natura di fluidi viscosi. Allo stesso tempo, però, l'introduzione man mano crescente di una fase solida rigida quale il VBA incrementa il modulo conservativo delle resine composite rispetto a quello della resina tal quale. Dopo 60 s si è accesa la lampada UV, e  $G'$ , quasi fin da subito ha incominciato (così come  $G''$  e la viscosità complessa) a crescere esponenzialmente. Inizialmente, la crescita più rapida di  $G'$  rispetto a  $G''$  ha consentito alle formulazioni di raggiungere il punto di gelificazione. Successivamente, l'esposizione prolungata alla sorgente elettromagnetica ha permesso

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

la continuazione della reazione di fotoreticolazione fino a raggiungere un secondo plateau di  $G'$  costante.

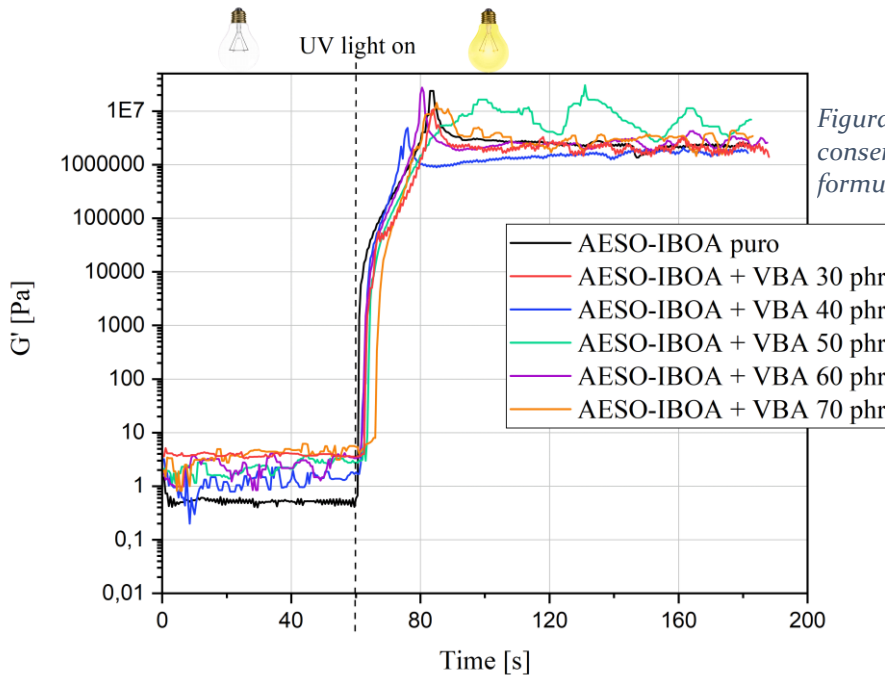


Figura 68 - Curve fotoreologiche, modulo conservativo vs tempo per tutte le formulazioni preparate

In *Figura 69* viene mostrato l'aumento di  $t_{gel}$  quando aumentano i phr di VBA introdotto nello slurry. Entrando nel merito del caso, quest'ultimo aumenta dai circa 1,5 s richiesti per la resina grezza ai circa 5,8 s necessari per la resina caricata con 70 phr di VBA.

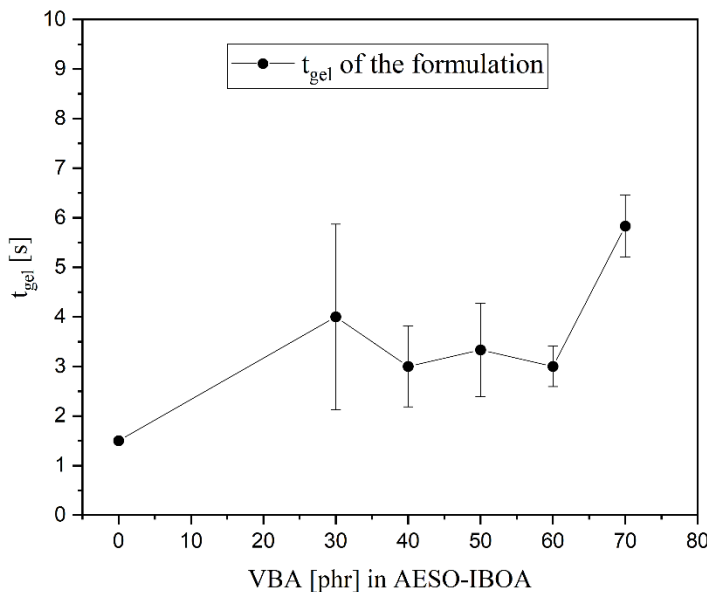


Figura 69 - Tempo di gelificazione in funzione dell'aumento dei phr di VBA introdotti nella resina pura

Ad occhio, invece, le velocità di reticolazione, corrispondenti alla pendenza della curva di  $G'$ , rimangono simili per tutte le resine. Effettivamente, solamente la pendenza della curva della resina pura e, quindi il curing rate di quest'ultima, sembrerebbe un poco superiore a quello di tutte le altre formulazioni. Da queste ultime osservazioni è possibile affermare che l'aggiunta dei filler silicei non causa un'alterazione rilevante della velocità di fotoreticolazione, ma aumenta il tempo necessario a raggiungere la gelificazione. Ciò è diretta conseguenza del fatto che il curing rate è una grandezza tendenzialmente microscopica, mentre il tempo di gelificazione rispecchia un comportamento

principalmente macroscopico. I monomeri e gli oligomeri fotosensibili sono sempre gli stessi perciò anche la velocità intrinseca delle singole reazioni di fotoreticolazione tenderà a restare costante. Quello che cambia è che i simultanei effetti schermante, diluente e di aumento della viscosità introdotti dal VBA ridurranno le reazioni di fotoreticolazione possibili assieme alla mobilità delle catene polimeriche. In conseguenza di ciò la matrice polimerica avrà bisogno di più tempo per generare la rete termoindurente. Questo comportamento conferma quanto si era già concluso per l'analisi Foto-DSC (*par. 3.2.2.*).

Al di là delle fluttuazioni date dai limiti di sensibilità dello strumento, invece, una volta raggiunto il secondo plateau,  $G'$ , non parrebbe avere un andamento crescente in funzione dell'aumento dei phr di VBA, come si è riscontrato precedentemente. Questo potrebbe suggerire un buon bilanciamento tra due effetti contrastanti; se è vero che i filler da un lato costituiscono un rinforzante rigido ed elastico per il composito, dall'altra ostacolano la conversione della matrice polimerica a polimero indurito, riducendone la densità di reticolazione e, conseguentemente, le proprietà meccaniche.

Tutte le considerazioni appena fatte si ritrovano anche rispetto all'andamento del loss o damping factor in funzione del carico di polveri vetrose (*Tabella 6*). Ciascun valore di  $\tan\delta$  esposto è riportato prendendolo dal campione col comportamento che più si avvicina a quello medio, come media sulle  $\tan\delta$  registrate ogni 0,5 s dallo strumento. In particolare per i primi 60 s nel caso del loss factor per la resina liquida (lampada spenta) e tra il 90° secondo fino a fine prova per il polimero reticolato (lampada accesa). Per una questione di semplicità di lettura si sono riportati i  $\tan\delta$  solo per le formulazioni pura, 30 phr e 70 phr.

*Tabella 6 - Damping (loss) factor sia prima che dopo la reticolazione per la resina pura, e per le resine composite a 30 e a 70 phr di VBA*

Tan $\delta$ [-], lampada off			Tan $\delta$ [-], lampada on		
AESO-IBOA puro	AESO-IBOA + VBA 30 phr	AESO-IBOA + VBA 70 phr	AESO-IBOA puro	AESO-IBOA + VBA 30 phr	AESO-IBOA + VBA 70 phr
5,4 ± 5,5	1,2 ± 0,4	9,4 ± 16,6?	0,04 ± 0,02	0,18 ± 0,14	0,08 ± 0,07

A causa di fluttuazioni piuttosto intense registrate dallo strumento nel caso dei loss factor della resina liquida con 70 phr di VBA, il valore medio riportato in tabella non è affidabile per fare delle considerazioni. Per ricerche future si consiglia di ripetere con più attenzione il calcolo di questo parametro per molte delle resine ceramiche più caricate, dal momento che i dati sperimentali ad esse associati riportano la stessa problematica strumentale.

### 3.3. Caratterizzazione delle proprietà termomeccaniche dei campioni stampati e considerazioni in merito ai processi di stampa e di sinter-cristallizzazione

Dopo aver studiato le proprietà delle resine sotto più punti di vista (*par. 3.1. & 3.2.*), sono stati stampati dei campioni per l'analisi delle proprietà termomeccaniche e dei manufatti (giroidi e strutture a nido d'ape) per valutare l'affidabilità del processo di stampa e di densificazione termica. Lo scopo dell'analisi DMTA vuole essere quello di valutare se, effettivamente, i filler vetrosi apportano delle proprietà rinforzanti nei compositi, così da consigliarne l'uso nella produzione di oggetti rispetto al termoindurente puro. D'altro canto, lo scopo della stampa e della sinterizzazione di oggetti più complessi vuole essere quello di focalizzare le considerazioni teoriche ricavate dalle analisi precedenti per trovare all'atto pratico dei parametri tecnici di produzione validi.

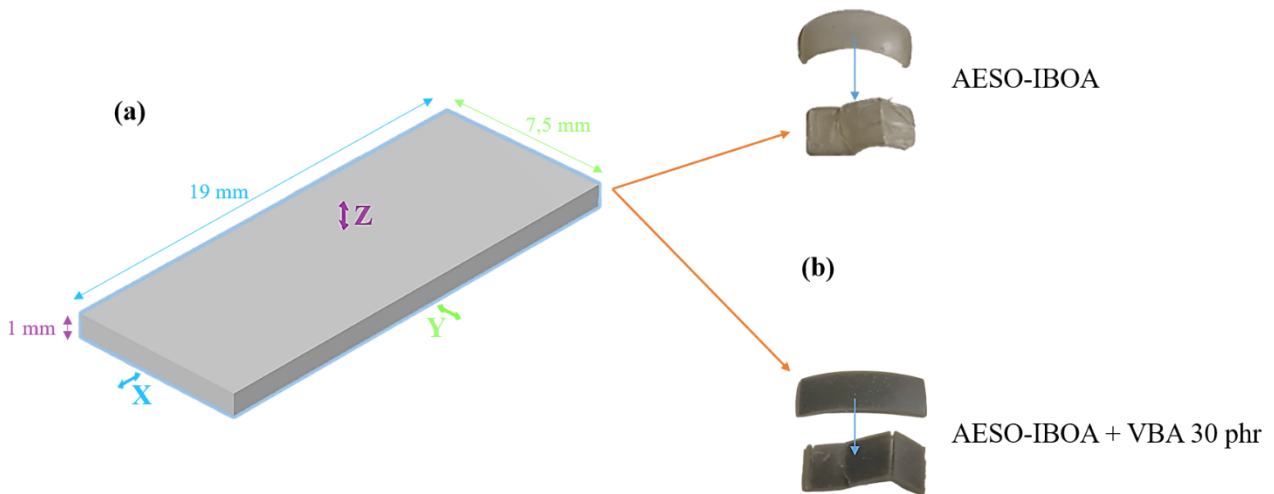
#### 3.3.1. Analisi termica dinamo-meccanica (DMTA)

Prima di stampare le formulazioni, queste ultime sono sempre state precedentemente sottoposte ad un programma di mixing e di defoaming come esposto nel *paragrafo 2.2*. I parametri di stampa UV,

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

invece, sono stati adattati in base alla formulazione usata in quel momento. Nello specifico, per la resina pura, sono stati usati 2 s di irraggiamento per tutti i layer, mentre per le resine ceramiche a 30 e a 40 phr di VBA sono stati usati 10 s di irraggiamento per i primi layer e 5 s di esposizione per i layer successivi. Per la formulazione di VBA 50 phr, infine, si sono incrementati ulteriormente i tempi di esposizione fino a 12 s per i primi layer e a 6 s per i layer successivi. Questa differenziazione si è resa necessaria per assicurare una buona qualità di stampa, anche nel caso di resine ceramiche in cui la fotosensibilità delle formulazioni è minore (*par. 2.4., 3.2.2. e 3.2.3.*). Va anche ricordato che le polveri di VBA, a causa dell'ossido ferrico che contengono, presentano una colorazione scura che, potenzialmente, ne incrementa la capacità di assorbire la radiazione luminosa. La soluzione di irradiare per più tempo i primi layer, inoltre, è adottata per assicurare che questi, durante la fase di fotoreticolazione, abbiano più tempo per poter aderire alla piattaforma di crescita.

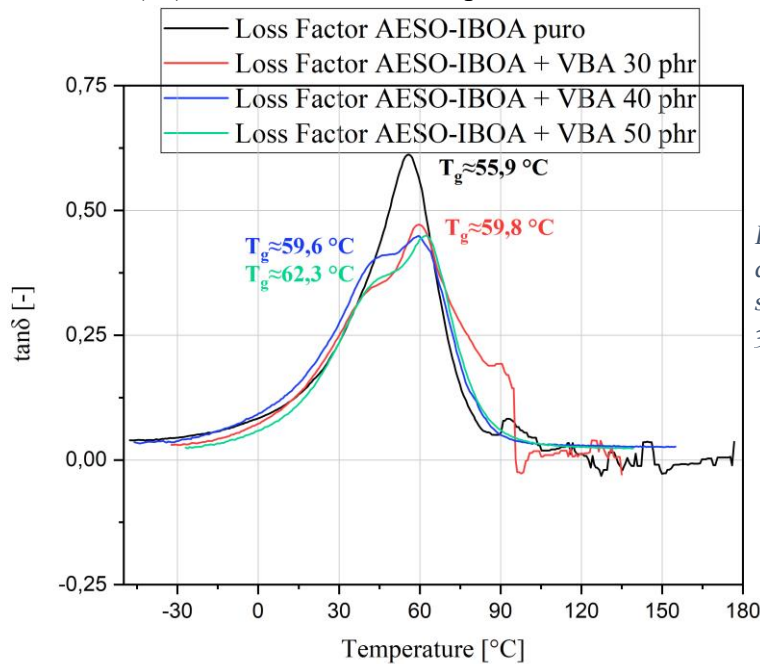
Le dimensioni da progetto (teoriche) dei provini stampati vengono specificate nella *Figura 70a*, mentre in *Figura 70b* vengono mostrati i provini effettivamente stampati prima e dopo la prova DMTA nella versione pura e al 30 phr di VBA. La stampante utilizzata per realizzare questi provini rettangolari è la "Phrozen Sonic Mighty 4K", ed ogni strato di stampa aveva uno spessore di 50  $\mu\text{m}$ .



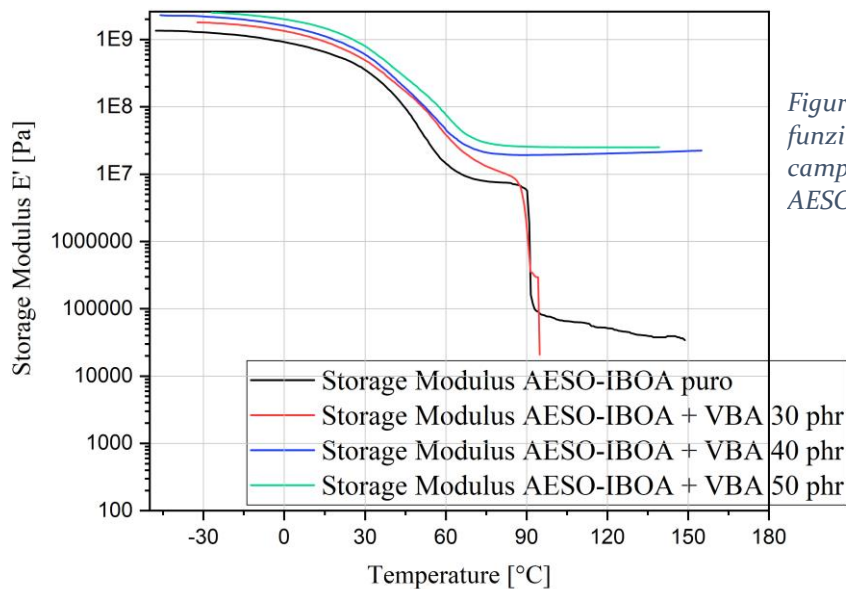
*Figura 70 - I provini DMTA da file (a) e quelli effettivamente stampati prima e dopo la prova dinamo-meccanica (b)*  
Non sono stati stampati provini al 60 e al 70 phr di filler ceramico poiché, intanto, carichi così elevati di VBA difficilmente sono ben legati ed incorporati dalla ridotta matrice termoindurente. Ne consegue che, manufatti compositi con alti phr di carica ceramica, oltre ad essere difficilmente fotoinduribili, manifestano anche una ridotta consistenza e resistenza, perché non hanno sufficiente matrice termoindurente in grado di tenerli insieme. Ovviamente, tutti i provini rettangolari prima di essere sottoposti a DMTA sono stati sottoposti a fasi di post-processing di lavaggio e di post-curing, come spiegato dettagliatamente nel *paragrafo 2.2.*

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

Di seguito, in *Figura 71* e in *Figura 72*, vengono riportate le curve del loss factor ( $\tan\delta$ ) e del modulo conservativo ( $E'$ ) in funzione della temperatura.



*Figura 72* – Il loss factor ( $\tan\delta$ ) in funzione della temperatura ( $T$ ) per i campioni stampati in AESO-IBOA ed AESO-IBOA + 30, 40 e 50 phr di VBA



*Figura 71* - Il modulo conservativo ( $E'$ ) in funzione della temperatura ( $T$ ) per i campioni stampati in AESO-IBOA ed AESO-IBOA + 30, 40 e 50 phr di VBA

Come sopraindicato (*par. 2.3.8.*), il massimo nel grafico della  $\tan\delta$  contro la  $T$  viene associato alla temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  del polimero, per la frequenza di sollecitazione a trazione di 1 Hz. Per l'AESO-IBOA al 50:50 %wt (resina pura) il massimo è posto a 55,9 °C, e questo è abbastanza in accordo con i 59 °C misurati in altri studi del gruppo [H]. All'aumentare dei phr di filler aggiunti nelle resine composite, si nota un leggero effetto benefico sull'aumento della temperatura di transizione vetrosa, che raggiunge il suo massimo a 62,3 °C per la formulazione a 50 phr di VBA. Si nota, inoltre, che per tutte le formulazioni composite la forma del picco non è più netta e definita come nella formulazione polimerica ma diventa più irregolare, con una gobba, quasi con un andamento bimodale. Questa variazione della forma del picco suggerisce che, nonostante tutti gli sforzi per rendere gli slurry il più possibile distribuiti e, dunque, omogenei, nella realtà la distribuzione della polvere silicea non è perfettamente costante. Nei fatti ciò si traduce in una

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

distribuzione della  $T_g$  assunta dal composito fotoindurente, rendendo variabile tale transizione in funzione della microregione considerata nel campione. Si sottolinea, inoltre, il fatto che, a 89,6 °C per la resina grezza e a 87,1 °C per la resina con VBA a 30 phr, i provini si sono rotti. Questo evento è evidente sia dalla *Figura 70b* mostrata precedentemente che dall'andamento mozzato/totalmente casuale assunto dalle curve  $\tan\delta$  ed  $E'$  nelle *Figure 71 e 72*. A seguito della rottura dei provini queste prove non avranno più alcun valore per temperature superiori agli 89,6°C e agli 87,1 °C.

Per quel che concerne il grafico di  $E'$ , si può affermare che il suo andamento segue un comportamento sovrapponibile a quello del modulo di elasticità o di Young  $E$  teorico, valido per un generico materiale polimerico in funzione dell'aumento della temperatura. Questo non fa che confermare la proporzionalità fra questi due moduli già discussa nel *paragrafo 2.3.8*. Il modulo  $E'$ , infatti, in tutte le formulazioni presenta una caduta di circa 2-3 ordini di grandezza riscaldando i materiali, evidenziando la transizione da solido rigido vetroso (a basse temperature) a solido morbido gommoso (ad alte temperature), una volta raggiunto il plateau gommoso. Simultaneamente si può vedere un leggero incremento di  $E'$  proporzionale al VBA aggiunto. L'analisi DMTA, pertanto, aiuta a comprendere l'effettivo ruolo giocato dai filler sulle proprietà meccaniche del composito. Se, dall'analisi fotoreologica (*par. 3.2.3.*), sembrava esserci un bilanciamento tra i due effetti contrastanti di introduzione di una fase rinforzante rigida/elastica e di riduzione della densità di reticolazione, ora sembrerebbe avere un poco la meglio la prima. Si delinea tale prospettiva perché  $E'$ (fotoindurente) <  $E'$ (fotoindurente composito) a differenza di un  $G'$ (fotoindurente)  $\approx$   $G'$ (fotoindurente composito) come osservato invece nella prova fotoreologica. I filler di VBA, pertanto, sembrerebbero apportare un blando effetto irrigidente-rinforzante al termoindurente composito, che potrebbe essere reso più marcato attraverso una funzionalizzazione superficiale del VBA, così da migliorarne il contatto interfacciale con la matrice polimerica. In *Tabella 7* vengono brevemente ricapitolate le  $T_g$  già discusse ed, assieme ad esse, vengono riportati i valori dei moduli conservativi in corrispondenza del plateau gommoso ( $E_R'$ ). Per il valore di  $E_R'$  è stato arbitrariamente scelto un modulo conservativo ben centrato nella regione del plateau gommoso, in questo caso a 105 °C per tutte le formulazioni. Siccome i campioni in termoindurente puro ed in termoindurente + VBA 30 phr si sono rotti prima di tale temperatura e, precisamente proprio quando stavano per entrare nella regione del comportamento morbido-gommoso, giusto per una stima di massima si è supposto che lo storage modulus alla  $T$  di rottura possa essere prossimo al valore medio assunto da  $E_R'$  nel caso in cui la prova fosse continuata. La DMTA è poi stata utilizzata anche per calcolare una stima della densità di reticolazione del fotoindurente polimerico attraverso l'equazione 16 [70, 71]:

$$v_c = \frac{E_R'}{3R(T_g + 40)} \quad (16)$$

In cui  $v_c$  è il numero di nodi chimici per unità di volume (crosslinking density, mol/L) per un generico polimero termoindurente e  $R = 8314,46$  (L\*Pa)/(mol\*K) è la costante universale dei gas.

*Tabella 7 - Riassunto delle  $T_g$ , dei  $E_R'$  e del  $v_c$  assunti dai campioni stampati in AESO-IBOA ed AESO-IBOA + 30, 40 e 50 phr di VBA*

	$T_g$ [°C]	$T_g$ [K]	$E_R'$ (105 °C) [Pa]	$v_c$ [mol/L]
<b>AESO-IBOA puro</b>	55,9	329,05	6,08978E+06	0,661548
<b>AESO-IBOA + VBA 30% wt</b>	59,8	332,95	7,28148E+06	-
<b>AESO-IBOA + VBA 40% wt</b>	59,6	332,75	1,96917E+07	-
<b>AESO-IBOA + VBA 50% wt</b>	62,3	335,45	2,51994E+07	-



Ovviamente, il valore di  $v_c$  calcolato con  $E_R' = E'$  (89.6 °C) andrà preso come un valore impreciso/inaccurato dal momento che a quella temperatura il polimero si stava appena affacciando alla regione del plateau gommoso. Ad ogni modo è dello stesso ordine di grandezza di quello calcolato in un'identica formulazione di un precedente lavoro del gruppo di ricerca (0,66 contro 1,2 mol/L) [H]. Per i fotoindurenti contenenti i filler ceramici non è stata calcolata la crosslinking density poiché, la formula usata, probabilmente, è valida solo per le resine pure. In quelle composite, infatti,  $v_c$  non è più unicamente proporzionale ad  $E_R'$ , perché non dipende più soltanto dal grado di fotoreticolazione ma anche dall'effetto di rinforzo del filler. A conferma di ciò, in letteratura, questa formula si trova sempre applicata per il calcolo della  $v_c$  di sistemi polimerici termoindurenti.

### 3.3.2. Considerazioni in merito al processo di stampa MSLA e al trattamento termico di sinter-cristallizzazione

Dal momento che per ottenere i manufatti ceramici densi alla fase di stampa UV segue quella di trattamento termico in forno, si preferisce trattare entrambi gli step con continuità nello stesso paragrafo. Come anticipato nel *par.* 3.3., oltre ai campioni per la DMTA, sono state stampate anche due strutture di forma complessa, al fine di mettere alla prova la precisione del metodo di stampa MSLA e del processo di sinter-cristallizzazione. All'atto pratico si sono decisi di realizzare dei giroidi e delle strutture a nido d'ape (honeycomb), cioè strutture caratterizzate da un'elevata superficie interfacciale specifica. I giroidi, infatti, sono solidi tridimensionali periodici costituiti da pareti curve e sottili con all'interno piccoli volumi aperti. Gli honeycomb, invece, sono strutture molto snelle e leggere composte dalla ripetizione di celle esagonali a pareti sottili. I giroidi metteranno preferenzialmente alla prova il processo di stampa UV, perché se questa tecnica non è sufficientemente precisa è facile che della resina reticoli nei volumi interni alla struttura. I secondi, d'altronde, metteranno principalmente alla prova il processo di sinterizzazione, trattandosi di strutture molto delicate. Le formulazioni designate per ottenere i pezzi ceramici sinterizzati sono quelle a 50, a 60 e a 70 phr di VBA. Non sono stati stampati oggetti con le formulazioni a 30 e a 40 phr di filler siliceo poiché, seppur più fotoreattive, il ridotto quantitativo di VBA in esse contenuto genererebbe corpi marroni affetti da problemi di delaminazione, forte ritiro e porosità. Queste problematiche non trascurabili, durante i processi di debinding e di sinterizzazione possono causare la deformazione fino al collasso del pezzo, qualora siano troppo accentuate.

La stampante adottata per stampare questi oggetti è la "Prusa SL1S Speed", ed è stata regolata per sovrapporre monolayer dello spessore di 50  $\mu$ m. Nelle *Tabelle 8 e 9* vengono indicati i parametri tecnici di stampa scelti per stampare sia i giroidi che le strutture a nido d'ape. Nel nostro caso specifico, si sono stampati quattro giroidi e tre strutture a nido d'ape, le cui dimensioni da file vengono illustrate in *Figura 73*. Per quel che concerne i giroidi ne sono stati stampati tre, di dimensioni 12x12x12 mm; uno per ciascuna formulazione contenente un diverso quantitativo di VBA. Un giroide più grande dalle dimensioni di 15x15x15 mm, è poi stato stampato unicamente con la resina a 60 phr di VBA. Per quel che riguarda le tre strutture a nido d'ape realizzate, similmente ai giroidi, anch'esse erano composte da una resina ceramica con un quantitativo crescente di VBA, a partire da quella a 50 phr fino a quella con 70 phr.

Tabella 8 - Parametri tecnici di stampa adottati per la realizzazione dei giroidi

	Giroide 50 phr (12 mm)	Giroide 60 phr (12 mm)	Giroide 60 phr (15 mm)	Giroide 70 phr (12 mm)
Esposizione primi layer	38 s	52 s	60 s	67 s
Esposizione layer successivi	5,5 s	5,7 s	5,7 s	6 s
Profilo di stampa	lento	lento	lento	lento

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

Tabella 9 - Parametri tecnici di stampa adottati per la realizzazione degli honeycomb

	Honeycomb 50 phr	Honeycomb 60 phr	Honeycomb 70 phr
Esposizione primi layer	37 s	50 s	65 s
Esposizione layer successivi	5,5s	5,7 s	6 s
Profilo di stampa	lento	lento	lento

I giroidi e gli honeycomb, rispetto ai campioni per la DMTA, necessitano di tempi di esposizione maggiori.

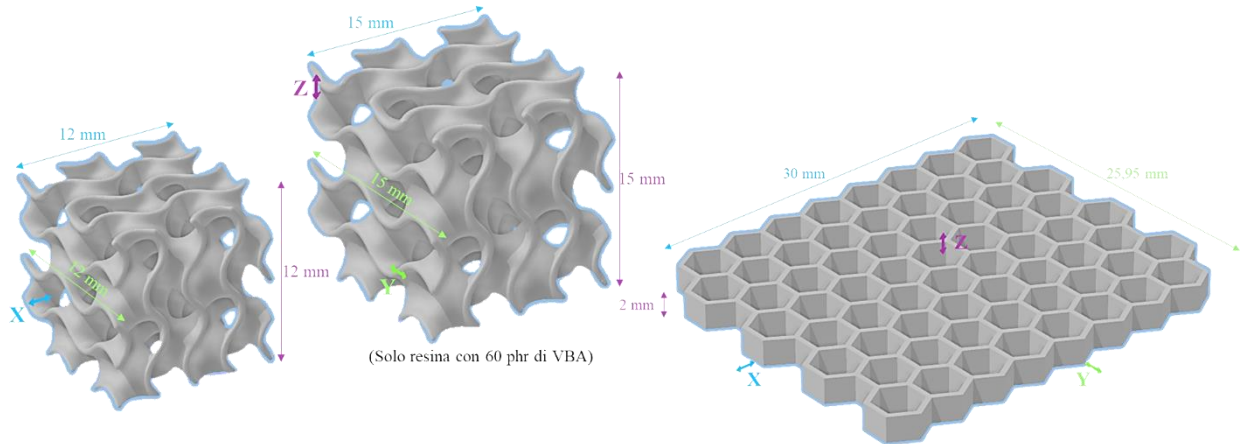


Figura 73 - Dimensioni teoriche (da progetto) dei giroidi e delle strutture a nido d'ape

Le ragioni di ciò sono diverse. Intanto sono realizzati con formulazioni mediamente più caricate e quindi meno fotoreattive (vedasi par. 3.2.2. e 3.2.3.), e poi perché presentano geometrie più complesse. Ad esempio, un problema comune prima di trovare i corretti parametri si stampa, è stato quello del distacco prematuro dalla piattaforma di costruzione (par. 1.2.). Questo è un problema comune nelle configurazioni bottom-up e, nel nostro caso, è dovuto al fatto che rispetto ai provini DMTA rettangolari i giroidi e gli honeycomb presentano una ridotta superficie di contatto con la piattaforma assieme ad un peso dell'oggetto maggiore. L'unico modo per eliminare questo problema è stato quello di incrementare sensibilmente il tempo di irradiazione dei primi strati, così da lasciare più tempo alla resina in fase di reticolazione di attaccarsi alla piattaforma. Nonostante questi problemi iniziali, una volta trovati i giusti parametri tecnici, si è riusciti a stampare correttamente sia i giroidi che le strutture a nido d'ape. Come si può vedere dalla Figura 74, anche per le resine con più phr di polveri di VBA, si sono ottenuti manufatti stampati di distinta qualità geometrica e dimensionale. Pertanto, si può affermare che la Vat photopolymerization è una tecnica di additive manufacturing sufficientemente precisa e risoluta, in grado di creare anche oggetti particolarmente complessi (come i giroidi), mantenendo una buona qualità dei dettagli superficiali.

Anche in questo caso, come per i campioni DMTA, dopo la "foto-stampa" ogni manufatto composito è stato dapprima lavato in un bagno ad ultrasuoni e, in seguito, è stato lasciato per 5 min in una "Phrozen curing station" a completare il processo di reticolazione.

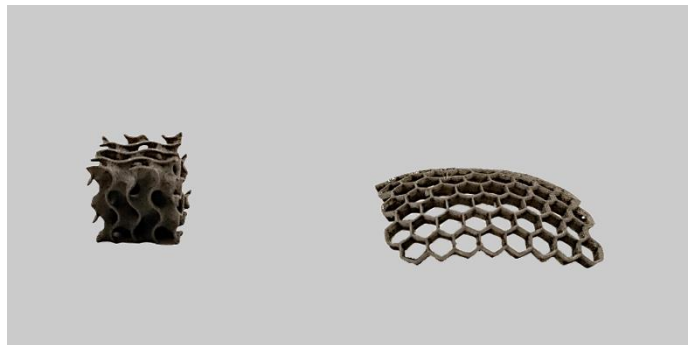
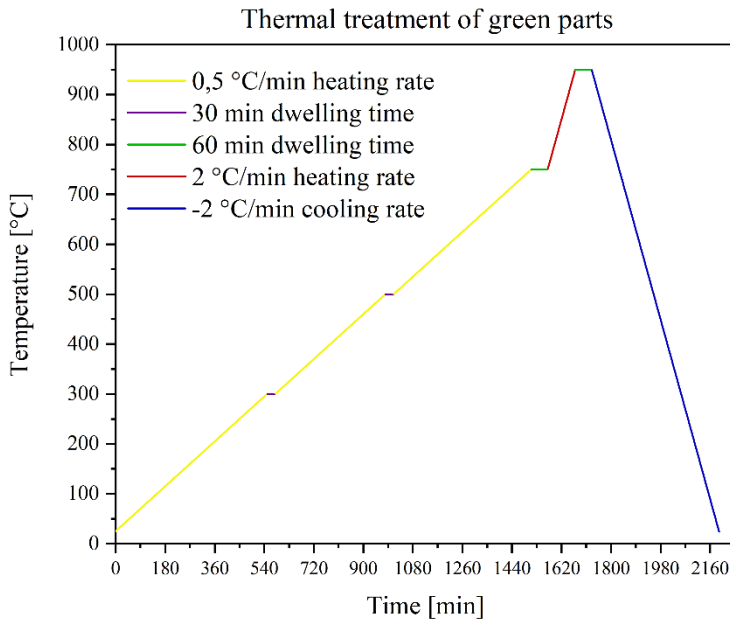


Figura 74 - Giroide e honeycomb subito dopo la fase di post-curing

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

Come accennato nel *paragrafo 2.4.*, per effettuare la post-elaborazione (debinding e sinterizzazione) degli oggetti allo stato crudo si è utilizzato un forno “Carbolite CWF 1300”. L’atmosfera scelta per il trattamento è quella atmosferica (l’aria), dal momento che l’analisi TGA non ha riscontrato differenze a confronto con un’atmosfera inerte (*vedasi par. 3.2.1.*). La rampa termica che si è deliberata è mostrata in *Figura 75* ed è principalmente frutto dei risultati forniti dalle prove DSC ed HSM condotte sul vetro e TGA eseguita sulla resina pura reticolata.

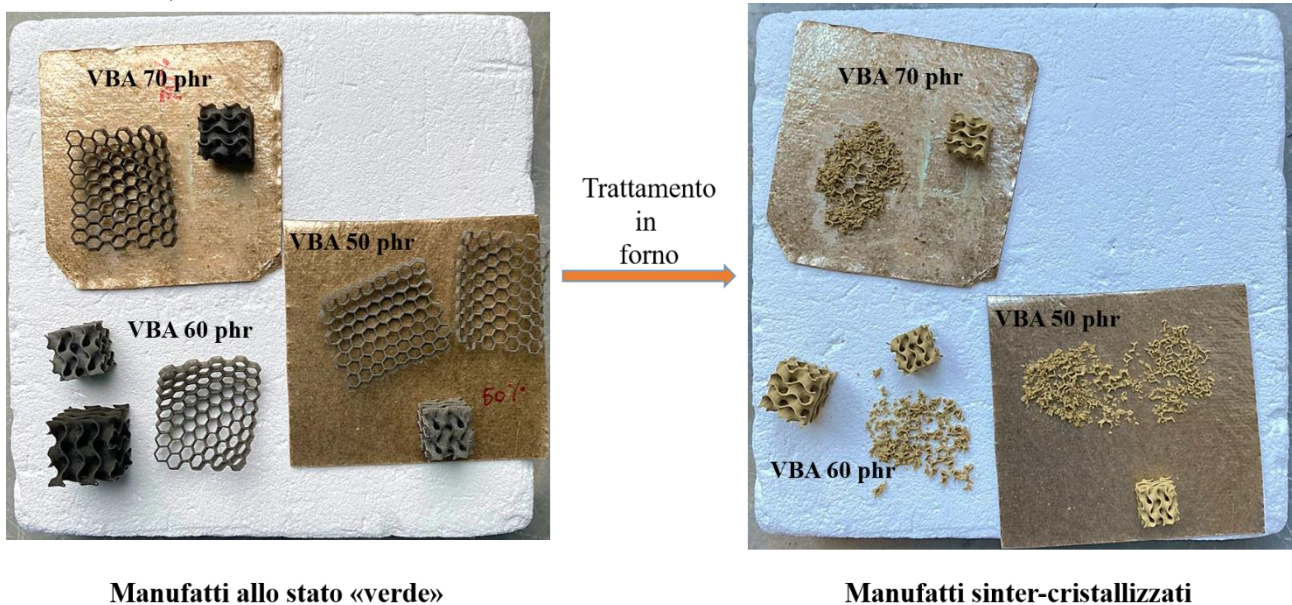


*Figura 75 - Rampa termica seguita per convertire i corpi compositi allo stato verde in pezzi ceramici densi*

Entrando nel merito di tale programma termico si può vedere che è composto da 3 fasi principali e che comincia da  $T_{amb}$ . La 1° fase è articolata in 3 rampe di riscaldamento lente da 0,5 °C/min l’una, interrotte da altrettante soste isoterme: due di esse sono da 30 minuti rispettivamente a 300 e a 500 °C, mentre l’ultima dura 60 minuti a 750 °C. Lo scopo di questa lenta rampa termica è duplice. Da un lato si vuole degradare lentamente la matrice termoindurente che, proprio fra i 260 °C e i 650 °C, mostra il maggiore tasso di perdita di peso. I tempi di permanenza a 300 e a 500 °C servono proprio affinché non si verifichi un tasso di ritiro troppo repentino con la conseguente liberazione violenta di specie gassose (*par. 2.4. & 3.2.1.*). Il gas derivante dalla degradazione della matrice potrà diffondere nel materiale ed essere rilasciato all’esterno mentre il tasso di ritiro rimarrà controllato. Così facendo il verde potrà liberarsi della matrice polimerica senza andare incontro a deformazioni o a cricature, raggiungendo lo stato di corpo marrone. Dall’altro lato, si prolunga il riscaldamento dolce della fase di debinding fino a 750 °C, così da valorizzare il più possibile la prima fase di sinterizzazione cinematicamente indipendente dalla cristallizzazione. I manufatti, in questo modo, potranno raggiungere un buon grado di densificazione prima che la cristallizzazione superficiale subentri nel contrastare l’attività della sinterizzazione per flusso viscoso (*par. 3.1.1.*). A tutto ciò segue una 2° rampa riscaldante un po’ più veloce da 2 °C/min da 750 °C fino al raggiungimento dei 950 °C. I manufatti, poi, all’isoterma di 950 °C vengono lasciati per un tempo di permanenza (dwelling time) di 60 minuti. Questa seconda fase è utile per completare la cristallizzazione e, dunque, la sinter-cristallizzazione del materiale vetroso, per trasformarlo in un vetroceramico compatto. Questa fase è meno critica della prima, dal momento che buona parte della sinterizzazione è già avvenuta e che l’evacuazione dei fumi dal cuore dell’oggetto è un problema ormai definitivamente superato. Come si è visto dalla TGA, infatti, la degradazione termica del polimero non si protrae oltre i 675 °C. Tutto questo consente di preoccuparsi in minor misura del trattamento termico e di poter attuare una velocità di riscaldamento superiore. Non è consigliato portare gli oggetti stampati a temperature superiori ai

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

950 °C poiché, già attorno ai 1000 °C, le parti potrebbero cominciare a rigonfiarsi, per liberazione di ossigeno molecolare a seguito della parziale riduzione del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Infine, si ha una 3° rampa di raffreddamento, che con una velocità di -2 °C/min, riporta i manufatti densificati a T<sub>amb</sub>. In questo stadio i corpi sinterizzati sono termicamente stabili, pertanto, l'unica accortezza da rispettare è di attuare un raffreddamento che fornisca un gradiente termico limitato tra la superficie ed il cuore del materiale. Un  $\nabla T$  elevato tra cuore e superficie del pezzo, infatti, può portare a superare la resistenza allo snervamento del materiale inducendo deformazioni plastiche permanenti e tensioni termiche residue all'interno del corpo. Nei casi peggiori, quando superano la resistenza a rottura o la resistenza a snervamento in un materiale fragile, possono liberarsi generando cricche. Per questo motivo si è scelta una rampa moderata di 2 °C/min che, allo stesso tempo, consentisse di ridurre i tempi richiesti dal trattamento termico. Complessivamente il ciclo termico completo ha richiesto circa 36,5 ore, ed in *Figura 76* vengono mostrati i manufatti prima (allo stato verde) e dopo (allo stato sinter-cristallizzato) il trattamento termico in forno.



*Figura 76 - Manufatti prima e dopo il trattamento termico in forno*

Come si può notare, fin da subito, nonostante tutte le accortezze sopraccitate, le strutture a nido d'ape non hanno retto al trattamento termico. Infatti, se da un lato è difficile con le tecnologie di VAT photopolymerization ottenere manufatti ceramici monolitici a causa dell'elevato quantitativo di matrice fotoindurente da degradare (*par. 2.4.*), dall'altro strutture troppo fini e sottili difficilmente posseggono le proprietà meccaniche necessarie per sopportare gli sforzi termici, sempre presenti anche in minima misura durante un trattamento termico. I giroidi, d'altro canto, essendo strutture un po' più robuste hanno sopportato il trattamento in forno con un buon risultato finale. In *Figura 77* vengono condivise fotografie più specifiche per ciascun giroide ottenuto con una formulazione con diverso quantitativo di VBA. Alla vista non appaiono differenze tangibili dall'uso di una formulazione rispetto che ad un'altra, solamente un maggiore ritiro nei manufatti derivanti da resine ceramiche meno cariate. Solo per scopo divulgativo, dopo il processamento in forno dei giroidi da 12 mm nominali con un calibro digitale si è misurato il lato di quello da 70 phr di VBA ed è risultato essere pari a 9,2 mm, mentre per quelli da 60 e da 50 phr il lato del giroide si è ridotto a 8,8 mm e a 8,2 mm. Il ritiro volumetrico porta ad un'incertezza sulla dimensione finale delle parti stampate, e potrebbe essere studiato più approfonditamente a livello empirico negli studi successivi inerenti l'argomento.

A livello teorico, rispetto alle dimensioni da progetto (file) trasmesse alla stampante 3D, tre sono le fasi in cui può verificarsi una contrazione delle dimensioni più o meno accentuata:

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

a) Durante la fase di reticolazione.

Come si è accennato nei *paragrafi 1.3.2.1 e 1.3.2.2.*, durante la fotoreticolazione si ha sempre un minimo fenomeno di ritiro poiché si sostituiscono legami deboli intermolecolari di Van der Waals (distanze medie dell'ordine di  $\sim 3-5 \text{ \AA}$ ) con forti legami intramolecolari covalenti C-C (distanza di legame pari a circa  $1,54 \text{ \AA}$ ) [I, Q].

b) Durante la fase di debinding e di sinterizzazione.

Come si è discusso poco sopra e nel *par. 2.4.*, nella deceratura il restringimento è conseguenza della perdita di massa dovuta alla decomposizione del legante polimerico e dunque è direttamente proporzionale alla sua frazione in peso. Nella sinterizzazione il ritiro, invece, dipende dall'efficacia dei processi di diffusione e densificazione che si verificano tra i granuli del compatto di polvere. Pertanto, in quest'ultimo caso, il meccanismo dipenderà dalla dimensione e dalla distribuzione delle particelle (*par. 1.3.1. & 2.4.*) e dallo specifico trattamento termico adottato [P].

Figura 77 - Zoom sui giroidi sinter-cristallizzati a partire dai pezzi stampati con gli slurry ceramici a 50, 60 e 70 phr di VBA



Un altro aspetto visibile è la differente colorazione assunta dai manufatti densificati ceramici rispetto a quelli compositi appena stampati. I primi sono di color ocra mentre i secondi, decisamente più scuri, sono quasi neri. Dal momento che la colorazione della resina pura è giallina non potrà essere responsabile di questa diversa colorazione che, invece, come nel pellet sinterizzato per la dilatomètria (*Figura 61*), andrà attribuita alla formazione delle fasi cristalline per T di trattamento superiori a  $T_x$  ( $\sim 780 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Al tatto, i giroidi ceramici così ottenuti, sembrano abbastanza delicati e facilmente friabili. La ragione di ciò può essere attribuita ad un certo quantitativo di porosità e di fessure residue, ma anche al fatto che, comunque, si sono realizzati degli oggetti con delle pareti molto sottili e complessivamente ricchi di volumi interni aperti.

In sintesi, si può dire che, i prodotti ricavati dai processi di stampa UV e di sinterizzazione sono di buona qualità e pronti per essere consegnati ad applicazioni funzionali. Del resto, però, in futuro bisognerà continuare a perfezionare sia i parametri fotosensibili della resina di origine naturale, che quelli tecnici tipici del processo di stampa, così da ridurre al minimo questi difetti e poter impiegare i densi ceramici anche in alcune applicazioni più strutturali.

Ricerche parallele sul tema suggeriscono che è possibile ottenere oggetti densi sostituendo il processo di sinterizzazione a caldo con processi di *sinterizzazione a freddo* mediante “attivazione alcalina” dei vetri [J, L]. L’idea è quella di lasciare per qualche ora gli oggetti compositi realizzati per mezzo della stampa UV in una soluzione basica riscaldata, contenente alte concentrazioni di NaOH o di KOH. Tali soluzioni alcaline dovrebbero portare alla parziale degradazione della matrice polimerica fotoindurente e, simultaneamente, per mezzo di un processo di attivazione alcalina, sostenere la produzione di un gel ricco di nuove fasi cristalline dal vetro. Queste nuove fasi cristalline, composte

### 3. Risultati ottenuti e conseguente discussione

principalmente da silicati di calcio idrati e da alluminio silicati di sodio idrati (fase simil zeolite), dovrebbero generare una matrice cementizia capace di integrare e di consolidare i grani di VBA. Allo stesso tempo, la generazione della fase simil zeolite, dovrebbe portare alla formazione di gruppi superficiali reattivi (siti attivi), capaci di legare fisicamente o chimicamente (fisisorbimento e chemisorbimento rispettivamente) specifiche molecole, così da conferire ai manufatti creati specifiche proprietà funzionali (*par. 1.*). Il vantaggio nell'adottare questa procedura rispetto alla sinterizzazione a caldo è la rimozione del trattamento termico, il che rende il processo più sostenibile e, probabilmente, riduce gli sforzi a cui è assoggettato il pezzo durante la fase di consolidamento. Lo svantaggio è che la degradazione della matrice polimerica avviene solo in parte, perciò non consente l'ottenimento di componenti ceramici monolitici puri.

## 4. Conclusioni

In questa Tesi sono state preparate e caratterizzate diverse formulazioni fotoreticolabili da fonti biorinnovabili contenenti olio di soia epossidato-acrilato (AESO). Le resine sono state progettate aggiungendo all'AESO il 50 %wt di diluente reattivo monofunzionale isobornil-acrilato (IBOA), poiché l'olio di soia da solo presenta una viscosità troppo elevata per il metodo di stampa MSLA adottato. La resina AESO-IBOA così pensata è poi stata miscelata con polveri di ceneri pesanti vetrificate (VBA), opportunamente macinate e setacciate, in diverse "per cento parti di resina" (phr). Lo scopo del lavoro è stato lo studio di questi slurry ceramici. Nei paragrafi precedenti, sono state indagate ed approfondite le proprietà di stampa UV e di consolidamento mediante trattamento termico di sinter-cristallizzazione delle formulazioni ceramiche. Le nozioni teoriche raccolte, così, sono state sfruttate per stampare oggetti compositi e, poi, per realizzare manufatti in ceramica densi, entrambi di buona qualità dimensionale e di buona precisione geometrica.

Il comportamento ad alte temperature delle polveri silicee è stato investigato con analisi di calorimetria (DSC), di microscopia riscaldante (HSM) e di dilatomètria, mentre la forma e la distribuzione dimensionale delle stesse sono state indagate attraverso l'analisi d'immagine di micrografie FESEM. Da quest'ultima analisi si è capito che le particelle di VBA macinate e setacciate presentano un diametro medio  $d_m \approx 1,4 \mu\text{m}$  ed una forma tendenzialmente allungata. Parallelamente, per avere informazioni sul meccanismo di degradazione termica del polimero, è stata effettuata una prova termogravimetrica (TGA). Da tutte queste prove è risultato che, per il vetro, la  $T_g \sim 618,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , la  $T_x \sim 780 \text{ }^\circ\text{C}$  e la  $T_{ms} \sim 791 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una  $T_f$  compresa tra 1149 e 1183  $^\circ\text{C}$ . Per il polimero, invece, si è trovato che la temperatura alla quale si verifica la massima velocità di degradazione è collocata attorno ai 296  $^\circ\text{C}$ , mentre l'intervallo in cui la perdita di peso si realizza con maggiore forza è tra i 260  $^\circ\text{C}$  e i 650  $^\circ\text{C}$ . In conseguenza di tutto ciò si è pertanto constatata una parziale sovrapposizione dei fenomeni di sinterizzazione e di cristallizzazione. Tale inconveniente è stato superato protraendo la rampa riscaldante di debinding da 0,5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a 750  $^\circ\text{C}$ . La sinter-cristallizzazione dei manufatti ceramici, d'altro canto, è stata protratta sino a 950  $^\circ\text{C}$ , poiché per temperature superiori vi è il rischio di rigonfiamento a causa della riduzione dell'ossido ferrico.

Per quel che concerne le resine, invece, la loro reattività alla luce e, dunque, il loro comportamento di fotoreticolazione, è stato seguito attraverso analisi di foto-calorimetria (Foto-DSC) e fotoreologia man mano che veniva incrementato il quantitativo di VBA in esse presente. Simultaneamente, si è studiato il comportamento reologico delle stesse resine per verificare se la viscosità da esse posseduta fosse idonea al processo di masked stereolithography. Come previsto dalla teoria, l'effetto schermante (scattering ed assorbimento della radiazione UV), diluente e di aumento della viscosità giocato dai filler silicei ha causato una riduzione delle reazioni di fotoreticolazione ergo, un affievolimento del grado di conversione e dell'intensità della reticolazione. Nonostante ciò, la transizione ad un comportamento pseudoplastico delle resine caricate e l'impostazione dei parametri tecnici di stampa più opportuni, hanno premesso di stampare oggetti complicati, anche per resine con 70 phr di VBA. La susseguente analisi termica dinamo-meccanica (DMTA), compiuta sui provini stampati rettangolari, ha consentito di capire l'autentico ruolo giocato dai filler sulle proprietà meccaniche dei compositi, laddove la fotoreologia non è riuscita. I filler di VBA sembrerebbero apportare un limitato e tenue effetto irrigidente-rinforzante ai termoindurenti compositi rispetto al polimero puro. Questo effetto rinforzante, così delimitato, potrebbe essere spiegato mediante fotografie FESEM dell'interfaccia filler ceramico – matrice polimerica, condotte nei prossimi studi sullo stesso materiale.

In futuro, in aggiunta, le formulazioni potrebbero essere rese ancora più sostenibili sostituendo l'IBOA con corrispondenti diluenti reattivi di origine biologica. Diversi ricercatori si sono già incamminati in questa direzione concentrando la loro attenzione sulla sintesi/funzionalizzazione di

#### 4. Conclusioni

diluenti reattivi bio-based, quali: il saccarosio acrilato [70], dimetacrilato di vanillina [71], acrilati a base di eugenolo [72, 73] e derivati dell'acido itaconico [74]. Ma e collaboratori [75] hanno sintetizzato un agente reticolante a base di acido gallico (GACA) che poi hanno copolimerizzato con l'AESO sotto radiazione UV, ottenendo polimeri fotoindurenti con proprietà meccaniche promettenti. Lebedevaite e co. [1], invece, hanno condotto uno studio molto interessante in cui venivano paragonate le proprietà di una resina fotosensibile commerciale con quelle di origine biologica a base di olio di soia epossidato-acrilato. In particolare come monomeri reattivi hanno impiegato l'isobornil-metacrilato (IBOMA, ricavato dagli alberi di pino), l'estere metacrilico (ME, ricavato da olii vegetali), il tetraidrofurfuril-acrilato (THFA, derivato dall'emicellulosa) ed il tetraidrofurfuril-metacrilato (THFMA, derivato dall'emicellulosa). Così facendo, le formulazioni preparate conterrebbero interamente materie prime derivanti da fonti biobased o di riciclo, raggiungendo appieno il goal di un utilizzo consapevole delle risorse disponibili del nostro pianeta.

In conclusione, questa ricerca dimostra la possibilità di sviluppare formulazioni composite ecologiche per la stampa 3D, come possibili ed efficaci alternative alle resine commerciali a base fossile, per la realizzazione di componenti ceramici più o meno densi. Tutto ciò in modo da protendere la VAT photopolymerization in direzione di uno sviluppo completo e accettato su larga scala nel prossimo futuro.



## 5. Ringraziamenti

Penso che ogni essere umano sia un'isola e che, proprio come un'isola, sia il risultato delle proprie caratteristiche genetiche intrinseche (geologiche) e dell'ambiente in cui è cresciuto e in cui quotidianamente "respira" (climatiche-morfologiche). Ritengo che l'ambiente influenzi l'espressione della nostra persona attraverso due vie principali: le esperienze con cui "ci segna/insegna" e le altre persone con cui ci dà la possibilità di condividere (in maniera più o meno rilevante) parte di quello che viene chiamato il Cammino della Vita. Oggi, giunto a 25 anni, sento avvicinarsi la conclusione di una fase importante della mia vita, quella scolastica. Per questo motivo vorrei dedicare gli ultimi pensieri di questa mia Tesi alle persone che hanno reso possibile questo traguardo e che, in parte, hanno contribuito alla maturazione (mi auguro in bene) del mio spirito, di quello che sono adesso.

Vorrei ringraziare i miei genitori per avermi dato la possibilità di intraprendere questo percorso e per avermi sempre supportato, anche nei momenti in cui ero più scoraggiato.

Vorrei ringraziare i miei nonni, che mi hanno sempre coccolato e rinfancato. Quando incominciasti, in maniera un po' inconsapevole il Politecnico, eravate quasi tutti presenti, ora rimani solo tu nonna Elisa. Spero che tutto questo contribuisca a sollevarti d'animo.

Vorrei ringraziare mio fratello Ra e Monti con cui ho vissuto insieme questi ultimi anni di università in Corso Ferrucci e che hanno saputo sopportarmi per tutto questo tempo.

Un grazie sincero al professor Marco Sangermano, conosciuto casualmente tra i banchi di una lezione in cui mi ero "imbucato" per studiare durante il mio secondo anno. In questi mesi, nonostante gli impegni, sei sempre stato disponibile per consigli ed approfondimenti in merito alla preparazione della tesi e sei stato comprensivo, anche quando ho rischiato di perdere tutto il lavoro a seguito del furto subito in treno; l'ho apprezzato molto.

Un altro grazie sincero a Matilde, per avermi pazientemente seguito, passo dopo passo, ad ogni singolo esperimento in laboratorio, e per avermi dato ottimi suggerimenti in merito alla stesura dei dati raccolti. Pur essendo il tuo primo tesista sei stata bravissima!

Un grazie caloroso a Ghiro, a Delgra e a Memensito per i momenti di serenità passati assieme durante le nostre "Balla-laida". Un altro grazie caloroso ai miei amici storici, per i momenti di spensieratezza e dialogo sincero trascorsi insieme, anche nei numerosi periodi per me più impegnativi.

Grazie ai compagni del gruppo PhotoPolymer, per avermi accolto e per aver alleggerito questi miei ultimi mesi trascorsi al Politecnico. Ragazzi, siete veramente un bel gruppo e non avrei mai pensato che tra le "grigie e monotone mura" del Politecnico potesse esserci una realtà allegra e positiva come la vostra, continuate così!

Infine, vorrei dedicare un grazie a tutti quelli che si sono comportati da stronzi nei miei confronti. Il vostro atteggiamento è stato per me benzina, utile ad andare avanti con ancora maggiore convinzione. Se, qualche anno fa non ero ancora particolarmente resistente, voi mi avete "incrudito" rendendomi più resistente e più duro (volendo fare una similitudine sfruttando il gergo tecnico imparato ad ingegneria dei materiali).

*Lasciate che il vento mi scompigli i pensieri,  
che il sole m'irradi e m'assonni i desideri,  
il croscio dell'acqua trasportarmi lontano  
ed il frinire delle cicale assordarmi.  
Così, assopendomi dolcemente, vagabondo nel Tutto  
e contemplo l'orizzonte del Creato;  
come un ramingo la cui sagoma scompare  
oltre le dune del deserto.*

## 6. Appendice

Di seguito viene riportato il significato delle notazioni utilizzate nel testo in modo da favorire una lettura più agevole al lettore.

### Simboli

$\nabla T$	Gradiente di temperatura
A	Assorbanza del mezzo
a	Coefficiente di assorbimento del mezzo
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Allumina
Ar	Argon
B <sub>4</sub> C	Carburo di boro
BaO	Ossido di bario
c	Velocità della luce [ $\approx 299\,792\,458$ m/s]
C	Concentrazione di una generica specie chimica
CaO	Ossido di calcio
C <sub>c</sub>	Concentrazione del colorante (agente assorbente)
C <sub>d</sub>	Profondità di polimerizzazione [mm]
CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Anidride carbonica
C <sub>PI</sub>	Concentrazione del fotoiniziatore
C <sub>w</sub>	Larghezza di polimerizzazione [mm]
d	Dimensione media delle particelle [ $\mu\text{m}$ ]
dL/L <sub>0</sub>	Variazione dimensionale lineare (misurata con analisi dilatometriche) [-]
d <sub>m</sub>	Diametro della moda (distribuzione dimensionale delle particelle, FESEM) [ $\mu\text{m}$ ]
D <sub>p</sub>	Costante di decadimento del fenomeno di assorbimento di un mezzo [mm]
E'	Modulo conservativo o storage modulus (in trazione) [Pa]
E''	Modulo dissipativo o loss modulus (in trazione) [Pa]
E <sub>c</sub>	Esposizione critica (minima) necessaria per portare la resina al punto di gelificazione [mJ/mm <sup>2</sup> ]
E <sub>g</sub>	Energy gap di un materiale [eV]
E <sub>max</sub>	Esposizione massima alla radiazione sulla superficie della resina [mJ/mm <sup>2</sup> ]
E <sub>R</sub> '	Moduli conservativi in corrispondenza del plateau gommoso [Pa]
E <sub><math>\gamma</math></sub>	Energia di un fotone [eV]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ossido ferrico
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ossido misto ferroso-ferrico (magnetite)
FeO	Ossido ferroso
G'	Modulo conservativo o storage modulus (di taglio) [Pa]
G''	Modulo dissipativo o loss modulus (di taglio) [Pa]
h	Costante di Planck [ $\approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J*s]
H <sub>2</sub>	Idrogeno
H <sub>2</sub> O	Acqua
h <sub>peak</sub>	Altezza del picco esotermico di fotoreticolazione (Foto-DSC) [W/g]
In	Indio
I <sub>peak</sub>	Integrale del picco, cioè il calore massico (entalpia) latente della fotoreticolazione (Foto-DSC) [J/g]
k $\equiv$ -m	Indice di consistenza
K <sub>2</sub> O	Ossido di potassio
k <sub>d</sub>	Costante cinetica di decomposizione del fotoiniziatore

## 6. Appendice

$k_i$	Costante cinetica della fase di iniziazione
$k_p$	Costante cinetica della fase di propagazione
$k_{tc}$	Costante cinetica della fase di terminazione per accoppiamento
$k_{td}$	Costante cinetica della fase di terminazione per disproporzione
$k_\lambda$	Coefficiente di attenuazione del mezzo [ $\text{mm}^{-1}$ ]
$l$	Cammino ottico percorso dalla radiazione in un mezzo [mm]
$L_0$	Dimensione lineare iniziale (dilatometria) [mm]
MgO	Ossido di magnesio
MnO	Monossido di manganese
$n$	Indice di flusso (reologia)
$N_2$	Azoto
$Na_2O$	Ossido di sodio
$O_2$	Ossigeno
Pt	Platino
$R$	Costante universale dei gas [ $\approx 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ o $0,082 \text{ (L}\cdot\text{atm)}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ]
$s$	Coefficiente di diffusione/scattering
$S$	Parametro stabilità del vetro
$S_0$	Stato fondamentale
$S_1, S_2$	Stati eccitati ad energie man mano superiori
$S_c$	Parametro sintering capability
$Si_3N_4$	Nitruro di silicio
SiC	Carburo di silicio
$SiO_2$	Silice
$T$	Trasmittanza del mezzo
$T_{amb}$	Temperatura ambiente ( $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
$\tan\delta$	Loss o damping factor (fattore di perdita) [-]
$T_d$	T di rammollimento (HSM) [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_f$	T di fusione o di flowing (DSC e HSM rispettivamente) [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_{fs}$	T a cui comincia la sinterizzazione (HSM) [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_g$	T di transizione vetrosa (DSC e DMTA) [ $^\circ\text{C}$ ]
$t_{gel}$	Tempo di gelificazione (fotoreologia) [s]
$T_{hs}$	T di mezza sfera (HSM) [ $^\circ\text{C}$ ]
TiC	Carburo di titanio
$TiO_2$	Titanina
$T_{max}$	Temperatura alla quale si verifica la massima velocità di degradazione del polimero (TGA) [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_{ms}$	T a cui si ha il massimo ritiro (HSM) [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_O$	T di onset della perdita di peso (TGA) [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_p$	T alla quale la velocità di cristallizzazione è massima (DSC) [ $^\circ\text{C}$ ]
$t_{peak}$	Il tempo al picco, cioè il tempo impiegato per raggiungere $h_{peak}$ (Foto-DSC) [s]
$T_s$	T di sfera (HSM) o T di rammollimento dilatometrico [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_{sint}$	Temperatura di sinterizzazione [ $^\circ\text{C}$ ]
$T_x$	T di inizio devettrificazione (DSC) [ $^\circ\text{C}$ ]
ZnO	Ossido di zinco
$ZrB_2$	Diboruro di zirconio
$\alpha$	Coefficiente di dilatazione termica lineare [ $\text{K}^{-1}$ ]
$\beta$	Parametro che include la dimensione delle particelle e la lunghezza d'onda della radiazione
$\gamma'$	Shear rate o gradiente di velocità [ $\text{s}^{-1}$ ]

$\Delta n$	Differenza tra gli indici di rifrazione dei filler ceramici ( $n_c$ ) e della matrice fotosensibile ( $n_r$ )
$\varepsilon$	Coefficiente di estinzione molare di una generica specie chimica
$\varepsilon_c$	Coefficiente di estinzione molare del colorante (agente assorbente)
$\varepsilon_{PI}$	Coefficiente di estinzione molare del fotoiniziatore
$\eta$	Viscosità (dinamica) [Pa*s]
$\lambda$	Lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica [nm]
$\nu$	Frequenza della radiazione elettromagnetica [Hz]
$\nu_c$	Numero di nodi chimici per unità di volume (crosslinking density) [mol/L]
$\tau_{(yx)}$	Sforzo di taglio (reologia) [Pa]
$\tau_0$	Yield stress/la soglia di scorrimento (reologia) [Pa]
$\varphi$	Frazione volumetrica del filler [-]

### Acronimi

2PL o 2PP	Two-photon lithography o Two-photon photopolymerization (categoria delle VAT photopolymerization)
AESO	Olio di soia epossidato-acrilato
AM	Teniche di manifattura additiva (Additive Manufacturing)
BAPO	Fotoiniziatore Irgacure 819 (difenil(2,4,6-trimetilbenzoi) ossido-fosfina)
BJ	Tenologia di stampa 3D “binder jetting”
BPAGA	Bisfenolo A glicerolato-diacrilato
BSE	Elettroni retrodiffusi (backscattered electrons)
CAD	Tenologia software di progettazione assistita da computer (computer-aided design)
CLIP	Tenologia di stampa 3D “continuous liquid interface production”
CNC	Lavorazioni a controllo numerico computerizzato (tecnica sottrattiva)
CSLA	Tecnologia di stampa 3D “stereolitografia ceramica”
CT	Tomografia computerizzata
DED	Tecnologia di stampa 3D “direct energy deposition”
DEF	Dietil fumarato
DIP	Direct inkjet printing (nome assunto dal material jetting di slurry eramici)
DIW	Direct ink writing (tipologia di material extrusion)
DLP	Tecnologia di stampa 3D “digital light processing” (categoria delle VAT photopolymerization)
DMA	Analisi dinamo-meccanica
DMD	Digital micromirror devices
DMLS	Direct metal laser sintering (tipologia di powder bed fusion)
DMTA	Analisi termica dinamo-meccanica
DOD	Drop on demand (tipologia di material jetting)
DSC	Calorimetria a scansione differenziale
DTA	Analisi termica differenziale
DTGA	Derivata dell'analisi termogravimetrica
EBAM	Electron beam additive manufacturing (tipologia di direct energy deposition)
EBM	Electron beam melting (tipologia di powder bed fusion)
ESO	Olio di soia epossidato
FDM	Fused deposition modeling (tipologia di material extrusion)
FESEM	Field emission scanning electron microscopy (tipologia di microscopio elettronico)
Foto-DSC	Fotocalorimetria a scansione differenziale
GACA	Agente reticolante (diluente reattivo) a base di acido gallico
HSM	Microscopia riscaldante

## 6. Appendice

IBOA	Isobornil-acrilato
IBOMA	Isobornil-metacrilato
LED	Diodo a emissione di luce (light emitting diodes)
LENS	Laser engineered net shaping (tipologia di direct energy deposition)
LOM	Tecnologia di stampa 3D “sheet lamination o laminated object manufacturing”
ME	Tecnologia di stampa 3D “material extrusion”
MJ	Tecnologia di stampa 3D “material jetting”
MJF	Multi jet fusion (tipologia di powder bed fusion)
MSLA o LCD	Tecnologia di stampa 3D “masked stereolithography”, usa un display a cristalli liquidi (liquid crystal display) (categoria delle VAT photopolymerization)
NIR	Radiazione near infrared ( $\lambda \sim 750-1400$ nm)
NJ	Nanoparticle jetting (tipologia di material jetting)
PBF	Tecnologia di stampa 3D “powder bed fusion”
PCL	Policaprolattone
PDLLA	Poli(D,L-lattide)
phr	Unità di misura “per cento parti di resina/gomma”
PI	Fotoiniziatore
PPF	Polipropilene fumarato
PTMC	Politrimetilen-carbonato
RP	Prototipazione rapida (rapid prototyping)
RSU	Rifiuti solidi urbani
SE	Elettroni secondari (secondary electrons)
SEM	Microscopio a scansione elettronica (scanning electron microscope)
SHS	Selective heat sintering (tipologia di powder bed fusion)
SLA	Tecnologia di stampa 3D “stereolithography” (categoria delle VAT photopolymerization)
SLM (anche dLS)	Selective laser melting o direct laser sintering (tipologia di powder bed fusion)
SLS	Selective laser sintering (tipologia di powder bed fusion)
SSA	Area superficiale specifica
STL	Formato di file stereo lithography interface format or standard triangulation language
TGA	Termogravimetria
THFA	Monomero reattivo tetraidrofurfuril-acrilato
THFMA	Monomero reattivo tetraidrofurfuril-metacrilato
UV	Radiazione ultravioletta ( $\lambda \sim 10-380$ nm)
VBA	Ceneri pesanti vetrificate da inceneritore (vitrified bottom ashes)
VIS	Radiazione nel visibile ( $\lambda \sim 380-750$ nm)
VO	Oli vegetali
VOC	Composti organici volatili (volatile organic compounds)
WAAM	Wire arc additive manufacturing (tipologia di direct energy deposition)
XRD	Analisi di diffrazione ai raggi x (x-ray diffraction analysis)

## 7. Bibliografía e sitografía

- [1] Klocke F. Modern approaches for the production of ceramic components. *J Eur Ceram Soc* 1997;17(2–3):457–65.
- [2] Yang Y, Laarz E, Kaushik S, Mueller E, Sigmund W. 3.1 forming and drying. In: *Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier; 2003. p. 131–183
- [3] J. Z. Manapat, Q. Chen, P. Ye, R. C. Advincula, *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 302, 1600553.
- [4] Meyer, C.; Baxter, S.; Jin, W. Alkali-Aggregate Reaction in Concrete with Waste Glass as Aggregate. In *Proceedings of the 4th Materials Engineering Conference, Mate. for the New Mille, Washington, DC, USA, 10–14 November 1996*; pp. 1388–1394.
- [5] Rivera, J.F.; Cuarán-Cuarán, Z.I.; Vanegas-Bonilla, N.; de Gutiérrez, R.M. Novel use of waste glass powder: Production of geopolymeric tiles. *Adv. Powder Technol.* 2018, 29, 3448–3454.
- [6] Sakai, S. and Hiraoka, M., Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal process. *Waste Manage.* 2000, 20, 249–258.
- [7] <http://www.vitrification.com/applications.htm>
- [8] 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.
- [9] Hull C. W., US-4575330A Apparatus for Production of Three-dimensional Objects by Stereolithography, <https://portal.unifiedpatents.com/patents/patent/US-4575330-A>, viewed on 02/08/2024.
- [10] Feygin M., US-4752352A Apparatus and Method for Forming an Integral Object from Laminations, <https://portal.unifiedpatents.com/patents/patent/US-4752352-A>, viewed on 02/08/2024.
- [11] Deckard C. R., US-4863538A Method and Apparatus for Producing Parts by Selective Sintering, <https://portal.unifiedpatents.com/patents/patent/US-4863538-A>, viewed on 02/08/2024.
- [12] ISO/ASTM52900:2015, <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso-astm:52900:ed-1:v1:en>, viewed 01/08/2024.
- [13] F2792-12a, <https://web.mit.edu/2.810/www/files/readings/AdditiveManufacturingTerminology.pdf>, viewed on 01/08/2024.
- [14] Siddique S. H., Hazell P. J., Wang H., Escobedo J. P., Ameri A. A. H., Lessons from nature: 3D printed bio-inspired porous structures for impact energy absorption – A review, 2022, Elsevier, *Additive Manufacturing*, Volume 58 {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103051>}
- [15] History of Additive Manufacturing. Available online: <http://www.wohlersassociates.com/history2014.pdf/> (accessed on 6 February 2020).
- [16] The Complete History of 3D Printing: From 1980 to the Present Day. Available online: <https://3dsourced.com/guides/history-of-3d-printing/> (accessed on 6 February 2020).
- [17] Andre J. C., Le Mehaute A., De Witte O., FR-2567668A1, Dispositif pour realiser un modele de piece industrielle, <https://patents.google.com/patent/FR2567668A1/fr>, viewed on 02/08/2024.
- [18] Caussin E., Moussally C., Le Goff S., Fasham T., Cheyne M. T., Tapie L., Dursun E., Attal J. P., François P., Vat Photopolymerization 3D Printing in Dentistry: A Comprehensive Review of Actual Popular Technologies, 2024, MDPI, *Materials*, Volume 17, Issue 4. {DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17040950>}
- [19] J.R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A.R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J.P. Rolland, A. Ermoshkin, E.T. Samulski, Continuous liquid interface production of 3D objects, *Science* 347 (6228) (2015) 1349–1352, <https://doi.org/10.1126/science.aaa2397>.
- [20] X. Song, Y. Chen, T.W. Lee, S. Wu, L. Cheng, Ceramic fabrication using mask- image-projection-based stereolithography integrated with tape-casting, *J. Manuf. Process.* 20 (2015) 456–464, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2015.06.022>.
- [21] F. Liravi, S. Das, C. Zhou, Separation force analysis and prediction based on cohesive element model for constrained-surface Stereolithography processes, *Comput. Aided. Design* 69 (2015) 134–142, <https://doi.org/10.1016/j.cad.2015.05.002>.
- [22] H. Rayat, V. Pulkkinen, M. Johansson, V. Nyfors, J. Partanen, P. Kuosmanen, The Effects of Minituarisation Of Projection Stereolithography Equipment on Printing Quality. *Proc. of 9th International DAAM Baltic Conference (2014)* 278–282.
- [23] C. Zhou, Y. Chen, Z. Yang, B. Khoshnevis, Digital material fabrication using mask- image-projection-based stereolithography, *Rapid. Prototyp. J.* 19 (3) (2013) 153–165, <https://doi.org/10.1108/13552541311312148>.

## 7. Bibliografia e sitografia

- [24] Ng W. L., Lee J. M., Zhou M., Chen Y. W., Lee K. X. A., Yeong W. Y., Shen Y. F., Vat polymerization-based bioprinting—process, materials, applications and regulatory challenges, 2020, IOP, Biofabrication, Volume 12. {DOI: <https://doi.org/10.1088/1758-5090/ab6034>}
- [25] Junk S., Bär F., Design guidelines for Additive Manufacturing using Masked Stereolithography mSLA, 2023, Elsevier, Procedia CIRP, Volume 119, Pages 1122-1127. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procir.2023.01.022>}
- [26] All About Masked Stereolithography Apparatus (MSLA) 3D Printing, <https://www.xometry.com/resources/3d-printing/msla-3d-printing/>, Team Xometry, viewed on 03/08/2024.
- [27] Formlabs, What Does Resolution Mean in 3D Printing?, <https://formlabs.com/blog/3d-printer-resolution-meaning/>, viewed on 03/08/2024.
- [28] Formlabs, Guide to Resin 3D Printers: SLA vs. DLP vs. MSLA vs. LCD, <https://formlabs.com/blog/resin-3d-printer-comparison-sla-vs-dlp/>, viewed on 03/08/2024.
- [29] Cofano R., Sangermano M., Fotopolimerizzazione di coatings polimerici funzionali ottenuti da fonti bio-rinnovabili, 2022, Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, Corso di laurea magistrale in Ingegneria Dei Materiali.
- [30] Zhou L. Y., Fu J., He Y., A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials, 2020, Wiley, Advanced Functional Materials, Volume 30, Issue 28. {DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000187>}
- [31] Cheng J., Yu S., Wang R., Ge Q., Digital light processing based multimaterial 3D printing: challenges, solutions and perspectives, 2024, IOP, International Journal of Extreme Manufacturing, Volume 6, Article Number 042006. {DOI: <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ad4a2c>}
- [32] Fan R. N., EPO-393676A1, Solid imaging method using photohardenable compositions containing hollow spheres, <https://patents.google.com/patent/EP0393676A1/nl>, viewed on 04-08-2024.
- [33] H. Liao, Stereolithography using Compositions Containing Ceramic Powders, University of Toronto, 1998.
- [34] B. Pick, C.C. Gonzaga, W.S. Junior, Y. Kawano, R.R. Braga, P.E. Cardoso, Influence of curing light attenuation caused by aesthetic indirect restorative materials on resin cement polymerization, *Eur. J. Dent.* 4 (3) (2010) 314 PubMed PMID: 20613921; PubMed Central PMCID: PMC2897866.
- [35] G.A. Brady, T.M. Chu, J.W. Halloran, Curing behavior of ceramic resin for stereolithography, 1996 International Solid Freeform Fabrication Symposium (1996) 403–405.
- [36] C. Chaput, T. Chartier, Fabrication of ceramics by stereolithography, *RTjournal- Forum für Rapid Technologie* 4 (1) (2007 Aug 29).
- [37] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, M. Loiseau, Stereolithography of structural complex ceramic parts, *J. Mater. Sci.* 37 (15) (2002) 3141–3147, <https://doi.org/10.1023/A:101610221>.
- [38] V. Tomeckova, J.W. Halloran, Cure depth for photopolymerization of ceramic suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (15) (2010) 3023–3033, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.06.004>.
- [39] C. Sun, X. Zhang, Experimental and numerical investigations on micro- stereolithography of ceramics, *J. Appl. Phys.* 92 (8) (2002) 4796–4802, <https://doi.org/10.1063/1.1503410>.
- [40] Wozniak, M.; de Hazan, Y.; Graule, T.; Kata, D. Rheology of UV Curable Colloidal Silica Dispersions for Rapid Prototyping Applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011, 31, 2221–2229.
- [41] Krajewski J. J., Murphy E. J., US-4942001A, Ansel R. E., Method of Forming a Three-dimensional Object by Stereolithography and Composition Therefore, <https://portal.unifiedpatents.com/patents/patent/US-4942001-A>, viewed on 06/08/2024.
- [42] Lapin S. C., Snyder J. R., Sitzmann E. V., Barnes D. K., Green G. D., US-5437964A, Stereolithography using vinyl ether-epoxide polymers, <https://patents.google.com/patent/US5437964A/en>, viewed on 06/08/2024.
- [43] Yamamura, T.; Watanabe, T.; Takeuchi, A.; Ukachi, T. (DSM N.V., JSR Corporation, Japan Fine Coatings Co., Ltd.) Photo-Curable Resin Composition Used for Photo Fabrication of Three-Dimensional Objects. U.S. Patent 5981616, 1997.
- [44] Xu, J. (DSM IP Assets B.V.) Photo-Curable Resin Composition. U.S. Patent 9090020, 2015.
- [45] Crivello J. V., Jo K. D., Propenyl ethers. I. The synthesis of propenyl ether monomers, 1993, Wiley, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 31, Issue 6. {DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310616>}
- [46] Crivello J. V., Jo K. D., Propenyl ethers. II. Study of the photoinitiated cationic polymerization of propenyl ether monomers, 1993, Wiley, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 31, Issue 6. {DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310617>}
- [47] Lazzari M, Chiantore O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation Stability* 1999;65:303–13.

## 7. Bibliografia e sitografia

- [48] Cakmakli B, Hazer B, Tekin IO, Kizgut S, Koksall M, Mencil-oglu Y. Synthesis and characterization of polymeric linseed oil grafted methyl methacrylate or styrene. *Macromolecular Bio- science* 2004;4:649–55.
- [49] Hoyle CE, Bowman CN. Thiol-Ene click chemistry. *Angewandte Chemie* 2010;49:1540–73.
- [50] A. Köckritz, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, 110, 812 – 824.
- [51] M. Guidotti, R. Psaro, N. Ravasio, M. Sgobba, E. Gianotti, S. Grinberg, *Catal. Lett.* 2008, 122, 53 – 56.
- [52] J. Sepulveda, S. Teixeira, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A* 2007, 318, 213 – 217.
- [53] A. Köckritz, M. Blumenstein, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2008, 110, 581 – 586.
- [54] Zhou CH, Beltramini JN, Fan YX, Lu GQ. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews* 2008;37:527–49.
- [55] Pham PD, Monge S, Lapinte V, Raoul Y, Robin JJ. Various radical polymerizations of glycerol-based monomers. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2012, <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201200202>.
- [56] Wu, B.; Sufi, A.; Ghosh Biswas, R.; Hisatsune, A.; Moxley- Paquette, V.; Ning, P.; Soong, R.; Dicks, A. P.; Simpson, A. J. Direct Conversion of McDonald’s Waste Cooking Oil into a Biodegradable High-Resolution 3D-Printing Resin. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8 (2), 1171–1177.
- [57] Zhang B., Kowsari K., Serjouei A., Dunn M. L., Reprocessable thermosets for sustainable three-dimensional printing, 2018, *Nature, Nature Communications*, Volume 9, Article Number 1831. {DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04292-8>}
- [58] Romero A. R., Salvo M., Bernardo E., Up-cycling of vitrified bottom ash from MSWI into glass-ceramic foams by means of ‘inorganic gel casting’ and sinter-crystallization, 2018, Elsevier, *Construction and Building Materials*, Volume 192, Pages 133-140. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.135>}
- [59] Pascual M. J., Durán A., A new method for determining fixed viscosity points of glasses, 2005, *Physics and Chemistry of Glasses*, Volume 46, Pages 512-520. {ISSN: 0031-9090}
- [60] Stábile F. M., Piccico M., Serra M. F., Rafti M., Suarez G., Rendtorff N. M., Viscosity and thermal evolution of density and wetting angle of a commercial glaze by means of hot stage microscopy, 2015, *Procedia materials science*, Volume 9, Pages 563-570. {DOI: [10.1016/j.mspro.2015.05.031](https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.031)}
- [61] Anton Paar equipe, Basics of Dynamic-Mechanical Analysis (DMA), <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-dynamic-mechanical-analysis-dma/>, viewed on 12/08/2024.
- [62] Hitachi High-Tech equipe, Principle of Dynamic Mechanical Analysis (DMA), <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/dma.html>, viewed on 12/08/2024.
- [63] M.L. Griffith, J.W. Halloran, Ultraviolet curing of highly loaded ceramic suspensions for stereolithography of ceramics, 1994 *International Solid Freeform Fabrication Symposium (1994 Sep)* 396–403.
- [64] Sandrolini, F. and Palmonari, P., Role of iron oxides in the bloating of vitrified ceramic materials. *Trans. J. British Cer. Soc.*, 1976, 75(2), 25–32.
- [65] Anelli S., Baggio A., Ferrero D., Schmider D., Dailly J., Santarelli M., Smeacetto F., Characterization and testing of glass-ceramic sealants for protonic ceramic electrolysis cells applications, 2024, Elsevier, *Ceramics International*, Volume 50, Issue 10. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.240>}
- [66] Malinverni C., Salvo M., De Zanet A., D’Isanto F., Smeacetto F., Bertrand P., Puchas G., Schaffoner S., Casalegno V., Glass-ceramics for joining oxide-based ceramic matrix composites (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) operating under direct flame exposure, 2023, Elsevier, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 43, Issue 8. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.019>}
- [67] D’Isanto F., Baggio A., Salvo M., Basso D., Gaia D., Smeacetto F., Glass-based sealants for joining  $\alpha$  to  $\beta$ ’-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Na–Zn batteries, 2024, Elsevier, *Ceramics International*, Volume 50, Issue 9. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.367>}
- [68] Petean A., Rossi G., Fluidi non newtoniani, dispense tdf, università di Parma, [http://pcfarina.eng.unipr.it/DispenseTFD/12\\_petean\\_210903-rossi\\_210878.pdf](http://pcfarina.eng.unipr.it/DispenseTFD/12_petean_210903-rossi_210878.pdf), viewed on 18/08/2024.
- [69] Anonymous, Reologia-fluidi newtoniani e non, <https://www.studocu.com/it/document/universita-degli-studi-di-napoli-federico-ii/complementi-di-idraulica/reologia-fluidi-newtoniani-e-non/11303374>, viewed on 18/08/2024.
- [70] Z. Chen, J. F. Wu, S. Fernando, K. Jagodzinski, *Prog. Org. Coat.* 2011, 71, 98.
- [71] M. Lebedevaite, J. Ostrauskaite, E. Skliutas, M. Malinauskas, *J. Appl. Polym. Sci.* 2019, 137, 48708.
- [72] J. Dai, Y. Jiang, X. Liu, J. Wang, J. Zhu, *RSC Adv.* 2016, 6, 17857.
- [73] Y. Zhang, Y. Li, V. K. Thakur, L. Wang, J. Gu, Z. Gao, B. Fan, Q. Wu, M. R. Kessler, *RSC Adv.* 2018, 8, 13780.



## 7. Bibliografia e sitografia

- [74] J. Dai, X. Liu, S. Ma, J. Wang, X. Shen, S. You, J. Zhu, *Prog. Org. Coat.* 2016, 97, 210.
- [75] S. Ma, Y. Jiang, X. Liu, L. Fan, J. Zhu, *Rsc Adv.* 2014, 4, 23036.
- [76] Scott F., Laser SLA vs DLP vs Masked SLA 3D Printing Technology, <https://theorthocosmos.com/laser-sla-vs-dlp-vs-masked-sla-3d-printing-technology-compared/>, viewed on 27/08/2024.
- [77] Kade M. J., Burke D. J., Hawker C. J., *The Power of Thiol-ene Chemistry*, 2010, Wiley, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 48, Issue 4. {DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.23824>}
- [78] Lowe A. B., Thiol-yne 'click'/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification, 2014, Elsevier, *Polymer*, Volume 55, Issue 22. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.015>}
- [79] Crivello J. V., Sangermano M., Visible and Long-Wavelength Photoinitiated Cationic Polymerization, 2001, Wiley, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 39, Issue 3. {DOI: [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20010201\)39:3<343::AID-POLA1001>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20010201)39:3<343::AID-POLA1001>3.0.CO;2-J)}
- [80] Gachet B., Lecompère M., Croutxé-Barghorn C., Burr D., L'Hostis G., Allonas X., Highly reactive photothermal initiating system based on sulfonium salts for the photoinduced thermal frontal cationic polymerization of epoxides: a way to create carbon-fiber reinforced polymers, 2020, Royal Society of Chemistry, *RSC Adv*, Volume 10, Pages 41915-41920. {DOI: <https://doi.org/10.1039/d0ra07561b>}
- [81] Noè C., Hakkarainen M., Sangermano M., Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins, 2020, MDPI, *Polymers*, Volume 13, Issue 89,. {DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13010089>}
- [82] Green A. W., *Industrial photoinitiators a technical guide*, 2010, Taylor and Francis. {ISBN: 978-1-4398-2745-1}
- [83] Yatsui T., Brandenburg F., Leuschel B., Soppera O., Synthesis of silver nanostructure on gold nanoparticle using near field assisted second harmonic generation, 2021, Nature, *Scientific Reports*, Volume 11. {DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84944-w>}

### 7.1. Riferimenti principali

- [A] Zakeri S., Vippola M., Levänen E., A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography, 2020, Elsevier, *Additive Manufacturing*, Volume 35, Article Number 10117. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101177>}
- [B] Lakhdar Y., Tuck C., Binner J., Terry A., Goodridge R., Additive manufacturing of advanced ceramic materials, 2020, Elsevier, *Progress in Materials Science*, Volume 116, Article Number 100736. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736>}
- [C] Gibson I., Rosen D., Stucker B., *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing*, 2015, Springer. {ISBN: 978-1-4939-2112-6}
- [D] Nesty R., Torres C., *Additive Manufacturing Technologies Survey*, 2020, U.S. Department of Energy, Report Number SAND-2020-8849. {DOI: <https://doi.org/10.2172/1658439>}
- [E] Porcarello M., Sangermano M., Progettazione di formulazioni fotoreticolabili da fonti bio-rinnovabili per 3D printing, 2023, Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, Corso di laurea magistrale in Ingegneria Dei Materiali.
- [F] Voet V. S. D., Guit J., Loos K., Sustainable Photopolymers in 3D Printing: A Review on Biobased, Biodegradable, and Recyclable Alternatives, 2020, Wiley, *Macromolecular Rapid Communications*, Volume 42, Issue 3. {DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.202000475>}
- [G] Vazquez M. C., Becker L., Liebig W. V., Elsner P., Blasco E., Vegetable Oils as Sustainable Inks for Additive Manufacturing: A Comparative Study, 2021, ACS, Volume 9, Issue 49, Pages 16840–16848. {DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06784>}
- [H] Porcarello M., Mendes F. C., Lanceros M. S., Sangermano M., Design of acrylated epoxidized soybean oil biobased photo-curable formulations for 3D printing, 2024, Elsevier, *Sustainable Materials and Technologies*, Volume 40. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00927>}
- [I] Lebedevaite M., Talacka V., Ostrauskaite J., High biorenewable content acrylate photocurable resins for DLP 3D printing, 2020, Wiley, Volume 138, Issue 16. {DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50233>}
- [J] Mahmoud M., Kraxner J., Kaňková H., Hujová M., Chen S., Galusek D., Bernardo E., Porous Glass Microspheres from Alkali-Activated Fiber Glass Waste, 2022, MDPI, *Materials*, Volume 15, Issue 3. {DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15031043>}
- [K] Appendino P., Ferraris M., Matekovits I., Salvo M., Production of glass–ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators, 2003, Elsevier, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Pages 803-810. {DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00264-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00264-4)}

## 7. Bibliografia e sitografia

- [L] Mahmoud M., Kraxner J., Mehta A., Elsayed H., Galusek D., Bernardo E., Alkali activation-induced cold consolidation of waste glass: Application in organic-free direct ink writing of photocatalytic dye destructors, 2023, Elsevier, Journal of the European Ceramic Society, Volume 44, Issue 9, Pages 5449-5459. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.023>}
- [M] Pagac M., Hajnys J., Ma Q. P., Jancar L., Jansa J., Stefek P., Mesicek J., A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing, 2021, MDPI, Polymers, Volume 13, Issue 4. {DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13040598>}
- [N] Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R., Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing, 2017, ACS, Chemical Reviews, Volume 117, Issue 15. {DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>}
- [O] Porcarello M., Bonard S., Kortaberria G., Matsukawa K., Sangermano M., 3D Printing of Electrically Conductive Objects with Biobased Polyglycerol Acrylic Monomers, 2024, ACS, Applied Polymer Materials, Volume 6, Issue 5. {DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c03073>}
- [P] Bove A., Calignano F., Galati M., Iuliano L., Photopolymerization of Ceramic Resins by Stereolithography Process: A Review, 2022, MDPI, Applied Science, Volume 12, Issue 7. {DOI: <https://doi.org/10.3390/app12073591>}
- [Q] Sangermano M., Dispense del corso ingegneria dei nanomateriali, 2023.
- [R] Frache A., Arrigo R., Dispense del corso degradazione e riciclo dei materiali polimerici, 2023.
- [S] Sangermano M., Dispense dal corso scienze e tecnologia dei materiali polimerici, 2020.
- [T] Biermann U., Bornscheuer U., Meier M. A. R., Metzger J. O., Schäfer H. J., Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry, 2011, Wiley, Angewandte Chemie International Edition, Volume 50, Issue 17. {DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002767>}
- [U] Fertier L., Koleilat H., Stemmelen M., Giani O., Duhamel C. J., Lapinte V., Robin J. J., The use of renewable feedstock in UV-curable materials – A new age for polymers and green chemistry, 2013, Elsevier, Progress in Polymer Science, Volume 38, Issue 6. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.12.002>}
- [V] Salvo M., Smeacetto F., Dispense del corso ceramici avanzati, 2022.
- [W] Pavese M., Janner D., Dispense dal corso scienza e tecnologia dei materiali funzionali, 2022.
- [X] Frache A., Arrigo R., Dispense del corso tecnologia dei materiali polimerici, 2022.
- [Y] Jadhav A., Jadhav V. S., A review on 3D printing: An additive manufacturing technology, 2022, Elsevier, Materials Today: Proceedings, Volume 62, Pages 2094-2099. {DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.558>}