

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0**

Tesi di Laurea Magistrale

Stampa 3D DLP a temperatura ambiente di formulazioni epossidiche bio-based con proprietà vitrimeriche



**Politecnico
di Torino**

Relatore

Prof. Marco Sangermano

Candidato

Ettore Greco

Novembre 2025

Sommario

1 Introduzione.....	1
1.1 Polimeri termoplastici e termoindurenti.....	2
1.1.1 Reazioni di fotopolimerizzazione.....	4
1.1.1.1 Polimeri bio-based fotoreticolati	8
1.2 Polimeri con proprietà vitrimeriche.....	10
1.2.1 Reazioni dissociative	12
1.2.2 Reazioni associative	13
1.2.2.1 Transesterificazione nei CANs.....	14
1.3 Stampa 3D VAT	17
1.3.1 Stampa 3D VAT applicata alle resine epossidiche	22
1.4 Scopo del lavoro di Tesi	23
2 Materiali e metodi.....	25
2.1 Materiali	25
2.2 Preparazione delle formulazioni	27
2.3 Metodi di caratterizzazione	28
2.3.1 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in trasmissione (FT-IR).....	28
2.3.2 Foto-calorimetria a scansione differenziale (foto-DSC).....	31
2.3.3 Caratterizzazioni termo-meccaniche.....	33
2.3.3.1 Analisi dinamo-meccanica termica (DMTA)	33
2.3.4 Caratterizzazioni delle proprietà vitrimeriche.....	35
2.3.4.1 Analisi termogravimetrica (TGA)	35
2.3.4.2 Rilassamento degli sforzi.....	37
2.3.4.3 Riprocessamento termico.....	39
2.3.5 Caratterizzazioni per la stampabilità	41
2.3.5.1 Reologia.....	41
2.3.5.2 Curve di Jacobs.....	42
2.3.5.3 Stampa 3D.....	44
2.3.6 Quantificazione del contenuto bio-based delle resine	47

3 Risultati e discussione	49
3.1 Processo di fotoreticolazione	49
3.1.1 Spettroscopia FT-IR.....	49
3.1.2 Foto-DSC	54
3.2 Proprietà termo-meccaniche.....	59
3.2.1 DMTA	59
3.3 Proprietà vitrimeriche.....	62
3.3.1 TGA.....	62
3.3.2 Rilassamento degli sforzi	65
3.3.3 Riprocessabilità termica	69
3.4 Processo di stampa 3D.....	70
3.4.1 Proprietà reologiche.....	70
3.4.2 Curve di Jacobs	72
3.4.3 Stampabilità.....	76
3.4.4 Riprocessabilità termica.....	83
3.5 Contenuto bio-based delle resine.....	85
4 Conclusioni.....	87
5 Bibliografia	89
6 Lista delle abbreviazioni.....	95

1 Introduzione

Negli ultimi decenni è cresciuta in modo significativo l'attenzione verso i polimeri ottenuti da risorse rinnovabili. Questo interesse nasce sia dalla crescente preoccupazione per i cambiamenti climatici, che dal progressivo esaurimento delle riserve di petrolio, da cui tradizionalmente provengono la maggior parte dei precursori polimerici [1]. Tra le materie prime bio-based più promettenti figurano gli oli vegetali, essendo facilmente reperibili e a basso costo, presentano inoltre numerosi siti reattivi, che possono essere modificati per ottenere dei precursori polimerici ecosostenibili. Anche la classe delle resine epossidiche, essendo tra i materiali termoindurenti più conosciuti e impiegati in svariati ambiti, come rivestimenti, adesivi o in materiali compositi, è stata oggetto di studi per ridurre l'importante impatto ambientale.

Oltre alla scelta delle materie prime, anche i metodi di sintesi devono soddisfare dei criteri di sostenibilità, in modo da privilegiare quelli a ridotto impatto ambientale. Tra le tecnologie più virtuose si trovano sicuramente quelle basate sulla fotoreticolazione UV, che garantiscono una bassa emissione di composti organici volatili (VOCs), conversioni elevate e bassi consumi energetici. Più recentemente, questo meccanismo è stato sfruttato per realizzare apposite stampanti 3D, che oltre a mantenere i vantaggi già citati consentono un processo di prototipazione rapida, economica, accessibile e senza scarti, oltre ad essere estremamente vantaggiose per produzioni su piccola scala, anche per geometrie complesse. La possibilità di indurre la fotoreticolazione di una resina polimerica liquida solo in zone ben precise è già sfruttata in ambito elettronico, medico, automobilistico, aerospaziale e molti altri [2].

Infine, per giungere ad un'economia sempre più circolare, devono essere valorizzati il più possibile i concetti di riciclo e riutilizzo. Purtroppo i tradizionali polimeri fotoreticolati non possono essere riprocessati, a causa dei forti legami covalenti che ne caratterizzano la microstruttura. Questo problema inizia ad essere superato grazie allo sviluppo dei polimeri CANs (Covalent Adaptable Networks), materiali che a bassa temperatura presentano una struttura saldamente reticolata come i polimeri termoindurenti, ma ad alta temperatura riescono ad assecondare gli sforzi applicati esternamente come dei liquidi viscosi. Il tipico comportamento dei CANs è dovuto a reazioni di interscambio tra i gruppi funzionali che contengono, ne è un diffuso esempio la transesterificazione. Molto spesso per osservarlo è necessario aggiungere alla formulazione un apposito catalizzatore, che se di natura bio-based consente di elevare ulteriormente l'ecosostenibilità della resina. Uno dei problemi principali delle resine epossidiche CANs da fonti vegetali è l'elevata viscosità, che fino a questo lavoro ne richiedeva la fotopolimerizzazione tramite stampanti 3D a vaschetta riscaldata oppure la miscela con altri monomeri più reattivi.

1.1 Polimeri termoplastici e termoindurenti

La classificazione più semplice che viene fatta dei materiali polimerici ne prevede la suddivisione in due macrocategorie, i polimeri termoplastici e i polimeri termoindurenti, distinguibili in base al loro comportamento al variare della temperatura.

I polimeri **termoplastici** sono composti da catene polimeriche lineari o ramificate che non sono legate covalentemente tra loro, ma solo annodate, con punti di contatto che nella descrizione a gomitolo statistico sono chiamati entanglements (Figura 1.1). Questi nodi fisici si oppongono a deformazioni estese a bassa temperatura ma vengono risolti riscaldando il materiale, consentendogli di passare prima ad uno stato gommoso/elastomerico e poi di fluire come un liquido viscoso. In seguito al raffreddamento si osserva la solidificazione del polimero per la formazione di nuovi entanglements. Il vantaggio dei materiali termoplastici è la loro capacità di sopportare molteplici cicli di riscaldamento e raffreddamento senza importanti fenomeni degradativi, comportandone un'elevata riciclabilità [3].

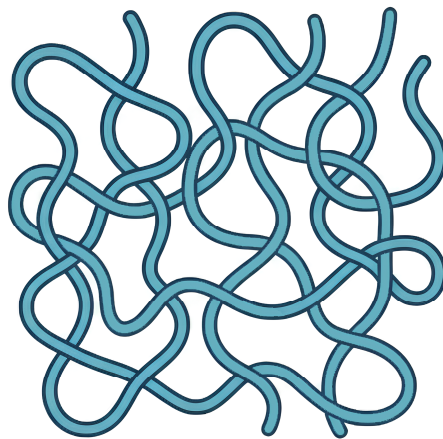


Figura 1.1: Illustrazione di un polimero termoplastico nella configurazione a gomitolo statistico.

A loro volta i materiali termoplastici sono divisi in polimeri amorfi e semicristallini, i primi conservano una microstruttura disordinata anche durante il raffreddamento, vetrificando una volta portati al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (T_g). Al contrario, i polimeri semicristallini iniziano a solidificare al di sotto della temperatura di fusione (T_f), sviluppando un certo grado di ordine microstrutturale per la formazione di cristalliti. Le porzioni di polimero che non cristallizzano restano allo stato amorfo, e solidificano al di sotto della T_g [3].

I polimeri **termoindurenti** presentano invece una struttura polimerica reticolata, cioè caratterizzata da macromolecole legate covalentemente tra loro. Questi legami hanno anche la caratteristica di interconnettere le unità monomeriche a formare un'unica grande macromolecola, che si estende per l'intera del campione (Figura 1.2). Ciò porta ad un materiale infusibile e insolubile nei solventi

organici, e di conseguenza, una volta induriti questi polimeri non possono più essere rimodellati, dato che prima di raggiungere lo stato plastico degradano termicamente con eventuale combustione. Per questo stesso motivo i polimeri termoindurenti mantengono elevate proprietà meccaniche e stabilità dimensionali a temperature di esercizio elevate [3].

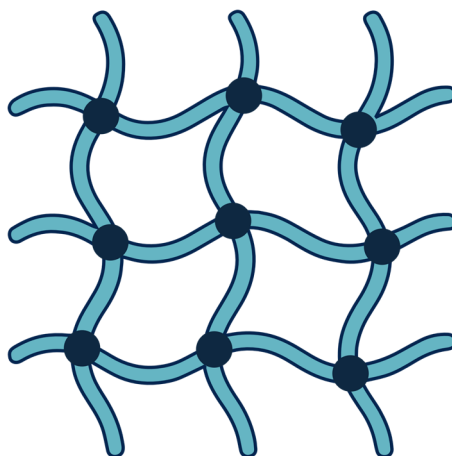


Figura 1.2: *Illustrazione di un polimero termoindurente in seguito alla reticolazione.*

Anche i materiali termoindurenti possiedono una temperatura di transizione vetrosa oltre la quale raggiungono un certo ammorbidimento seguendo un plateau gommoso, ma a differenza dei termoplastici non diventano fluidi viscosi. I termoindurenti vengono tipicamente fatti reticolare all'interno di uno stampo con la forma finale da ottenere, perché una volta completata la reazione questa non può più essere modificata [3]. A fine vita i forti legami covalenti intercatena ne rendono estremamente difficile il riciclo, portandoli ad essere un grosso problema dal punto di vista ambientale e spesso relegandoli a strategie di recupero energetico.

1.1.1 Reazioni di fotopolimerizzazione

Una variante dei polimeri termoindurenti è costituita dai polimeri fotoreticolabili, anche in questo caso la reticolazione comporta la formazione di forti legami covalenti tra le catene polimeriche, ma ciò avviene grazie a specie chimiche in grado di interagire con una radiazione elettromagnetica a bassa temperatura. Non avendo la necessità di riscaldare la resina polimerica, queste reazioni consentono un notevole risparmio energetico, mantenendo un ottimo controllo spaziale e temporale [2]. In generale la fotoreticolazione dei polimeri richiede l'impiego di radiazioni ad alta energia come fasci elettronici, raggi- γ , raggi-X o raggi-UV [4]. Nell'interazione radiazione-materia esiste però un importante compromesso: riducendo la lunghezza d'onda si ha un aumento dell'energia dei fotoni, ma la profondità di penetrazione nel materiale diminuisce sensibilmente. Ciò limita l'efficacia di questo meccanismo per le matrici più spesse, e per questo di particolare interesse è la fotopolimerizzazione UV, a minore energia rispetto alle altre radiazioni elettromagnetiche citate.

A livello elettronico, se nel sistema è presente un gruppo funzionale in grado di assorbire la radiazione incidente (cromoforo), allora l'energia di un fotone assorbito comporta la promozione di un elettrone dall'orbitale molecolare occupato a maggiore energia (HOMO) all'orbitale molecolare non occupato a minore energia (LUMO). Trovandosi in questo nuovo stato eccitato l'elettrone risulta energeticamente instabile, nel ritornare al proprio stato fondamentale può dare luogo a diversi fenomeni: un'emissione radiativa come fosforescenza o fluorescenza, un'emissione fononica non radiativa o una reazione fotochimica [2].

Nella maggior parte dei casi, durante una fotopolimerizzazione l'assorbimento avviene a carico di una specie chimica identificata come fotoiniziatore (FI), che darà origine ad una specie reattiva radicalica o ionica, di cui la tipologia più rilevante ai fini di questo lavoro è quella cationica. Per massimizzare l'efficacia di un FI, è possibile accompagnarlo ad una seconda specie chimica identificata come fotosensibilizzatore (FS), che presenti migliori caratteristiche di assorbimento per la radiazione elettromagnetica disponibile.

I fotoiniziatori radicalici vengono utilizzati tipicamente per le resine metacrilate, i sistemi tiolo-ene e i sistemi tiolo-ino; possono essere distinti in due categorie [5]:

- Norrish tipo I: la reazione fotochimica consiste nella rottura omolitica di un legame carbonio-carbonio, con formazione di due radicali primari, in grado di reagire con il monomero (Figura 1.3);

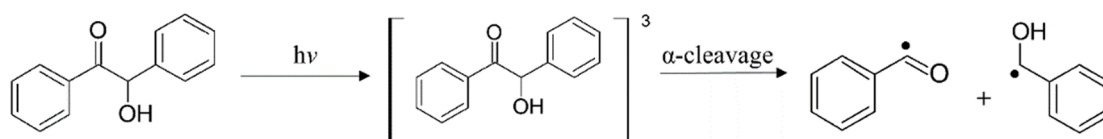


Figura 1.3: Schema del funzionamento di un fotoiniziatore radicalico di tipo Norrish I [5].

- Norrish tipo II: la reazione fotochimica consiste nel trasferimento di idrogeno da una molecola donatrice al fotoiniziatore eccitato, con formazione di due radicali, in grado di reagire con il monomero (Figura 1.4).

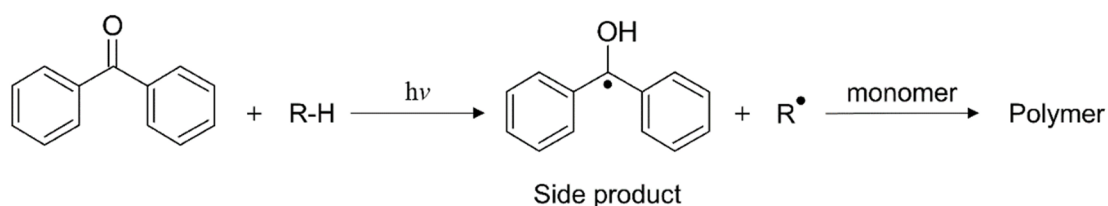


Figura 1.4: Schema del funzionamento di un fotoiniziatore radicalico di tipo Norrish II [5].

I fotoiniziatori cationici sono spesso sottoforma di sali e vengono tipicamente utilizzati con le resine epossidiche e i sistemi vinil-etere. In questo caso la reazione fotochimica consiste nella decomposizione del fotoiniziatore, con formazione di specie reattive come gli acidi forti di Brønsted, in grado di iniziare la polimerizzazione a catena dei monomeri. Questo meccanismo venne studiato per la prima volta alla fine degli anni '70 dal *prof. Crivello*, che osservò come l'irraggiamento UV di particolari sali era in grado di iniziare fotochimicamente le reazioni di apertura degli anelli epossidici [6]. Nei casi ideali la radiazione UV viene assorbita dalla componente cationica, con l'anione che definisce la forza dell'acido [7], ma in altre formulazioni è richiesto l'impiego di un FS.

La fotopolimerizzazione basata sul meccanismo cationico in presenza di un fotosensibilizzatore prende il nome di processo CTCs (Charge Transfer Complexes). In questo caso la radiazione viene assorbita dal FS che si porta in uno stato eccitato e reagisce con il fotoiniziatore per formare un complesso eccitato. Il complesso eccitato consente una reazione REDOX tra i due composti, con conseguente formazione della specie cationica protagonista della reazione con il monomero, che andrà poi a polimerizzare. Durante questo processo il fotosensibilizzatore non viene rigenerato nel suo stato fondamentale, e non può più svolgere il suo ruolo proattivo [8].

In questo lavoro sono stati analizzati dei sistemi fotoreticolabili contenenti il fotosensibilizzatore ITX e il fotoiniziatore cationico Rhodorsil 2074 (Figura 1.5). È stato scelto l'ITX perché in grado di assorbire la radiazione UV a lunghezze d'onda più vicine a quella caratteristica della stampante 3D DLP utilizzata in questo lavoro, circa a 405 nm (Figura 1.6). Inoltre risulta essere un FS molto comune nella reticolazione delle resine epossidiche, grazie al suo elevato coefficiente molare di assorbimento in diversi solventi. Al contrario, il Rhodorsil 2074 presenta un picco di assorbimento alla lunghezza d'onda di 325 nm, troppo lontano da quello di emissione della stampante 3D, rendendo indispensabile l'uso del fotosensibilizzatore. Ha però il vantaggio di possedere un controione borato, caratteristica che in diversi studi ha dimostrato di incrementare la conversione degli anelli epossidici, rispetto ad altre specie comuni quali $(\text{SbF}_6)^-$ e $(\text{PF}_6)^-$ [8]. Oltre a questo, il controione $(\text{B}(\text{PhF}_5)_4)^-$ del Rhodorsil 2074 risulta avere dimensioni

notevoli, e ciò si traduce in una bassa interazione con il catione iodonio del sale. La bassa interazione fra i due ioni comporta una maggiore diffusività nel sistema e una maggiore interazione con il FS una volta formato il complesso eccitato [8].

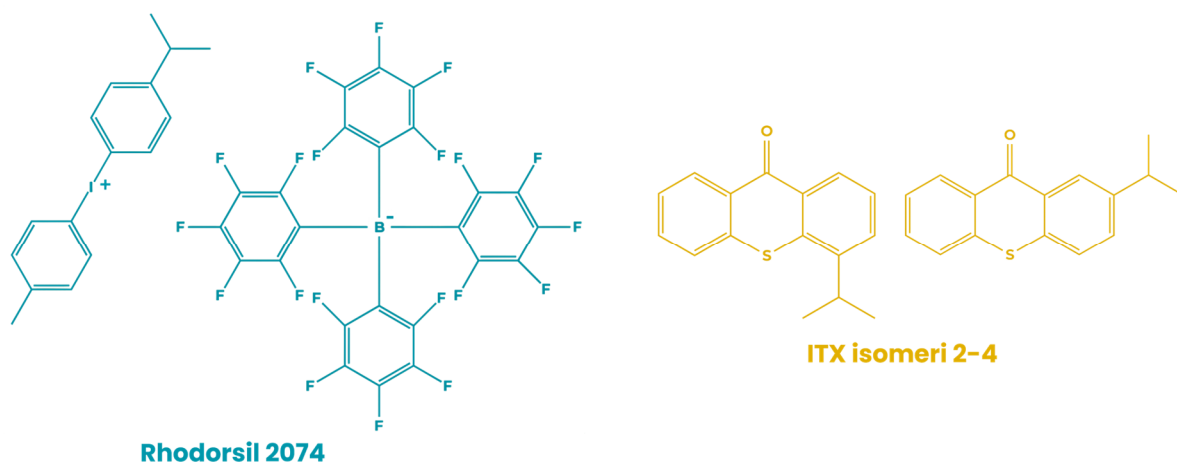


Figura 1.5: Struttura chimica del fotoiniziatore Rhodorsil 2074 e del fotosensibilizzatore ITX impiegati in questo lavoro.

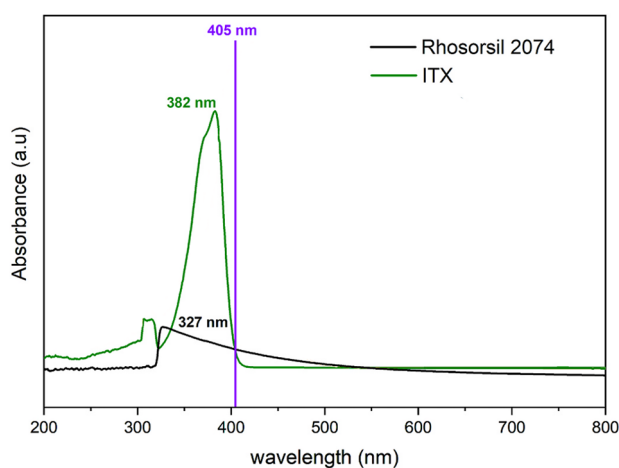


Figura 1.6: Spettri UV-Visibile del fotoiniziatore Rhodorsil 2074 e del fotosensibilizzatore ITX, con evidenziata in viola la lunghezza d'onda di picco della luce UV emessa dalla stampante 3D DLP impiegata in questo lavoro [8 - modificata].

Dalle considerazioni fatte precedentemente è possibile ipotizzare il meccanismo di formazione dell'acido di Brønsted partendo dal FI e dal FS utilizzati in questo lavoro, illustrato in Figura 1.7.

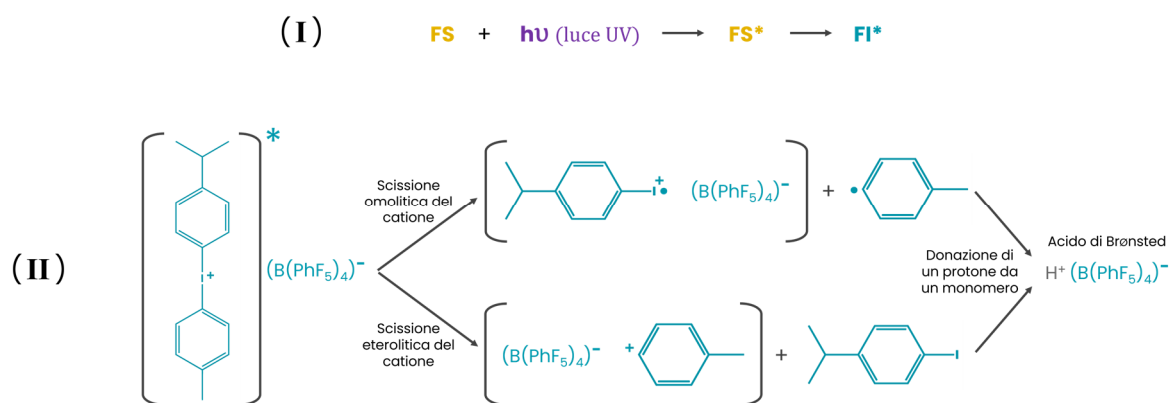


Figura 1.7: Schema del processo di formazione dell'acido di Brønsted che inizierà la polimerizzazione cationica della resina epossidica, nel passaggio (I) si ha il trasferimento dell'elettrone eccitato (indicato come *) dal FS al FI, nel passaggio (II) si ha la decomposizione del FI eccitato e la conseguente formazione dell'acido.

Un aspetto interessante è che la decomposizione del tipo di FI utilizzato in questo lavoro è irreversibile, ciò significa che una volta avviata la polimerizzazione proseguirà anche in assenza di irraggiamento UV, un fenomeno noto come dark-polymerization [7].

Partendo dall'acido di Brønsted generato secondo il processo appena descritto, è possibile descrivere il meccanismo di polimerizzazione cationica delle resine epossidiche utilizzate in questo lavoro. In generale, il primo step è la protonazione di un gruppo epossidico ad opera dell'acido fotogenerato, segue l'apertura dell'anello protonato e la cessione del protone ad un gruppo epossidico adiacente, la ripetizione di questo passaggio comporta la reticolazione della resina (Figura 1.8) [7].

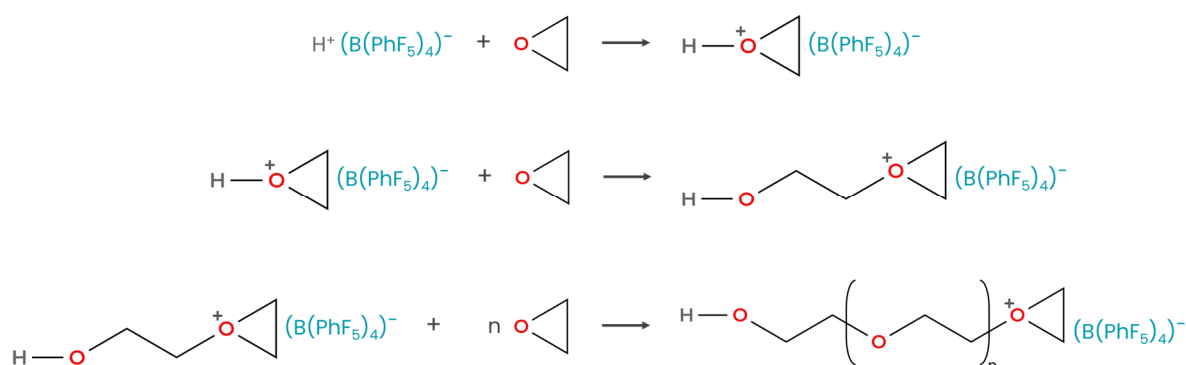


Figura 1.8: Schema del processo di fotoreticolazione cationica per apertura di anelli epossidici, adattato al fotoiniziatore utilizzato in questo lavoro.

1.1.1.1 Polimeri bio-based fotoreticolati

Per favorire la progressiva transizione verso un'economia circolare ed ecosostenibile, in ambito polimerico è oggi ritenuta fondamentale la sostituzione dei monomeri derivanti dall'industria fossile con alternative bio-based, derivanti da biomasse o scarti industriali di altre lavorazioni. Così facendo è possibile evitare sia l'elevato impatto ambientale legato all'estrazione e alla lavorazione del petrolio, sia la dipendenza geopolitica dai paesi esportatori di questa materia prima. Inoltre la fotopolimerizzazione UV può essere considerata un'alternativa molto più ecosostenibile rispetto ai processi tradizionali di reticolazione termica, dal momento che lavora a basse temperature, richiede bassi quantitativi di energia elettrica e minimizza l'emissione di composti organici volatili (VOCs) [9].

Le materie prime ecosostenibili più studiate per la produzione di polimeri termoindurenti includono polisaccaridi come la cellulosa, l'amido, il chitosano, l'alginato, e gli oli e i grassi sia vegetali che animali. Tutti composti che possono essere ottenuti da fonti non adatte al consumo umano o animale, e conseguentemente con cui non entrano in competizione, risolvendo la controversia principale emersa negli ultimi decenni riguardo ai materiali bio-based.

Tra i monomeri ecosostenibili più utilizzati si trovano gli oli e i grassi vegetali e animali, la cui composizione dipende molto dalla specie di provenienza ma sono tutti accomunati dal contenere come componente principale i trigliceridi. Questi composti derivano dalla reazione di esterificazione del glicerolo da parte di tre molecole di acidi grassi, proprio questi ultimi possiedono lunghe catene carboniose con diversi gradi di insaturazione, sfruttabili per le reazioni di funzionalizzazione [10]. Difficilmente, infatti, queste molecole possono essere impiegate direttamente per la fotopolimerizzazione, spesso è richiesto uno più step preliminari di trasformazione chimica. La funzionalizzazione più comune è l'eossidazione, eventualmente seguita da una acrilazione o metacrilazione per facilitare la fotopolimerizzazione.

Per introdurre dei gruppi epossidici nelle catene dei trigliceridi, è possibile attaccare i gruppi alchenici presenti tramite la reazione di Prilezhaev, che utilizza un acido organico, il perossido di idrogeno ed un catalizzatore acido minerale per generare un perossiacido. La formazione del perossiacido avviene in fase acquosa e successivamente se ne osserva la migrazione nella fase oleosa, dove reagisce spontaneamente con i gruppi alchenici [11]. Per massimizzare la sostenibilità ambientale di questo processo si dovrebbe utilizzare un acido semplice e bio-based come l'acido acetico o l'acido formico, e un catalizzatore facilmente recuperabile alla fine della reazione [8]. Uno schema di questo processo è riportato in Figura 1.9 per l'olio di soia.

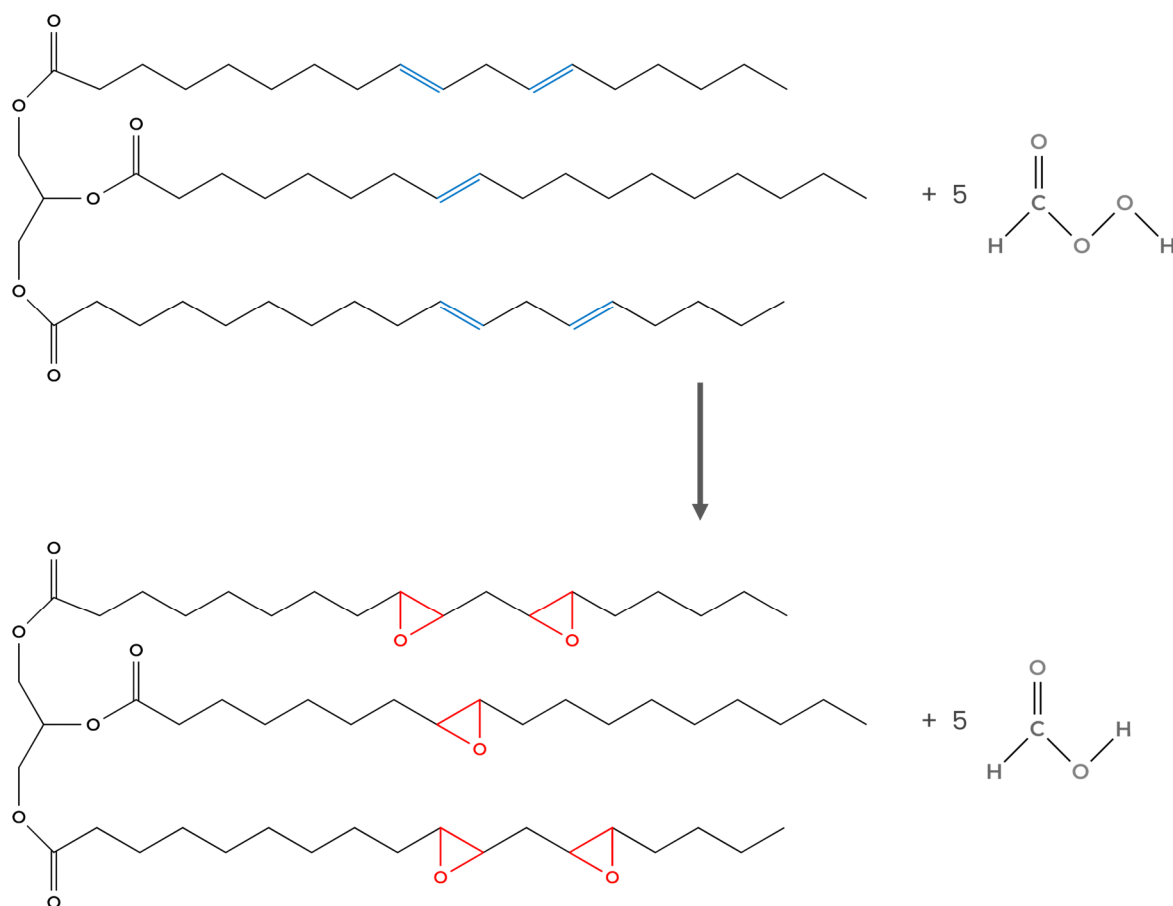


Figura 1.9: Schema del processo di epossidazione dell'olio di soia ad opera dell'acido performico.

Come introdotto nel paragrafo precedente, in questo lavoro sono stati utilizzati dei sistemi fotoreticolabili contenenti il fotosensibilizzatore ITX e il fotoiniziatore cationico Rhodorsil 2074. Le unità monomeriche utilizzate sono completamente bio-based, e in particolare sono l'olio di soia epossidato (ESO) e l'olio di ricino epossidato (ECO), quest'ultimo possiede già in partenza dei gruppi ossidrili essenziali alla reazione di transesterificazione dinamica, approfondita in seguito.

1.2 Polimeri con proprietà vitrimeriche

Come è stato introdotto nel paragrafo 1.1, riuscire a riciclare dei polimeri reticolati covalentemente continua ad essere una sfida molto impegnativa, con elevati costi energetici e il rischio di degradare il materiale lavorato [12]. Ma in tempi recenti è stata riscoperta una possibilità per aggirare questi ostacoli, incorporando nel reticolo dei legami interscambiabili, capaci di farlo adattare a degli stimoli esterni e ottenendo dei materiali chiamati **CANs** (Covalent Adaptable Networks) a metà strada fra i polimeri termoindurenti e i termoplastici (Figura 1.10).

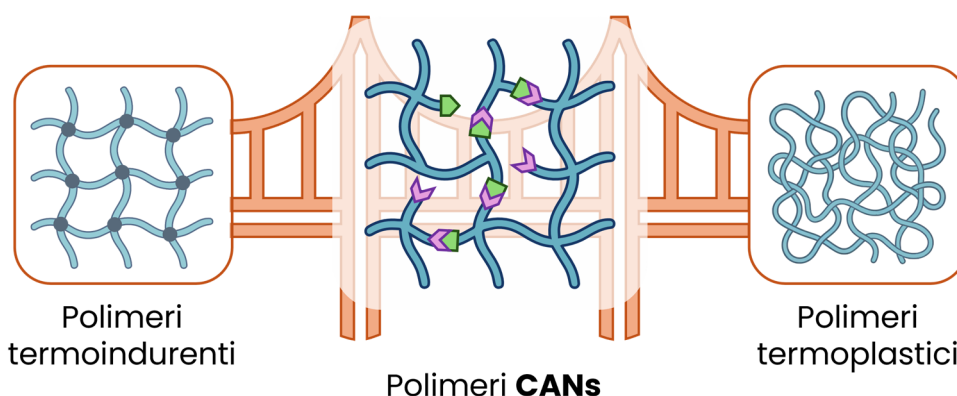


Figura 1.10: Rappresentazione del concetto di Covalent Adaptable Networks, in cui i legami interscambiabili sono colorati di verde e viola.

Già nel 1956 *Tobolsky et al.* [13] osservò il rilassamento degli sforzi nei poliuretani portati ad alta temperatura, anticipando il concetto dei reticoli covalenti adattabili. Questa nuova classe di materiali polimerici venne riscoperta solo nel 2011, grazie al lavoro di *Leibler et al.* [13, 14], che introducendo opportuni catalizzatori riuscì ad attivare le reazioni di transesterificazione in una resina epossidica reticolata, grazie alle quali risultò malleabile ad alta temperatura. Dopo le prime pubblicazioni di Leibler, sempre più ricercatori si interessarono a questi materiali, dimostrando la possibilità di rimodellarli, riciclarli o promuoverne l'autoriparazione (self healing). Sempre a Leibler si deve la denominazione di questi polimeri come “**vetrimeri**”, dopo aver osservato un andamento di tipo Arrhenius per la viscosità in funzione della temperatura, simile a quella dei vetri a base silice [14].

La graduale riduzione della viscosità in funzione della temperatura consente di riprocessare questi materiali senza la necessità di un fine controllo della temperatura, o di appositi stampi che ne evitino la degradazione [16]. Infatti, dopo essere stati frantumati in piccoli pezzi, i polimeri CANs possono essere facilmente riciclati tramite pressatura a caldo [3], come è stato fatto anche in questo lavoro.

Per questi materiali può essere identificata un'ulteriore temperatura ideale di transizione, oltre a quella di transizione vetrosa (T_g), denominata temperatura di congelamento topologico (T_v). In corrispondenza di questa temperatura, o

intervallo di temperature, il materiale riscaldato passa dallo stato di solido viscoelastico e quello di liquido viscoelastico. Per identificare la T_v , *Leibler et al.* [14] proposero di correlarla al raggiungimento di una viscosità pari a 10^{12} Pa·s, ma da allora sono stati proposti diversi altri metodi [3].

La T_v può trovarsi al di sotto o al di sopra della T_g , dando origine a due scenari:

- Se $T_v > T_g$ al riscaldamento osserverò prima la transizione dallo stato solido vetroso allo stato gommoso (solido viscoelastico), e poi la transizione allo stato fluido di tipo Arrhenius (liquido viscoelastico) (Figura 1.11.a);
- Se $T_v < T_g$ al riscaldamento il sistema resta allo stato solido vetroso fino alla T_g , dato che la bassa mobilità molecolare impedisce le reazioni di interscambio dinamico, giunto alla transizione vetrosa il sistema possiede già una cinetica di interscambio molto rapida, ed evolve repentinamente verso lo stato di fluido di Arrhenius. Questa riduzione repentina di viscosità segue il modello di William-Landel-Ferry (W-L-F) utilizzato per descrivere il flusso di polimeri termoplastici fusi [17] (Figura 1.11.b).

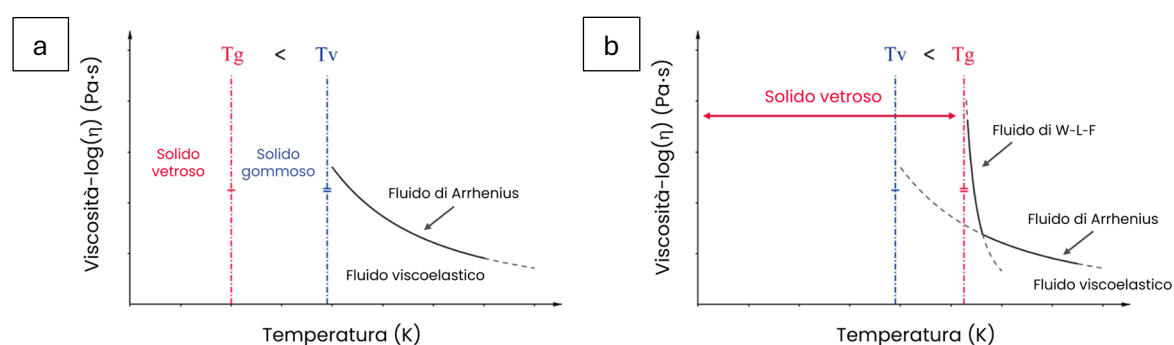


Figura 1.11: Rappresentazione del logaritmo della viscosità in funzione della temperatura per i polimeri CANs, nel caso in cui (a) $T_v > T_g$ e (b) $T_v < T_g$ [3 - modificata].

Per valutare il valore della T_v vengono più comunemente utilizzati due metodi:

- Attraverso una misura reologica, in cui viene applicata per un certo tempo una certa deformazione al polimero reticolato attraverso i piatti del reometro, e successivamente se ne valuta il rilassamento degli sforzi [2]. Costruendo una curva di rilassamento degli sforzi, concetto che verrà approfondito nel paragrafo 2.3.4.2 del capitolo 2, si può estrapolare T_v imponendo un valore di viscosità pari a 10^{12} Pa·s [3].
- Attraverso una misura dilatometrica a temperatura programmata, in cui si sottopone un campione ad uno sforzo di trazione costante nel tempo e se ne valuta l'espansione. Correlando la deformazione rilevata in funzione della temperatura, si può identificare la T_v come il punto in cui l'andamento cessa di essere lineare per l'avvio delle reazioni di interscambio dinamico [3].

Nei polimeri con proprietà vitrimeriche, le reazioni di interscambio dinamico dei legami chimici possono avere luogo tramite reazioni dissociative o associative, e questa differenza ne consente la distinzione in due macrocategorie.

1.2.1 Reazioni dissociative

I polimeri CANs dissociativi possiedono dei legami dinamici che vengono prima dissociati e poi si riformano, nella stessa posizione o in una differente, autonomamente o grazie ad uno stimolo luminoso o termico [3] (Figura 1.12).

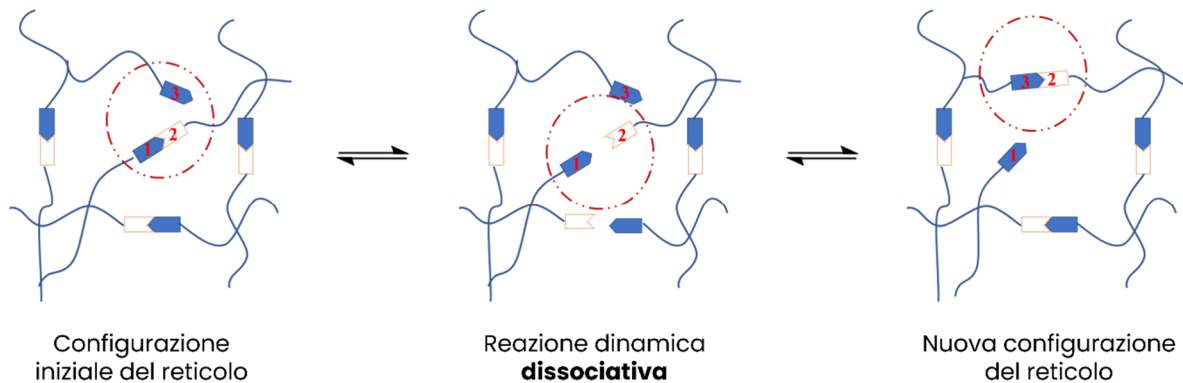


Figura 1.12: Rappresentazione schematica delle reazioni dinamiche dissociative [3 - modificata].

La dissociazione dei legami dinamici porta necessariamente ad una riduzione della densità di reticolazione, all'aumentare della temperatura viene promossa una maggiore dissociazione con conseguente riduzione della viscosità della resina, in certi casi in maniera brusca. Nello stato a bassa densità di reticolazione il polimero diventa solubile in appropriati solventi organici, come lo sarebbe un polimero termoplastico, e ciò apre ad un'ulteriore possibilità di riciclo o riprocessamento chimico. Raffreddando il polimero vengono ripristinati i legami covalenti, che conferiscono al materiale le elevate proprietà meccaniche e di inerzia chimica caratteristiche dei termoindurenti [3].

1.2.2 Reazioni associative

Più diffusi e studiati sono i polimeri CANs associativi, in cui durante la dissociazione di un legame dinamico si ha contemporaneamente la formazione di un nuovo legame (Figura 1.13), ciò comporta che anche ad alta temperatura sia mantenuta costante la densità di reticolazione del polimero [3]. In questa condizione il materiale resta insolubile, ma riduce molto la propria viscosità cedendo alle sollecitazioni come un polimero termoplastico, raffreddandolo andrà poi a riacquisire la propria rigidità.

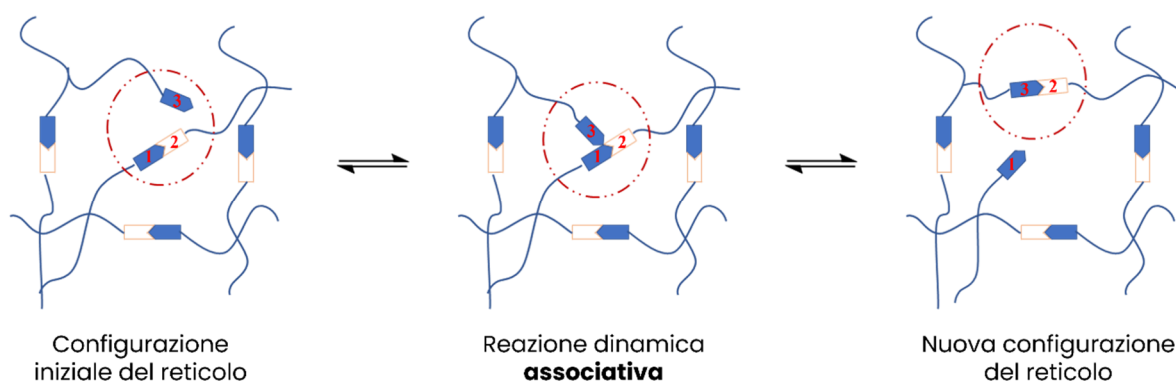


Figura 1.13: Rappresentazione schematica delle reazioni dinamiche associative [3 - modificata].

In realtà le reazioni associative possono avvenire secondo due meccanismi: a stadi (stepwise) o simultaneamente (concerted), nel primo caso si ha la formazione di un intermedio relativamente stabile in cui i tre gruppi funzionali risultano legati fra loro, nel secondo caso non si ha la formazione dell'intermedio ma solo di un complesso attivato che consente l'interscambio dei legami chimici [3]. Queste reazioni possono beneficiare dall'aggiunta di un catalizzatore, che in certi casi è essenziale per facilitare il raggiungimento della condizione di interscambio in tempi ragionevoli o a temperature inferiori [2].

Questo lavoro di Tesi si concentra su una resina epossidica fotoreticolata che, in virtù della compresenza di gruppi ossidrilici e gruppi esteri, può dare una reazione di interscambio dinamico quando assistita da un opportuno catalizzatore. La reazione dinamica segue il meccanismo di transesterificazione associativa.

1.2.2.1 Transesterificazione nei CANs

Tra le numerose reazioni che sono state studiate per ottenere dei polimeri CANs, particolare rilievo è attribuito alla transesterificazione dinamica, anche il primo sistema vitrimerico studiato da Leibler nel 2011 [14] apparteneva a questa categoria. Di per sé una reazione di transesterificazione si basa sulla sostituzione del gruppo alcolico (ossidrile) presente in un estere con un gruppo alcolico diverso, portando nuovamente a un estere e un alcol (Figura 1.14).



Figura 1.14: Generica reazione di transesterificazione tra un estere e un ossidrile [3 - modificata].

La transesterificazione è una reazione che può essere catalizzata grazie ad acidi o basi forti, o eventualmente appropriati catalizzatori enzimatici [2]. Sempre il gruppo di Leibler è stato pionieristico nel dimostrare la possibilità di controllare in maniera efficace la cinetica di interscambio dinamico, variando la quantità e la struttura del catalizzatore in sistemi epossidici. In particolare, osservarono come l'aumento della concentrazione di catalizzatore comportava l'aumento della cinetica di transesterificazione, ma senza modificarne l'energia di attivazione. Mentre cambiando la struttura del catalizzatore cambiava sia la cinetica che l'energia di attivazione del processo dinamico [14, 17].

Ad oggi, la transesterificazione è il meccanismo di interscambio dinamico più studiato per ottenere dei polimeri con caratteristiche vitrimeriche, grazie all'abbondanza di monomeri contenenti gruppi ossidrili, gruppi esteri e/o acidi carbossilici [3]. In questo lavoro ci si è concentrati sull'impiego di formulazioni a base di olio di ricino epossidato, un monomero dotato intrinsecamente di gruppi esteri e ossidrili, utilizzato in molti studi sui polimeri vitrimerici. Nelle resine analizzate è stato anche inserito il catalizzatore di transesterificazione EUGP, un fosfato a base di eugenolo, che agisce da acido forte di Brønsted tramite il suo gruppo ossidrile (Figura 1.15) [2].

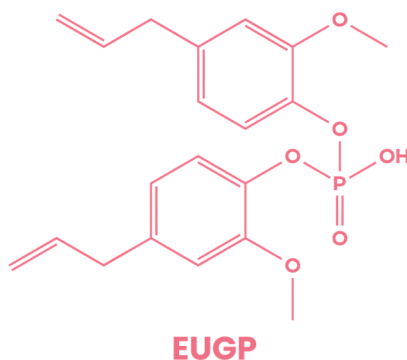


Figura 1.15: Struttura chimica del catalizzatore di transesterificazione EUGP impiegato in questo lavoro.

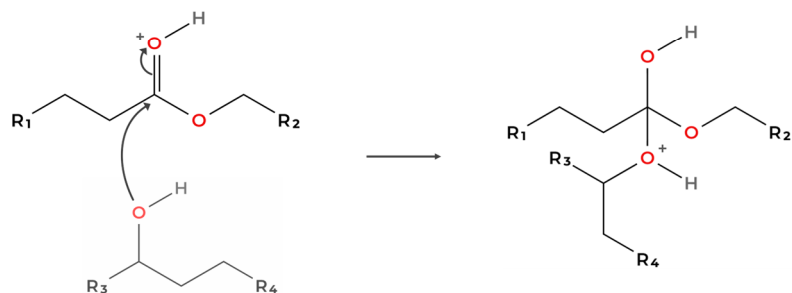
La reazione di transesterificazione in presenza di un catalizzatore acido prevede la cessione di un protone dal catalizzatore al carbonile presente nel gruppo estere. L'acquisizione di una carica positiva promuove il legame tra il carbonile e il gruppo ossidrile con cui avverrà lo scambio. Questo legame porta ad uno stato di transizione tetraedrico, con l'atomo di carbonio dell'iniziale gruppo estere che si trova legato anche all'atomo di ossigeno del gruppo ossidrile, su cui si colloca la carica positiva. Il trasferimento del protone ad un atomo di ossigeno dell'iniziale gruppo estere ne comporta la successiva separazione dalla molecola nello stato di transizione, con formazione del nuovo alcol. Rimane un nuovo estere caricato positivamente, che si neutralizza cedendo il protone in eccesso [2]. In Figura 1.16 è schematizzato quanto appena descritto. La formazione dell'intermedio tetraedrico relativamente stabile consente di classificare questo meccanismo di transesterificazione come associativo a stadi.

Dopo i primi studi in questo ambito, numerosi ricercatori ne hanno tratto ispirazione per sviluppare nuovi polimeri CANs basati sulle reazioni di transesterificazione. Tra questi, le resine epossidiche risultano particolarmente interessanti per molteplici impieghi, come rivestimenti, adesivi, componenti elettroniche, materiali compositi e LED [19].

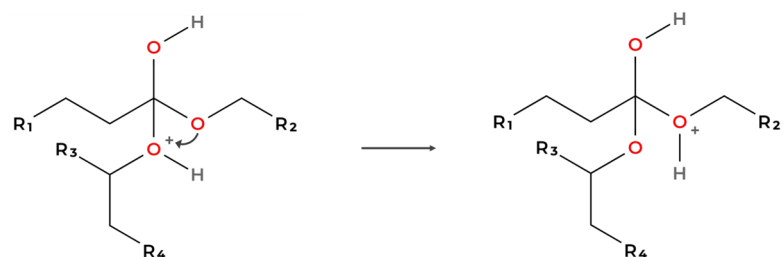
Protonazione del carbonile ad opera del catalizzatore acido



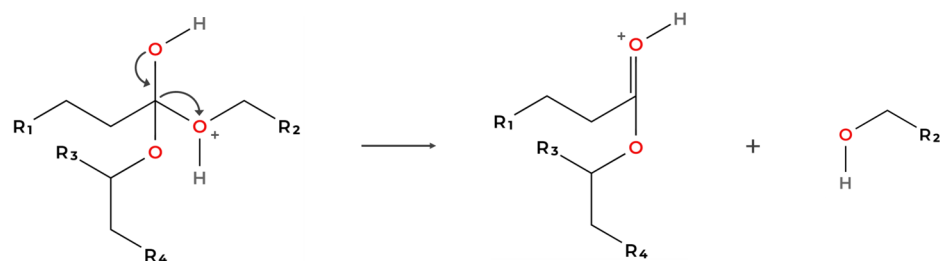
Attacco nucleofilo sul carbonile ad opera dell'alcole



Trasferimento del protone



Rimozione del nuovo alcole



Deprotonazione e formazione del nuovo estere

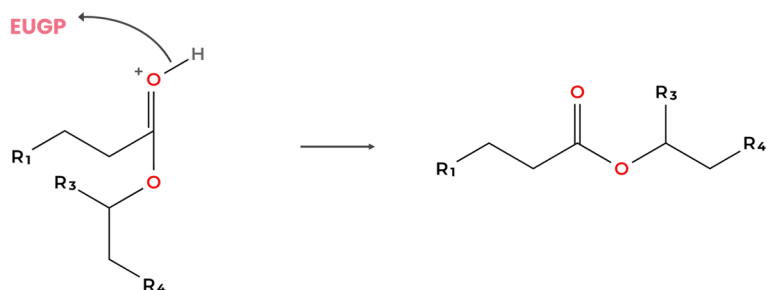


Figura 1.16: Reazione di transesterificazione tra due dei gruppi esteri e ossidrili presenti negli oli epossidati usati in questo lavoro, in presenza del catalizzatore acido ad alta temperatura. R_1 , R_2 , R_3 ed R_4 rappresentano delle generiche catene alchiliche [adattato da 2].

1.3 Stampa 3D VAT

L'additive manufacturing (più comunemente noto come stampa 3D) è una famiglia di tecnologie accomunate dalla realizzazione di oggetti tridimensionali aggiungendo del materiale strato dopo strato. Il procedimento tipico prevede l'iniziale modellazione 3D del componente tramite un software CAD o eseguendo una scansione tridimensionale o a tomografia computerizzata. Segue la conversione in un file mesh tipicamente di tipo STL (Standard Triangulation Language), caratterizzato dal codificare la superficie dell'oggetto con una serie di triangoli, la cui dimensione determinerà la risoluzione del modello. Si passa poi ad effettuare lo slicing del campione, un'operazione che converte il file mesh in un file interpretabile dalla stampante 3D come un'indicazione dei punti nello spazio in cui depositare o irraggiare il materiale (Figura 1.17). Infine, si può effettuare la stampa del componente, ed eventualmente delle operazioni successive di post-processing. L'additive manufacturing si presta a lavorare con un'ampia gamma di materiali, tra cui i polimeri, i metalli, i ceramici e i materiali compositi, trovando già applicazione in settori importanti quali l'aerospaziale, l'alimentare, le costruzioni e la medicina [20].

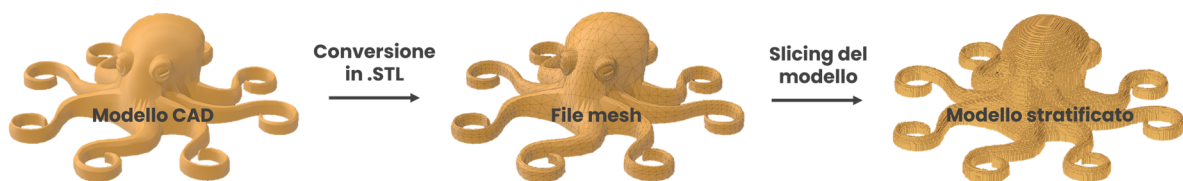


Figura 1.17: Schema delle operazioni da compiere prima di poter avviare una stampa 3D.

Per quanto riguarda la manifattura additiva dei polimeri termoindurenti, normalmente non sarebbe possibile sottoporre a riprocessamento i prodotti stampati, a causa dei forti legami covalenti intercatena. Al contrario dei polimeri termoplastici, che possono essere rimodellati semplicemente riscaldandoli in maniera adeguata. Come introdotto nei paragrafi precedenti, i termoindurenti possono essere reticolati tramite uno stimolo termico oppure ottico, e questa seconda via è preferibile sotto diversi aspetti in un'ottica di ecosostenibilità. Da qui lo sviluppo di tecnologie di additive manufacturing basate sulla fotopolimerizzazione, tra cui rientra la tecnologia DLP utilizzata in questo lavoro, appartenente al gruppo delle tecniche di stampa 3D VAT.

Esistono svariate tecniche di stampa 3D VAT, accomunate dal fatto di prevedere l'irraggiamento di una resina fotoreticolabile contenuta in una vaschetta (VAT). La resina può essere irraggiata secondo una strategia punto-per-punto o strato-per-strato. Dopo che è stato realizzato uno strato, la piattaforma di stampa si sposta lungo l'asse Z per far fluire la nuova resina liquida, consentendo di ripetere il processo fino ad ottenere un campione tridimensionale. Purtroppo, la stampa 3D VAT continua a dover affrontare diverse sfide, come la necessità di effettuare dei trattamenti successivi alla stampa, il ristretto numero di gruppi funzionali

adatti al processo, la difficoltà di realizzare prodotti con proprietà meccaniche durature, la necessità di ottimizzare la viscosità della resina. Fortunatamente, questi limiti non sono sufficienti a frenare l'espansione della ricerca in questo ambito, ne è prova il gran numero di varianti che sono state sviluppate per espanderne le capacità e le applicazioni [2]. Segue una breve descrizione delle tecniche più diffuse, con un approfondimento sulla DLP.

- **SLA – stereolithography:** è una variante in cui la resina polimerica liquida viene irraggiata punto-per-punto per realizzare una struttura tridimensionale. Può lavorare con resine metacriliche, acriliche, viniliche ed epossidiche. Ha il vantaggio di garantire risoluzioni molto alte, dato il meccanismo di funzionamento, a discapito del tempo necessario per la stampa. La struttura semplificata è rappresentata in Figura 1.18.

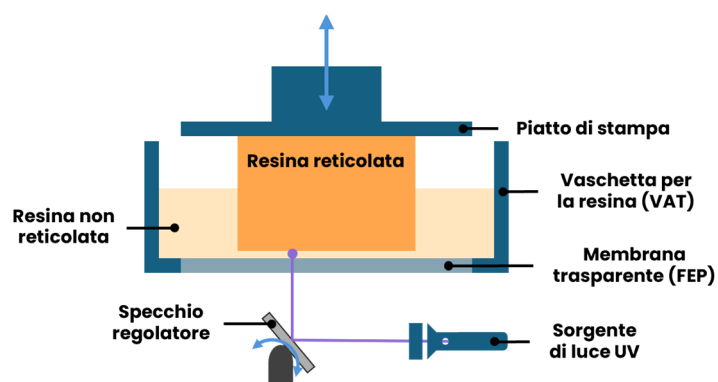


Figura 1.18: Schema della struttura di una stampante SLA.

- **LCD – Liquid Crystal Display:** è una variante in cui la resina liquida viene irraggiata strato-per-strato, utilizzando uno schermo a cristalli liquidi come maschera digitale, per bloccare selettivamente il passaggio della luce in certe zone. Garantisce elevate risoluzioni, ma lo schermo LCD tende a deteriorarsi nel tempo, compromettendo la fedeltà dei modelli ottenibili. La struttura semplificata è rappresentata in Figura 1.19.

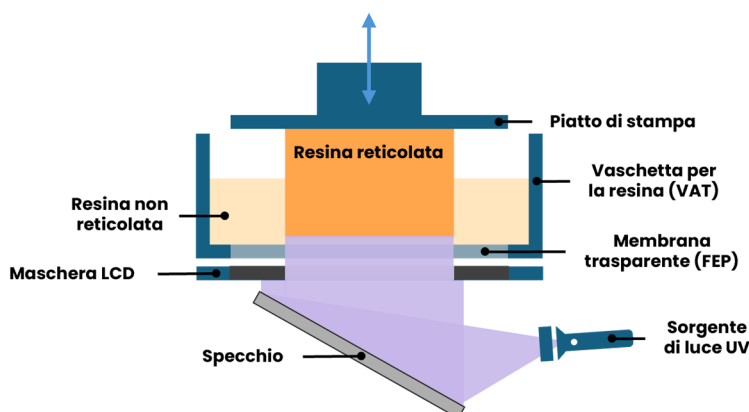


Figura 1.19: Schema della struttura di una stampante LCD.

- **CLIP – Continuous Liquid Interface:** è una variante che consente di ottenere una fotopolimerizzazione continua, senza la necessità di una stratificazione.

Ciò è reso possibile da una membrana permeabile all'ossigeno collocata sul fondo della vaschetta, l'ossigeno a contatto con la resina ne inibisce la polimerizzazione radicalica, impedendo quindi che aderisca alla membrana stessa [2]. È in grado di realizzare oggetti con risoluzione inferiore a 100 μm in maniera molto veloce, anche pochi minuti invece che le ore necessarie con altre tecnologie VAT. Il limite principale è la necessità di impiegare resine la cui reticolazione sia suscettibile alla presenza di ossigeno, come le metacriliche.

- TPA – Two Photon Absorption: è la variante che garantisce la risoluzione migliore, potendo arrivare anche a pochi nanometri, tramite l'impiego di un laser focalizzato per seguire la strategia di scansione. Il meccanismo di promozione elettronica in questo caso non si basa sull'assorbimento UV, ma sull'assorbimento di due fotoni IR inviati nello stesso punto a distanza di pochi femtosecondi. Utilizzando la radiazione IR si ha anche la garanzia di un'elevata penetrazione nella resina [2].
- DLP – Digital Light Processing: è la variante di stampa 3D VAT utilizzata in questo lavoro, in cui la resina liquida viene irraggiata strato-per-strato per realizzare una struttura tridimensionale. In questo caso la sorgente luminosa è una lampada LED UV, che proietta un fascio luminoso contro una matrice di microspecchi denominata DMD (Digital Micromirror Device) [2]. La struttura semplificata è rappresentata in Figura 1.20.

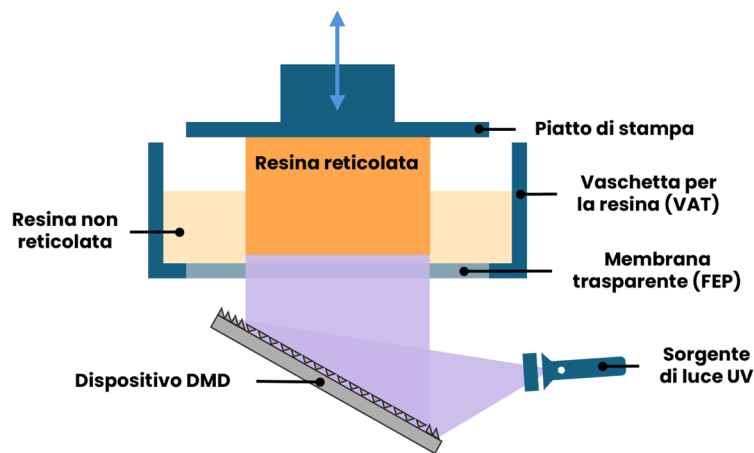


Figura 1.20: Schema della struttura di una stampante DLP.

Con la tecnologia DLP è possibile realizzare dei campioni più velocemente rispetto alla SLA, dato che si basa sull'irraggiamento di un intero strato per volta, ma in certi casi potrebbe garantire risoluzioni inferiori. Nel caso della SLA, infatti, la risoluzione ottenibile è determinata dalla dimensione del punto lasciato dal fascio laser sul piano XY, mentre con la DLP la risoluzione dipende dalla dimensione di ciascun microspecchio. Altro dettaglio rilevante dal confronto fra SLA e DLP riguarda la maggiore accuratezza della SLA nel riprodurre delle superfici curve, dato che per la DLP deve essere approssimata da una serie di pixel quadrati (Figura 1.21) [21].



Figura 1.21: Confronto del livello di dettaglio nel piano XY ottenibile tramite DLP (a sinistra) e tramite SLA (a destra).

Il processo di stampa 3D VAT richiede quindi di reticolare strati successivi di resina per poter ottenere un campione tridimensionale, ciò può avvenire in continuo (tecnologia CLIP) ma nella maggior parte dei casi avviene a step. Come è stato appena approfondito, questo è il caso della tecnologia DLP, in cui l'utente può scegliere lo spessore di ciascuno strato (Slicing thickness – S_t).

È importante notare che per riuscire a stampare con successo in un processo di additive manufacturing è necessario ottenere una buona adesione interlaminare. Per farlo è necessario irraggiare ciascuno strato per un tempo superiore a quello teorico per ottenere lo spessore desiderato. Infatti, durante il processo di stampa 3D VAT, se la profondità di reticolazione (Cure depth – C_d) eccede lo spessore di uno strato (S_t), la radiazione UV penetra nella resina polimerica raggiungendo lo strato precedentemente reticolato. Questo fenomeno è chiamato sovraesposizione, ed è essenziale per assicurare un'adeguata adesione interlaminare e quindi il successo della stampa. Lo spessore della zona di sovrapposizione viene definito profondità di sovraesposizione (O_d), dal rapporto tra C_d e S_t si può inoltre ricavare il tasso di sovraesposizione (OR [%]). Un valore di OR pari al 100% corrisponde al caso in cui C_d sia uguale a S_t , con la radiazione UV che risulta sufficiente solo a reticolare uno strato di resina dello spessore previsto, ma non garantisce l'adesione con lo strato sottostante [22]. Uno schema di ciò che è appena stato descritto è riportato nella Figura 1.22.

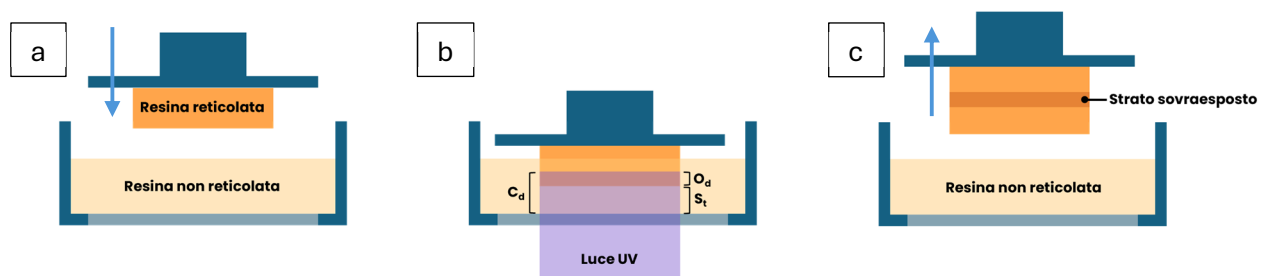


Figura 1.22: Descrizione schematica del fenomeno di sovraesposizione che garantisce un'adeguata adesione interlaminare durante la stampa 3D DLP, (a) posizionamento della piattaforma per la realizzazione di un nuovo strato del componente, (b) irraggiamento UV della resina liquida per fotoreticolare il nuovo strato, (c) adesione ottimale del nuovo strato al precedente grazie al fenomeno di sovraesposizione [ispirata a 23].

Anche l'ambito dell'additive manufacturing ha seguito l'indirizzo di produzioni sempre più ecosostenibili, rendendo necessario lo sviluppo di resine fotopolimerizzabili partendo da fonti rinnovabili, come i già citati oli vegetali. Inoltre, per tale scopo sta diventando sempre più concreta la possibilità di utilizzare polimeri con proprietà vitrimeriche, che consentirebbero di raggiungere elevatissimi livelli di sostenibilità, aggiungendo al ciclo di vita di questi prodotti fotoreticolati il tassello del riciclo o del riutilizzo dopo autoriparazione.

1.3.1 Stampa 3D VAT applicata alle resine epossidiche

Partendo dalle generiche resine epossidiche fotoreticolate tramite additive manufacturing, sebbene si prestino a svariate applicazioni, fino ad oggi riuscire a processarle utilizzando solamente monomeri epossidici ha rappresentato una sfida molto impegnativa. I freni al loro sviluppo sono principalmente tre [8]:

- le lunghezze d'onda UV delle stampanti più comuni non ricadono vicino al picco massimo di assorbimento dei fotoiniziatori cationici più diffusi, e ciò richiede step preliminari di ricerca sui FS adatti al sistema in esame;
- i monomeri epossidici hanno tendenzialmente valori di viscosità poco compatibili con quelli idealmente richiesti dai processi di stampa 3D VAT;
- i monomeri epossidici hanno una bassa reattività, rispetto ai più usati monomeri acrilici o metacrilici.

Per risolvere questi problemi sono state ideate delle soluzioni complesse, poco scalabili e poco ecosostenibili.

Un approccio possibile è la realizzazione di reticoli polimerici compenetrati, grazie all'utilizzo di resine contenenti monomeri più reattivi, oltre a quelli epossidici, che vadano a reticolare durante la stampa 3D [8]. In tal senso sono documentati dei tentativi di polimerizzazione dual-curing, in cui il primo passaggio è costituito dalla fotoreticolazione in stampante 3D del monomero più reattivo, ad esempio acrilico nel lavoro di *Casado et al.* [24] o metacrilico nel lavoro di *Alarcon et al.* [25], e in un secondo momento si ottiene la reticolazione termica dei monomeri epossidici.

In altri lavori sono state utilizzate delle stampanti prototipali a vat riscaldato per abbassare la viscosità della resina puramente epossidica. Seguendo questo approccio, *Dell'Argine et al.* [26] ha avuto successo nella stampa 3D di una resina epossidica a base di bisfenolo-A-diglicidil-etere, e *Pezzana et al.* [27] di una resina a base di olio di semi di lino epossidato e olio di soia epossidato rinforzata con fibre di cellulosa.

Nell'ottica di realizzare prodotti puramente epossidici sempre più ecosostenibili, sarebbe ideale poterli stampare a temperatura ambiente e con stampanti 3D commerciali. A tal proposito, al momento della realizzazione di questo lavoro, risulta soltanto un tentativo documentato andato a buon fine, in cui *Alarcon et al.* [8] ha dimostrato la stampabilità a temperatura ambiente di formulazioni basate solo su olio di ricino epossidato, olio di palma di macao epossidato e olio di vinaccioli epossidato.

1.4 Scopo del lavoro di Tesi

Considerando gli aspetti precedentemente discussi, il presente lavoro di Tesi si concentra sull'impiego pionieristico dell'olio di ricino epossidato (ECO) come componente principale di una resina bio-based per stampa 3D a temperatura ambiente, che presenti proprietà vitrimeriche senza ulteriori trattamenti. Al fine di ridurre la viscosità per adattarla alla tecnologia DLP (Digital Light Processing), è stata miscelata con l'olio di soia epossidato (ESO) avente il ruolo di diluente reattivo.

A diverse miscele contenenti i due monomeri in diversi rapporti in peso sono stati aggiunti il fotoiniziatore Rhodorsil 2074 e il fotosensibilizzatore ITX, per renderle adatte alla fotopolimerizzazione UV durante la stampa. Sono seguite una serie di analisi riguardanti la reattività, la reologica e le proprietà termomeccaniche per caratterizzare le resine allo stato liquido e in seguito a reticolazione.

Dopodiché alle formulazioni è stato aggiunto il catalizzatore di transesterificazione bio-based EUGP per consentire loro di manifestare le eventuali proprietà vitrimeriche, che sono state quantificate grazie a prove di rilassamento degli sforzi e di riprocessabilità termica. Sfruttando i risultati dell'analisi reologica sono state identificate le formulazioni con viscosità adeguata alla stampa 3D DLP, riuscendo poi a processarle efficacemente tramite questa tecnologia. In tal senso sono prima state utilizzate le resine senza catalizzatore e poi quelle che lo contenevano, e per una di queste ultime è stata infine osservata la capacità di autoriparazione ad alta temperatura.

2 Materiali e metodi

2.1 Materiali

- Olio di ricino epossidato (**ECO**), sintetizzato usando fonti bio-based da *Specific Polymers*, (Castries, Francia). A temperatura ambiente si presenta come una cera bianca. La struttura molecolare è rappresentata in Figura 2.1.

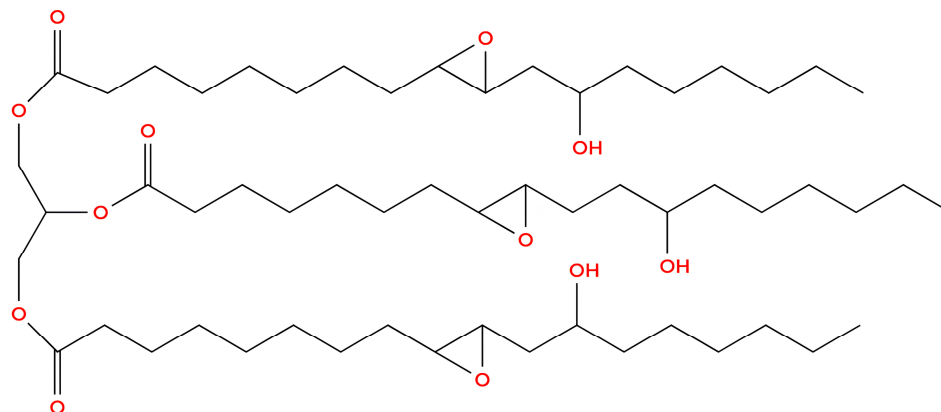


Figura 2.1: Struttura molecolare dell'olio di ricino epossidato.

- Olio di soia epossidato (**ESO**), sintetizzato usando fonti bio-based da *HOBUM Oleochemicals*, (Amburgo, Germania). A temperatura ambiente si presenta come un olio trasparente incolore. La struttura molecolare è rappresentata in Figura 2.2.

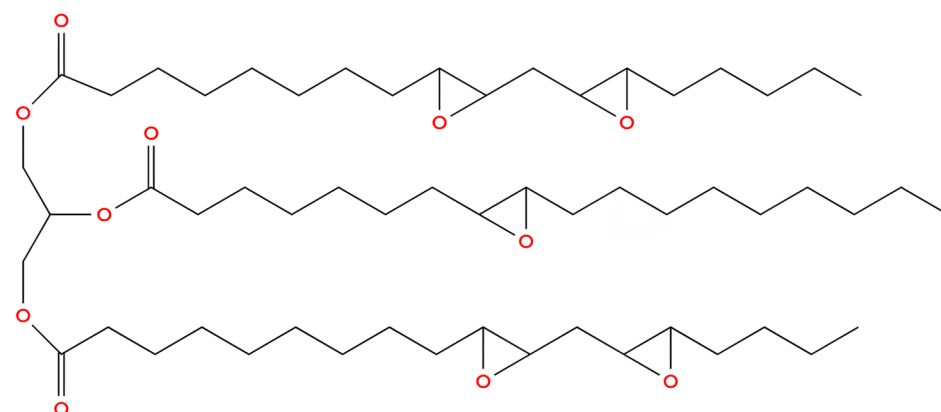


Figura 2.2: Struttura molecolare dell'olio di soia epossidato.

- Isopropyl-9H-thioxanthen-9-one (**ITX**) miscela di isomeri 2 e 4, sintetizzato da *Sigma-Aldrich*, (Milano, Italia). Si presenta come una polvere gialla. La struttura molecolare degli isomeri è rappresentata in Figura 2.3.

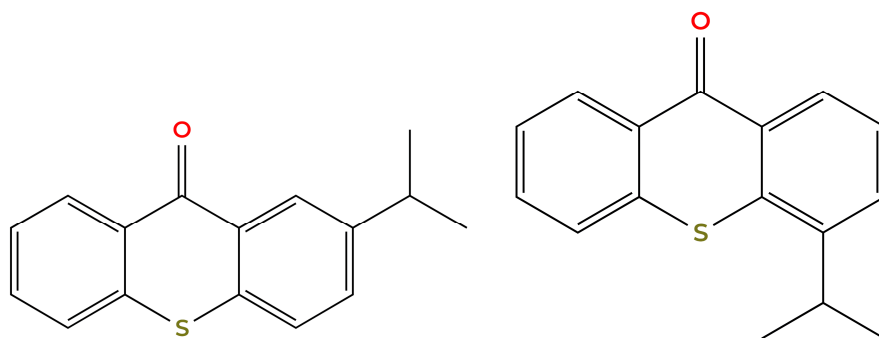


Figura 2.3: Struttura molecolare degli isomeri 2 e 4 dell'ITX.

- 4-Isopropyl-4'-methyldiphenyliodonium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate (**Rhodorsil 2074**), sintetizzato da *Rhodia*. Si presenta come una polvere bianca. La struttura molecolare è rappresentata in Figura 2.4.

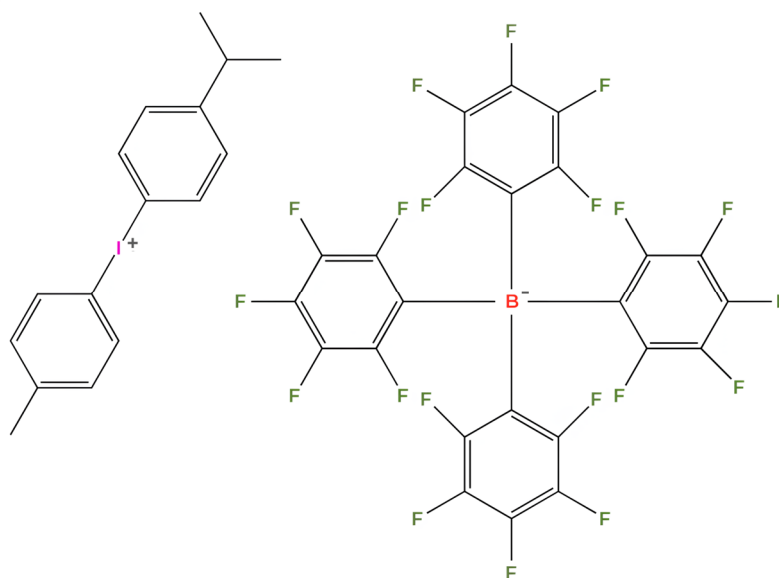


Figura 2.4: Struttura molecolare del Rhodorsil 2074.

- Eugenol-based phosphate ester (**EUGP**), sintetizzato da *Cellai Alberto* secondo il protocollo pubblicato dal *Polymer Competence Center Leoben GmbH* [28], (Leoben, Austria). A temperatura ambiente si presenta come un solido ambrato. La struttura molecolare è rappresentata in Figura 2.5.

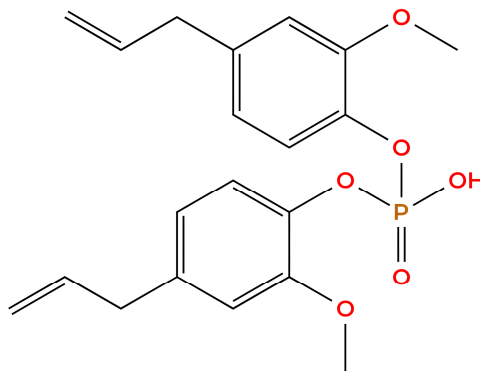


Figura 2.5: Struttura molecolare dell'EUGP.

2.2 Preparazione delle formulazioni

Sono state realizzate in totale quattro formulazioni variando il rapporto in peso tra ECO ed ESO (Tabella 2.1).

Tabella 2.1 – Formulazioni ECO-ESO analizzate in questo lavoro.

Nome	ECO (%wt)	ESO (%wt)
ECO-ESO_100-0	100	0
ECO-ESO_70-30	70	30
ECO-ESO_50-50	50	50
ECO-ESO_0-100	0	100

Ogni formulazione è stata prima riscaldata su una piastra fino a 50 °C, per il tempo necessario a fondere l'ECO dalla consistenza cerosa, e poi miscelata manualmente con una spatola. In seguito, a ciascuna è stato aggiunto 1 phr del fotoiniziatore Rhodorsil 2074 e 2 phr del fotosensibilizzatore ITX, inizialmente miscelati manualmente alla resina con una spatola. Per migliorare la miscelazione ed eliminare le bolle d'aria, tutte le formulazioni sono state immerse in un bagno di sonicazione ad ultrasuoni riscaldato a 50 °C per 20 min.

Per ottenere le formulazioni contenenti 15 phr di EUGP, il catalizzatore è stato prima portato a fusione riscaldandolo su una piastra fino a 75 °C, poi aggiunto alle resine preparate precedentemente, e infine miscelato manualmente con una spatola fino ad ottenere un composto omogeneo. Per identificare le formulazioni additivate con 15 phr di catalizzatore verrà aggiunto il suffisso “_EUGP” ai nomi indicati in Tabella 2.1.

2.3 Metodi di caratterizzazione

Le seguenti analisi sono state effettuate sulle formulazioni prive del catalizzatore di transesterificazione EUGP, eccezion fatta per le prove di rilassamento degli sforzi al paragrafo 2.3.4.2 e di stampabilità nei paragrafi 2.3.5.2 e 2.3.5.3.

2.3.1 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in trasmissione (FT-IR)

L'analisi a spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) consente di ottenere informazioni sulla struttura chimica dei materiali, analizzando le vibrazioni molecolari attivate dall'assorbimento della radiazione infrarossa. Quando un campione viene irraggiato con fotoni IR, l'energia assorbita viene trasformata in energia vibrazionale, eccitando specifici modi di vibrazione caratteristici dei legami chimici presenti [29].

Lo strumento utilizzato per l'analisi è lo spettrometro "Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR™" (Figura 2.6). Le prove sono state condotte impostando lo strumento in modalità trasmissione, cioè con la radiazione infrarossa che attraversa completamente il campione.



Figura 2.6: Lo spettrometro "Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR™" usato per le analisi FT-IR delle resine.

Ciascun campione è stato ottenuto depositando una piccola goccia di resina liquida su un supporto in silicio, e stendendola con un'apposita barra stendi-film per ottenere uno spessore di circa 12 μm . L'analisi ha previsto l'acquisizione di un primo spettro IR in assenza di irraggiamento UV ($t=0$ s), e poi l'acquisizione di altri spettri a diversi tempi ($t=5$ s, $t=10$ s, $t=20$ s, $t=30$ s, $t=60$ s, $t=90$ s, $t=120$ s, $t=180$ s) corrispondenti a intervalli incrementali di esposizione UV. Ciascuno spettro è stato registrato grazie a 32 scansioni da 4000 a 400 cm^{-1} , con una risoluzione spettrale di 4 cm^{-1} .

La reticolazione dei campioni è stata ottenuta tramite la lampada UV a mercurio-xenon "Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588™" (Figura 2.7.a), avente uno spettro di emissione con picco a 365 nm. La lampada è stata impostata all'intensità di 1%, corrispondente ad un'irradianza di circa 5 mW/cm^2 tenendo in considerazione la

distanza del campione della fonte luminosa. È stata scelta questa impostazione per avvicinarsi il più possibile all'intensità dei LED UV contenuti nella stampante 3D trattata successivamente. Per poter irraggiare il campione senza estrarlo di volta in volta dalla camera di analisi, è stata utilizzata una fibra ottica mantenuta in posizione da un supporto personalizzato (Figura 2.7.b).

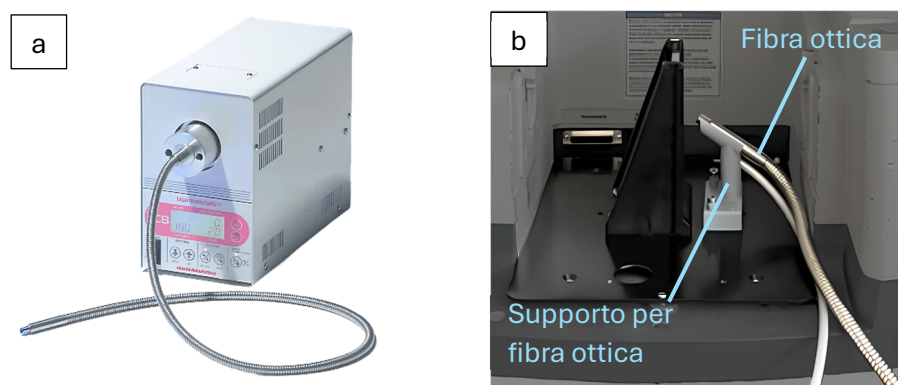


Figura 2.7: (a) La lampada “Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588™” utilizzata per irraggiare i campioni; (b) Il supporto progettato per mantenere in posizione la fibra ottica all’interno della camera di analisi.

Lo spettro IR, che riporta il numero d’onda [cm^{-1}] sull’asse delle ascisse e l’assorbanza [%] su quello delle ordinate, costituisce un’impronta digitale della composizione chimica del campione, e permette di monitorare l’evoluzione dei gruppi funzionali durante i processi di fotoreticolazione [29]. In questo lavoro, la tecnica FT-IR è stata utilizzata per seguire la fotoreticolazione osservando la progressiva riduzione nell’intensità dei picchi epossidici, in funzione del tempo di esposizione alla radiazione UV.

La conversione è stata calcolata con l’Equazione 2.1 [30] per confrontare, a ciascun tempo di irraggiamento, l’area del picco del gruppo funzionale monitorato (stretching C-O-C negli anelli epossidici, centrato a 840 cm^{-1} [31] con quella di un picco di riferimento (stretching C-H, centrato a 2855 cm^{-1} [31]). Ed è poi stata rappresentata in un diagramma: conversione [%] in funzione del tempo [s].

$$C = \frac{\left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_{t=0} - \left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_t}{\left(\frac{A_{fun}}{A_{rif}}\right)_{t=0}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

In cui C è la conversione dei gruppi funzionali [%], A_{fun} ($A_{funzionale}$) è l’area del picco epossidico, A_{rif} ($A_{riferimento}$) è l’area del picco di riferimento, $t=0$ e t indicano rispettivamente i tempi pre e post esposizione UV [s].

La velocità di polimerizzazione è stata calcolata per ciascuna formulazione a ciascun tempo di irraggiamento con l’Equazione 2.2 [30], e poi rappresentata in un diagramma: velocità di polimerizzazione [s^{-1}] in funzione del tempo [s].

$$Rp = [\chi_0] \cdot \left[\frac{\Delta A}{A_0 \cdot \Delta t} \right] \quad (2.2)$$

In cui R_p è la velocità di polimerizzazione $[s^{-1}]$, $[\chi_0]$ è la frazione molare del monomero epossidico, ΔA è la differenza tra le aree del picco epossidico ai due tempi considerati, A_0 è l'area del picco epossidico al tempo iniziale, Δt è la differenza tra i due tempi considerati $[s]$.

Per ottenere i valori medi e le deviazioni standard della conversione, ciascuna formulazione è stata analizzata tre volte; il grafico che rappresenta ciascuna formulazione è quello ottenuto dai valori medi. Gli spettri IR e le velocità di polimerizzazione riportati sono invece quelli giudicati più rappresentativi. L'elaborazione e l'acquisizione dei dati sono state gestite tramite il software "Omnics Spectra™" v9.7.

2.3.2 Foto-calorimetria a scansione differenziale (foto-DSC)

L'analisi foto-DSC è una tecnica che monitora in continuo la differenza di temperatura tra un campione e il riferimento al procedere dell'irraggiamento UV, permettendo di indagarne la fotoreticolazione [32].

Lo strumento utilizzato per l'analisi è il calorimetro a scansione differenziale "Mettler Toledo DSC-1™" (Figura 2.8), equipaggiato con la lampada UV "Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588™". Le prove sono state svolte in modalità isoterma a temperatura ambiente (25 °C), sotto flusso costante di azoto (40 mL/min) utile a mantenere costante il coefficiente di scambio termico e prevenire fenomeni di ossidazione [32].



Figura 2.8: Il calorimetro "Mettler Toledo DSC-1™" usato per l'analisi foto-DSC delle resine.

Le formulazioni sono state analizzate impostando l'intensità della lampada al 10% del valore massimo, corrispondente ad un'irradianza di circa 5 mW/cm² tenendo in considerazione la distanza del campione dalla fonte luminosa. Ciascun campione, costituito da una goccia di resina liquida, è stato pesato per rientrare nel range tra 7 e 12 mg, e posto in un crogiolo aperto in alluminio da 40 µL; un crogiolo aperto vuoto ha svolto la funzione di riferimento.

Il metodo sperimentale utilizzato ha previsto un ciclo a due step (Figura 2.9): in ciascuno step il campione è stato prima lasciato riposare con la lampada spenta per 2 minuti, e poi esposto alla luce UV per 3 minuti. È necessario effettuare un secondo step per ottenere una linea di base e idealmente completare la conversione dei gruppi funzionali [33].

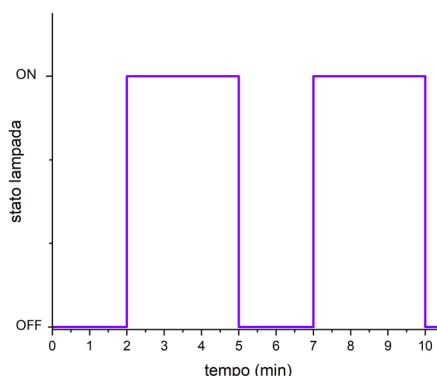


Figura 2.9: Illustrazione del metodo sperimentale utilizzato per l'analisi foto-DSC.

Il profilo risultante del processo di fotopolimerizzazione si ottiene rimuovendo dalla curva di uno step la porzione corrispondente alla fase a lampada spenta, e poi sottraendo la curva del secondo step a quella del primo step. La curva di conversione è rappresentata in un diagramma: flusso di calore [W/g] in funzione del tempo [s].

Dall'andamento del picco esotermico si ricavano diversi parametri chiave:

- **h_{picco}** (altezza del picco, [W/g]) proporzionale alla velocità di polimerizzazione;
- **t_{picco}** (tempo al picco, [s]) indicativo del tempo necessario per raggiungere la massima velocità di polimerizzazione;
- **H_{exp}** (entalpia, [J/g]) è la misura del calore latente di fotopolimerizzazione, valutato come integrale della curva.

È possibile valutare la velocità di polimerizzazione utilizzando l'Equazione 2.3 [34], assumendo che il calore rilasciato dai campioni durante le analisi provenga soltanto dal processo di fotoreticolazione.

$$Rp = \frac{1}{\Delta H_{tot}} \cdot \left(\frac{dH_{exp}}{dt} \right)_T \quad (2.3)$$

In cui Rp è la velocità di polimerizzazione [s⁻¹], ΔH_{teorico} è l'entalpia rilasciata da una reticolazione completa del campione [J/g] calcolata tramite l'Equazione 2.4 [34], dH_{exp}/dt è il flusso termico valutato in condizioni isoterme (25 °C) [J/g·s].

$$\Delta H_{teorico} = \frac{n \cdot f \cdot H_{ep}}{MM} \quad (2.4)$$

In cui n è il numero di anelli epossidi per mole di monomero, f è la frazione di anelli epossidici che reagiscono per formare il reticolo polimerico e non in altre reazioni (in questo lavoro è quindi posto pari ad 1), H_{ep} è l'entalpia teorica per l'apertura di una mole di anelli epossidici [J] (= 74000 J/mol [35]), MM è la massa molecolare del monomero [g/mol] (calcolata in circa 975 g/mol per l'ECO e in circa 950 g/mol per l'ESO).

Integrando l'Equazione 2.3 è possibile ottenere una valutazione della percentuale di conversione (C), secondo l'Equazione 2.5 [34].

$$C = \frac{1}{\Delta H_{teorico}} \cdot \int_t^0 \left(\frac{dH_{exp}}{dt} \right) T \quad (2.5)$$

Per ottenere i valori medi e le deviazioni standard dei parametri sopra elencati, ciascuna formulazione è stata analizzata tre volte; il grafico che rappresenta ciascuna formulazione è quello ottenuto dai valori medi. L'elaborazione e l'acquisizione dei dati sono state gestite tramite il software "Mettler Toledo STARE™" v9.2.

2.3.3 Caratterizzazioni termo-meccaniche

2.3.3.1 Analisi dinamo-meccanica termica (DMTA)

L'analisi dinamico-meccanica termica (DMTA) consente di caratterizzare le proprietà viscoelastiche dei polimeri fotoreticolati. Quando un materiale polimerico viene sollecitato in maniera sinusoidale, la sua risposta è data dalla combinazione di un contributo elastico (modulo conservativo) e uno viscoso (modulo dissipativo). Il rapporto tra queste due grandezze è definito fattore di smorzamento ($\tan(\delta)$), corrispondente all'energia dissipata in calore durante un ciclo di sollecitazione [32].

Lo strumento utilizzato per l'analisi è il "Tritec 2000™" di "Triton Technology™" (Figura 2.10). Le prove sono state condotte impostando lo strumento per sollecitare i campioni in trazione uniassiale, con una sollecitazione ciclica sinusoidale alla frequenza di 1 Hz.

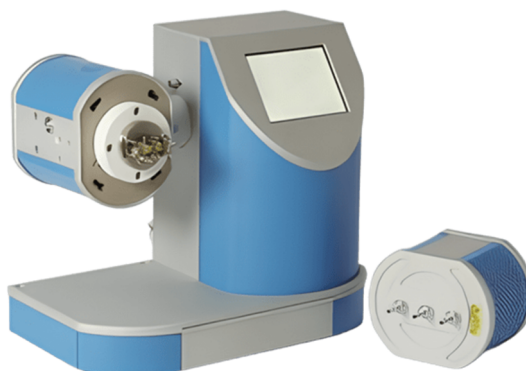


Figura 2.10: Lo strumento "Tritec 2000™" usato per le analisi DMTA delle resine.

Ciascun campione è stato ottenuto facendo reticolare una piccola quantità di resina in uno stampo in silicone, ottenendo mediamente le dimensioni di $13 \times 7 \times 0.5 \text{ mm}^3$, utilizzando la lampada UV "DYMAX ECE 5000™" azionata per 60 s alla distanza di 10 cm (irradianza circa di 130 mW/cm^2) (Figura 2.11).

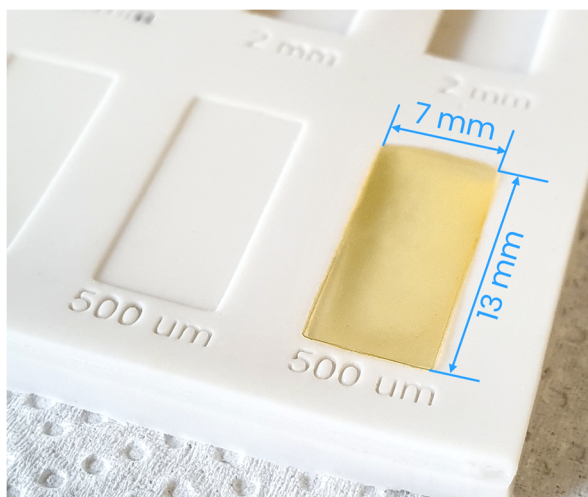


Figura 2.11: Uno dei provini preparati per l'analisi DMTA, con dimensioni.

Prima di iniziare la misura, la camera dello strumento è stata raffreddata con azoto liquido fino a -50 °C, e successivamente è stata riscaldata fino 100 °C con una rampa termica lineare di 3 °C/min.

Durante la prova il software acquisisce in continuo il modulo conservativo E' , il modulo dissipativo E'' e calcola il fattore di smorzamento $\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$, in funzione della temperatura.

Analizzando le curve è possibile ricavare diverse informazioni:

- T_g (temperatura di transizione vetrosa, [°C]) è stata individuata nel picco della curva $\tan(\delta)$ [-] vs temperatura [°C];
- v_c (densità volumetrica di reticolazione, [mol/L]), è stata calcolata attraverso l'Equazione 2.6 [36]:

$$v_c = \frac{E'}{3 \cdot R \cdot T} \quad (2.6)$$

In cui E' è il valore del modulo conservativo nella regione del plateau gommoso [MPa], misurato a $T = T_g + 50$ °C (espressa in Kelvin) ed R è la costante universale dei gas perfetti ($= 8.314 \cdot 10^{-6}$ L·MPa/mol·K).

Per ottenere i valori medi e le deviazioni standard dei parametri sopra elencati, ciascuna formulazione è stata analizzata due volte; il grafico selezionato per rappresentare ciascuna formulazione è quello giudicato più significativo.

2.3.4 Caratterizzazioni delle proprietà vitrimeriche

2.3.4.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica che monitora in continuo la variazione di massa di un campione sottoposto a una rampa termica controllata, permettendo di indagarne i processi di degradazione termica [32].

Lo strumento utilizzato per l'analisi è il "Mettler Toledo TGA/SDTA 851e™" (Figura 2.12). Le prove sono state condotte riscaldando in aria i campioni da 30 °C a 900 °C con una rampa termica lineare di 10 °C/min.



Figura 2.12: Lo strumento "Mettler Toledo TGA/SDTA 851e™" usato per l'analisi TGA delle resine.

Ciascun campione, costituito da un frammento di resina fotoreticolata dal peso di pochi milligrammi, è stato inserito in un crogiolo ceramico in allumina, a sua volta collocato sulla bilancia di precisione del calorimetro. La reticolazione dei campioni ha seguito le stesse modalità descritte per i campioni delle prove DMTA.

Il profilo risultante della curva TGA è rappresentato in un diagramma: percentuale di massa residua [%wt] in funzione della temperatura [°C]. Valutando la derivata prima della curva TGA si ottiene la curva DTG, come velocità di perdita della massa [dm/dT] in funzione della temperatura [°C], utile nel facilitare l'individuazione dei processi termici che interessano i campioni [32].

Dall'analisi dei termogrammi si ricavano diversi parametri chiave:

- **T₅** (temperatura di inizio perdita di peso, [°C]), indicativa della temperatura a cui il campione inizia a degradare termicamente, valutato in corrispondenza di una diminuzione di massa del 5%;
- **T₃₀** (temperatura a cui il peso cala del 30%, [°C]), è una temperatura utile a confrontare la stabilità termica delle diverse formulazioni.
- **T_{max}** (temperatura al picco, [°C]), corrispondente alla temperatura di picco massimo della DTG, indicativa della temperatura alla quale si ha la massima velocità di degradazione termica;

- **T_s** (indice di stabilità termica, [°C]), è stato calcolato attraverso l'Equazione 2.7 [37]:

$$T_s = 0.49 \cdot [T_5 + 0.6 \cdot (T_5 - T_{30})] \quad (2.7)$$

In cui T₅ è la temperatura di inizio perdita di peso [°C] e T₃₀ è la temperatura a cui il peso cala del 30% [°C].

Ciascuna formulazione è stata analizzata una volta. L'elaborazione e l'acquisizione dei dati sono state gestite tramite il software "Mettler Toledo STARe™" v15.0.

2.3.4.2 Rilassamento degli sforzi

L'analisi di rilassamento degli sforzi ha l'obiettivo di verificare e quantificare le proprietà vitrimeriche delle resine fotoreticolate, in presenza del catalizzatore di transesterificazione EUGP. Ad alta temperatura il catalizzatore innesca le reazioni di scambio dei legami tra i gruppi funzionali, e ciò comporta una riduzione della viscosità al crescere della temperatura [14], come introdotto nel paragrafo 1.2 del capitolo 1.

Lo strumento utilizzato per l'analisi è il reometro a piatti piani paralleli "Anton Paar MCR 302e™" (Figura 2.13), in grado di seguire la riduzione dello sforzo necessario a mantenere una deformazione costante.



Figura 2.13: Lo strumento "Anton Paar MCR 302e™" usato per l'analisi di rilassamento degli sforzi.

Ciascun campione è stato ottenuto facendo reticolare la resina, additivata con 15 phr di EUGP, in uno stampo cilindrico in silicone dal diametro di 25 mm e profondità di 1 mm, utilizzando la lampada UV "DYMAX ECE 5000™" azionata per 90 s su ciascun lato, alla distanza di 10 cm (irradianza circa di 130 mW/cm²) (Figura 2.14).

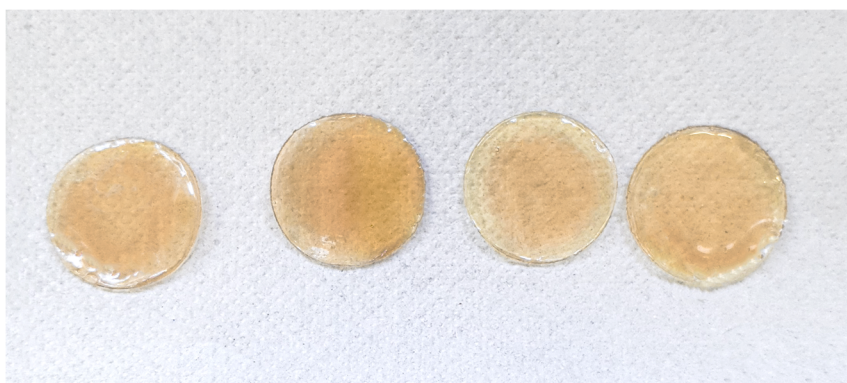


Figura 2.14: Alcuni dei provini preparati per l'analisi di rilassamento degli sforzi.

Le prove sono state condotte applicando un precarico di 1 N ai campioni tramite i piatti piani del reometro per 15 min alla temperatura di analisi. Dopodiché è stata impostata una deformazione in compressione del 3% per verificarne il

rilassamento. Basandosi sulla temperatura T_5 ottenuta dall'analisi TGA, le temperature scelte per le prove sono state: 150 °C, 160 °C, 170 °C, e 180 °C, seguendo le modalità descritte nel lavoro di *Bergoglio et al.* [33].

L'evoluzione temporale del modulo di rilassamento $G(t)$, normalizzato rispetto al valore iniziale G_{t0} , è stata analizzata alle quattro temperature, verificandone l'andamento esponenzialmente decrescente descritto dall'Equazione 2.8 [38]:

$$G(t) = G_{t0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.8)$$

In cui $G(t)$ è il modulo di rilassamento [Pa], G_{t0} è il modulo di rilassamento al tempo iniziale [Pa], τ rappresenta il tempo caratteristico di rilassamento vitrimerico [s], definito come il tempo necessario affinché il modulo di rilassamento raggiunga il 37% (ovvero $1/e$) del suo valore iniziale.

È possibile ricavare un diagramma di Arrhenius correlando il parametro τ alla temperatura, come descritto dall'Equazione 2.9 [38], da cui è possibile estrapolare l'energia di attivazione con l'Equazione 2.10.

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + E_a \cdot \frac{1000}{R \cdot T} \quad (2.9)$$

In cui E_a è l'energia di attivazione [J/mol·K], R è la costante universale dei gas perfetti (= 8.314 J/mol·K), T è la temperatura assoluta [K], τ_0 è il fattore pre-esponenziale.

$$E_a = a \cdot 1000 \cdot R \quad (2.10)$$

In cui a è la pendenza della curva ed R è la costante universale dei gas perfetti.

Grazie ai diagrammi di Arrhenius è anche possibile ottenere una stima della temperatura di congelamento topologico (T_v), come introdotto nel paragrafo 1.12 del capitolo 1 si può infatti ipotizzare che corrisponda ad un valore di viscosità pari a 10^{12} Pa·s. Sapendo che la viscosità può essere correlata al tempo caratteristico di rilassamento vitrimerico tramite il modello di Maxwell, riportato nell'Equazione 2.11, si può ottenere il tempo caratteristico τ^* [s], da inserire nell'Equazione 2.12 per ottenere T_v [3].

$$\eta = E' \cdot \tau^* \quad (2.11)$$

In cui η è la viscosità, da porre uguale a 10^{12} Pa·s ed E' è il modulo conservativo valutato nella zona di plateau gommoso e assunto costante [Pa].

$$T_v = \frac{m}{\ln(\tau^*) - q} \quad (2.12)$$

In cui T_v è la temperatura di congelamento topologico [K], m e q sono la pendenza e l'intercetta della retta interpolante nel diagramma di Arrhenius, τ^* è il tempo caratteristico di rilassamento vitrimerico per $\eta = 10^{12}$ Pa·s [s].

Ciascuna formulazione è stata analizzata una volta a ciascuna temperatura. L'elaborazione e l'acquisizione dei dati sono state gestite tramite il software "RheoCompass™" v1.35.

2.3.4.3 Riprocessamento termico

Per valutare la capacità di riprocessamento termico, i campioni testati per le proprietà di rilassamento degli sforzi sono stati tagliati in piccoli pezzi utilizzando delle forbici, e compattati il più possibile in uno stampo in silicone sagomato a osso di cane (Figura 2.15).

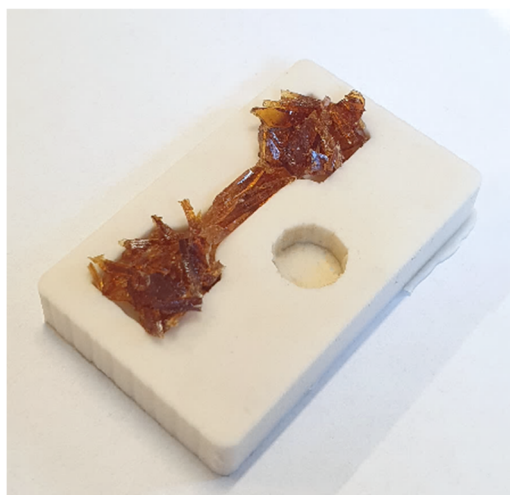


Figura 2.15: Un provino preparato per il riprocessamento termico.

Successivamente, sopra lo stampo è stata posta una piastra metallica lubrificata con della vasellina e sopra la piastra è stato collocato un peso metallico da 10 kg per favorire il processo di self healing. L'intero apparato è stato inserito in forno per 3 h a 150 °C o 160 °C, a seconda della formulazione (Figura 2.16).



Figura 2.16: Riprocessamento termico di un campione nello stampo a forma di osso di cane.

Anche i provini realizzati tramite stampa 3D, con formulazioni contenenti 15 phr di EUGP, sono stati testati per il riprocessamento termico. Data la geometria relativamente complessa dei campioni stampati, è stato scelto di praticare un taglio nella parte centrale dei campioni utilizzando una lametta da rasoio (Figura 2.17). Così facendo è stata ottimizzata la successiva distribuzione della pressione tra le due superfici generate.



Figura 2.17: Un provino realizzato tramite stampa 3D preparato per il riprocessamento termico.

Per favorire il processo di self healing del taglio, le due metà dei provini sono state collocate su una piastra metallica coperta da un foglio di carta da forno, e avvicinate grazie a delle pinzette. La piastra metallica è stata posta su una piastra riscaldante per 4 h impostata a 150 °C o 160 °C, a seconda della formulazione, seguendo le indicazioni trovate in letterature per composizioni simili [28] e i risultati ottenuti dal riprocessamento termico. Per applicare la pressione necessaria a facilitare il processo di self healing, sono state utilizzati vari strumenti metallici, tra cui due piastre sagomate ad L, due pesi cilindrici, una vite e dei dadi (Figura 2.18). Le piastre hanno avuto il compito di trasferire una leggera forza in compressione dai pesi cilindrici al campione, appoggiandosi ciascuna a due dei petali in modo da risultare parallele al taglio da rimarginare. La vite con i dadi è servita ad applicare una leggera forza in compressione sulla parte superiore del campione.

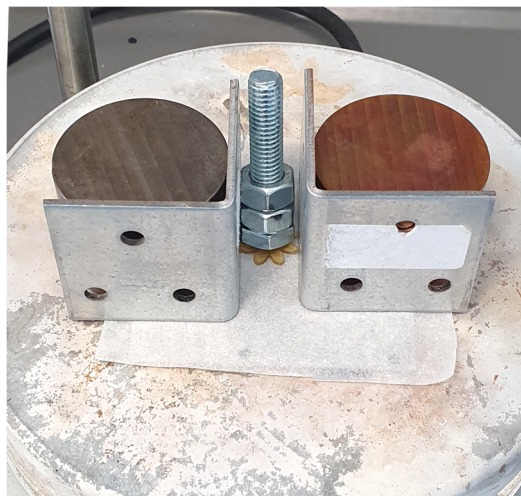


Figura 2.18: Riprocessamento termico di un campione realizzato tramite stampa 3D.

2.3.5 Caratterizzazioni per la stampabilità

2.3.5.1 Reologia

L'analisi reologica è una tecnica utilizzata per valutare la viscosità delle formulazioni in vista del processo di stampa 3D DLP, e per identificarne il comportamento reologico come newtoniano o pseudoplastico.

Lo strumento utilizzato per l'analisi è il reometro a piatti piani paralleli "Anton Paar MCR 302e™" già introdotto nel paragrafo 2.3.4.2 per testare le proprietà di rilassamento degli sforzi. Le prove sono state condotte utilizzando due piatti piani paralleli di diametro 25 mm distanziati di 0.3 mm e mantenendo una temperatura costante di 25 °C.

Ciascun campione, costituito da una quantità di resina liquida sufficiente a riempire completamente lo spazio tra i due piatti piani, è stato analizzato variando lo sforzo di taglio applicato (shear rate) da 0.01 a 100 s⁻¹.

Il profilo risultante della curva reologica è rappresentato in un diagramma: viscosità [Pa·s] in funzione dello sforzo di taglio [s⁻¹].

Analizzando la curva reologica è possibile ricavare diverse informazioni:

- **comportamento reologico**, se la forma della curva è lineare la resina ha un comportamento newtoniano, se la curva presenta un tratto a concavità negativa la resina ha un comportamento pseudoplastico (shear thinning) [39];
- η_5 (viscosità allo sforzo di taglio di 5 s⁻¹, [Pa·s]), utile per confrontare la viscosità di diverse formulazioni nel tratto costante di tutte le curve;
- **stampabilità**, in letteratura è stato identificato empiricamente un range di viscosità (tra 0.2 e 10 Pa·s) e sforzo di taglio (tra 5 e 20 s⁻¹) in cui una resina polimerica risulta idonea al processo di stampa DLP, potendo fluire in modo adeguato nel VAT della stampante 3D [40].

Ciascuna formulazione è stata analizzata tre volte; il grafico che rappresenta ciascuna formulazione è quello ottenuto dai valori medi di viscosità. L'elaborazione e l'acquisizione dei dati sono state gestite tramite il software "RheoCompass™" v1.35.

2.3.5.2 Curve di Jacobs

Tramite l'analisi delle curve di Jacobs è stato possibile ottenere una valutazione approssimativa sul tempo minimo necessario a fotoreticolare uno strato di resina con un certo spessore all'interno della stampante DLP "Phrozen Sonic Mighty 4K™" (Figura 2.19) [30].

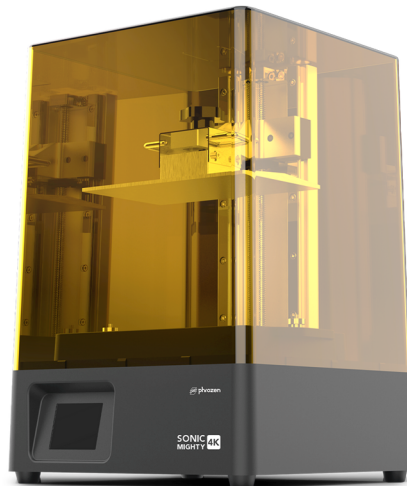


Figura 2.19: La stampante 3D DLP "Phrozen Sonic Mighty 4K™" usata per ottenere le curve di Jacobs.

Dopo aver rimosso il piatto di stampa, le prove sono state condotte versando una piccola quantità di resina nel VAT della stampante, prima senza catalizzatore e poi con l'aggiunta di 15 phr di EUGP, e avviando l'irraggiamento UV di una geometria circolare per un certo tempo (Figura 2.20). Una volta solidificato, il piccolo cilindro è stato separato dal FEP della stampante, a cui aderisce in assenza del piatto, è stato lavato con isopropanolo e infine asciugato. Tramite un micrometro è poi stato valutato lo spessore ottenuto con il tempo di irraggiamento impostato, un parametro corrispondente alla profondità di reticolazione (Cure depth - C_d). Per profondità di penetrazione si definisce, infatti, lo spessore di resina reticolata in seguito all'esposizione della sua superficie alla luce UV [22]. A seconda dello spessore ottenuto, si aumenta o si diminuisce il tempo di irraggiamento, con lo scopo di avvicinarsi il più possibile al valore di 50 μm , e poter utilizzare il tempo trovato durante la successiva stampa 3D.

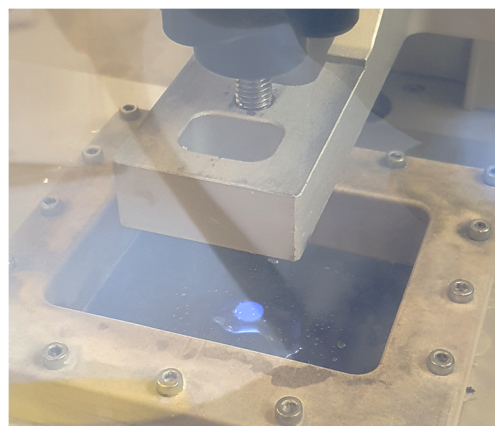


Figura 2.20: Resina irraggiata nella stampante per ottenere il cilindretto solido da misurare.

Lo spessore C_d risulta direttamente proporzionale al logaritmo naturale della dose luminosa massima E_{max} , secondo l'equazione di Jacobs (Equazione 2.13) [41-43]:

$$C_d = D_p \cdot \ln\left(\frac{E_{max}}{E_c}\right) \quad (2.13)$$

in cui C_d è la profondità di reticolazione misurata dal cilindretto con il micrometro [μm], D_p è la profondità di penetrazione alla quale l'intensità luminosa si riduce a 1/e rispetto al valore in superficie [μm], ed E_c è l'energia critica della luce UV necessaria per avviare la fotoreticolazione [mJ/cm^2]. La dose luminosa massima E_{max} [mJ/cm^2] si ottiene dall'Equazione 2.14:

$$E_{max} = I \cdot t \quad (2.14)$$

in cui I è l'intensità della fonte luminosa [mW/cm^2], che è stata misurata in $660 \text{ mW}/\text{cm}^2$ e assunta costante [44], e t è il tempo di esposizione impostato [s].

Il profilo risultante delle curve di Jacobs è rappresentato in un diagramma: spessore ottenuto [μm] in funzione del logaritmo naturale della dose luminosa massima [mJ/cm^2].

Analizzando le curve di Jacobs è possibile ricavare diverse informazioni:

- **E_{c50}** (energia critica per reticolare la resina fino alla profondità di $50 \mu\text{m}$, [mJ/cm^2]): si ottiene come ascissa del punto della curva avente ordinata $C_d = 50 \mu\text{m}$;
- **t_{50}** (tempo per penetrazione di $50 \mu\text{m}$, [s]): si ottiene dalle Equazioni 2.9 e 2.8, imponendo i parametri ai valori corrispondenti a $C_d = 50 \mu\text{m}$.

Ciascuna formulazione è stata analizzata una volta a ciascun tempo di irraggiamento.

2.3.5.3 Stampa 3D

Per il processo di stampa 3D delle resine fotoreticolabili è stata utilizzata la stampante DLP "Phrozen Sonic Mighty 4K™", dotata di una sorgente LED UV con lunghezza d'onda pari a 405 nm e potenza massima di 1.9 mW/cm². La risoluzione nel piano XY è di 52 µm, mentre la risoluzione lungo l'asse Z è compresa nell'intervallo 10–300 µm [45].

La stampante è stata equipaggiata con un riduttore in alluminio per VAT e un apposito piatto di stampa in alluminio prodotti da Sharebot™, caratterizzati da dimensioni ridotte che consentono di utilizzare una minore quantità di resina durante il processo di stampa. In questo modo la superficie utilizzabile risulta essere di 50×50 mm². Le schede tecniche del riduttore in alluminio per il VAT e del piatto di stampa forniti da Sharebot™ sono mostrate rispettivamente nelle Figure 2.21 e 2.22 [46].

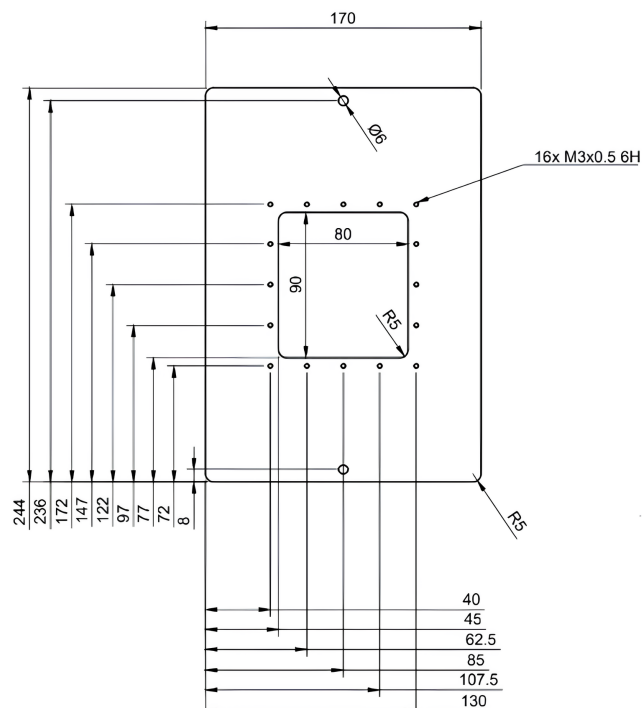


Figura 2.21: Scheda tecnica del riduttore in alluminio per il VAT progettato da Sharebot™.

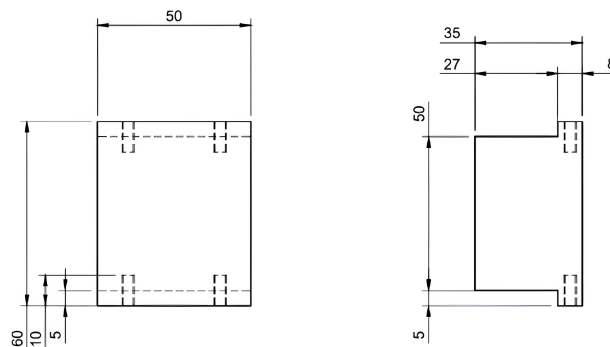


Figura 2.22: Scheda tecnica del piatto di stampa in alluminio progettato da Sharebot™.

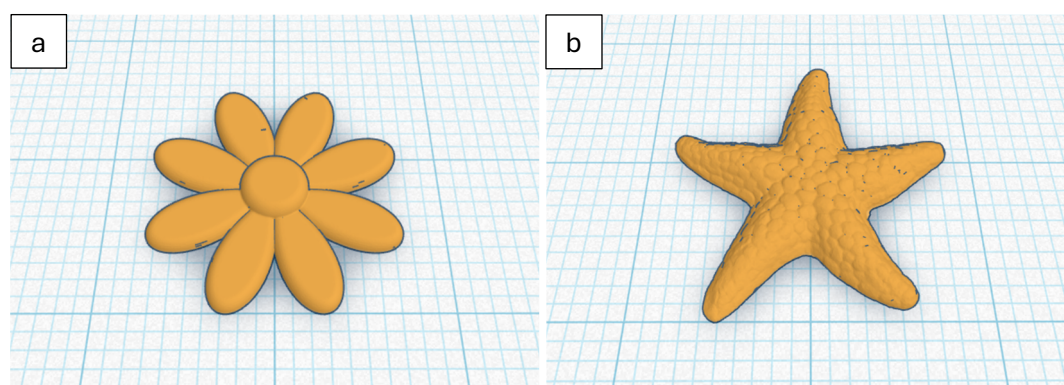
Tramite il software “Chitubox basic™” v2.3 è stato possibile modificare il tempo di irraggiamento per ciascuno strato, adattandolo alle diverse formulazioni, e rendere possibile la stampa. Inoltre, per favorire l’adesione tra la superficie metallica del piatto di stampa e la resina fotoreticolata, i primi cinque strati (layers di base) sono stati esposti alla luce UV per tempi significativamente maggiori rispetto agli strati successivi. Gli altri parametri di stampa sono stati mantenuti costanti per tutte le formulazioni, i più rilevanti sono riportati nella Tabella 2.2.

Tabella 2.2 – Parametri di stampa mantenuti costanti.

Parametro	Valore
Spessore di ciascuno strato (μm)	50
Numero dei layers di base	5
Distanza di sollevamento (mm)	8.1
Velocità di sollevamento (mm/min)	65
Velocità di ritrazione (mm/min)	60

Per garantire l’adesione interlaminare, ogni layer deve essere esposto alla luce UV per un tempo superiore a quello teorico ottenuto dalle curve di Jacobs. Ciò è volto a garantire sia la formazione di uno strato dello spessore desiderato (Slicing thickness – $S_t = 50 \mu\text{m}$), che una leggera sovraesposizione dello strato precedente. Dalla differenza tra la profondità di reticolazione così ottenuta e lo spessore dello strato, si ricava il parametro denominato “profondità di sovraesposizione” (Overcure depth – $O_d [\mu\text{m}]$), mentre dal loro rapporto si ricava il parametro denominato “tasso di sovraesposizione” (Overcure ratio – OR [%]) [22].

Il processo di stampa 3D è stato utilizzato per ottenere delle geometrie più o meno complesse (Figura 2.23), e dimostrare prima la stampabilità a temperatura ambiente delle formulazioni e poi la loro riprocessabilità termica.



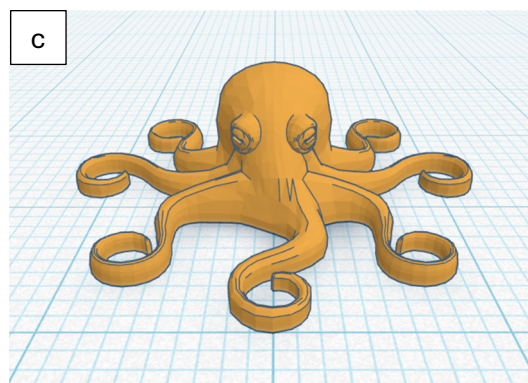


Figura 2.23: I modelli 3D (a) di una margherita [47], (b) di una stella marina [48] e (c) di un polpo [49] utilizzati per la stampa 3D, posizionati su una griglia formata da piccoli quadrati $1 \times 1 \text{ mm}^2$.

Al termine della stampa, ogni campione è stato sottoposto ad un lavaggio con isopropanolo al fine di rimuovere eventuali residui di resina non polimerizzata. Successivamente è stato posto all'interno della "Curing Station" del "Wash & Cure Kit™" di Phrozen™ (Figura 2.24), in cui è stata prima azionata la ventilazione forzata per 10 min in modo da essiccarne la superficie, e poi è stata azionata la fase di post-curing per 10 min con la lampada UV LED a 405 nm integrata, al fine di completare la fotoreticolazione.



Figura 2.24: La "Curing Station" del "Wash & Cure Kit™" di Phrozen™ utilizzata per effettuare il post-curing dei campioni.

2.3.6 Quantificazione del contenuto bio-based delle resine

Per validare la classificazione delle resine studiate in questo lavoro di Tesi come bio-based e sostenibili dal punto di vista ambientale, per ciascuna formulazione è stato calcolato il contenuto di carbonio di origine biologica (Bio-based Carbon Content – BCC) attraverso l'Equazione 2.15 [8]. Considerando come rinnovabile/sostenibile il carbonio contenuto nei monomeri epossidati e nel catalizzatore di transesterificazione, mentre non risulta tale il carbonio contenuto nel fotoiniziatore e nel fotosensibilizzatore.

$$BCC = \left(\frac{C_{rinnovabile}}{C_{rinnovabile} + C_{non_rinnovabile}} \right) \cdot 100 \quad (2.15)$$

In cui BCC è il contenuto di carbonio di origine biologica (%), $C_{rinnovabile}$ è la somma degli atomi di carbonio nelle componenti bio-based delle resine, $C_{non_rinnovabile}$ è la somma degli atomi di carbonio nelle componenti di origine fossile delle resine.

In modo simile è stato anche valutato il contenuto bio-based delle formulazioni (BC) attraverso l'Equazione 2.16 [8], in cui al posto degli atomi di carbonio vengono valutate le masse delle varie componenti ecosostenibili e non.

$$BC = \left(\frac{m_{rinnovabile}}{m_{rinnovabile} + m_{non_rinnovabile}} \right) \cdot 100 \quad (2.16)$$

In cui BC è contenuto bio-based delle resine (%), $m_{rinnovabile}$ è la somma delle masse delle componenti bio-based delle resine, $m_{non_rinnovabile}$ è la somma delle masse delle componenti non ecosostenibili delle resine.

3 Risultati e discussione

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione, condotte sulle formulazioni liquide, sui campioni reticolati con lampada UV o sui campioni ottenuti mediante processo di stampa 3D, a seconda delle necessità.

3.1 Processo di fotoreticolazione

3.1.1 Spettroscopia FT-IR

Le quattro formulazioni liquide sono state analizzate mediante spettroscopia infrarossa, registrando gli spettri a diversi tempi di irraggiamento UV (0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 180 s). A titolo esemplificativo, la Figura 3.1 riporta gli spettri IR della formulazione ECO-ESO_100-0, al tempo 0 s in assenza di irraggiamento (in nero) e al tempo 180 s al termine della prova (in arancione).

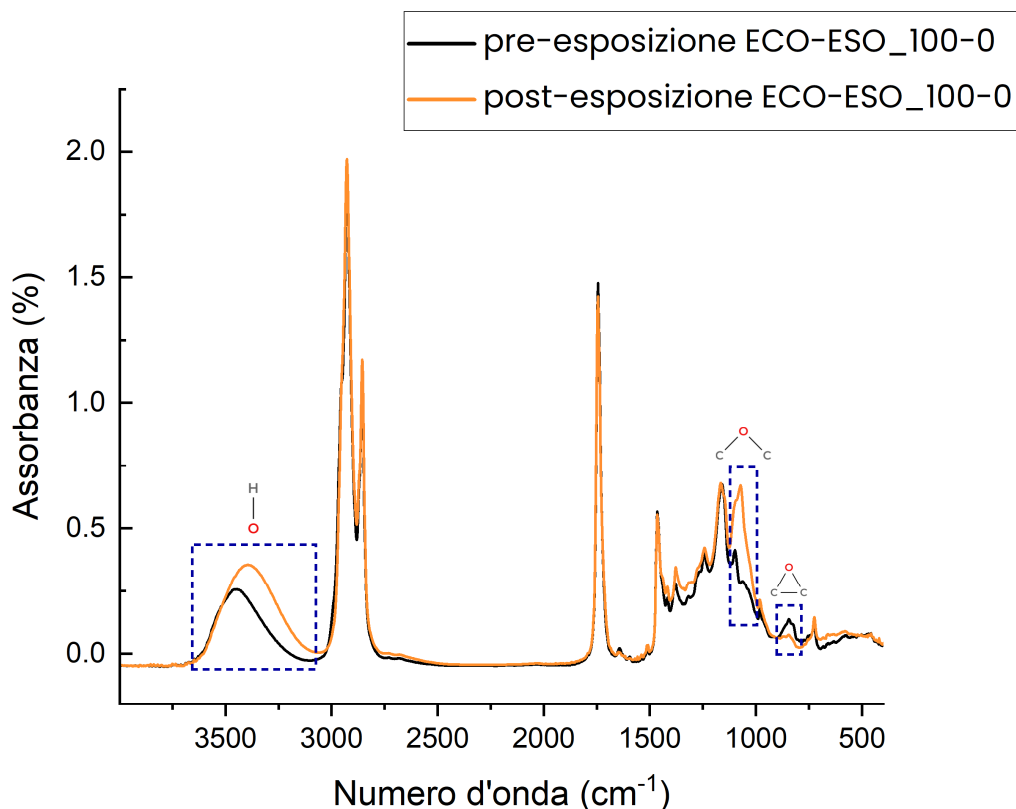


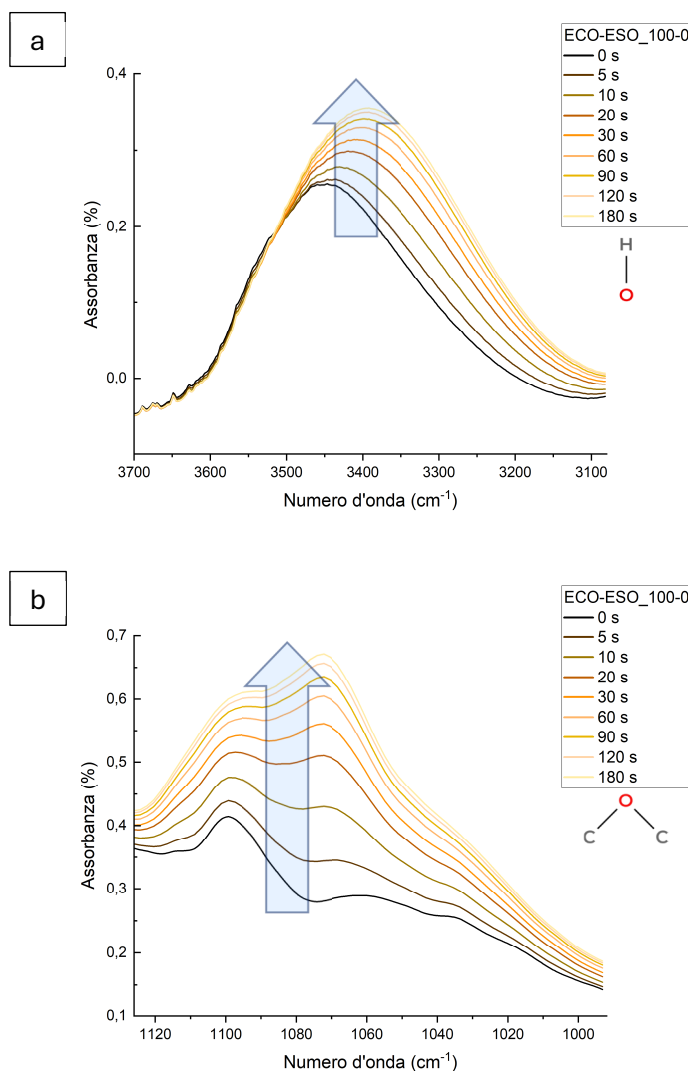
Figura 3.1: Spettri FT-IR per la formulazione ECO-ESO_100-0 prima e dopo l'irraggiamento UV.

Analizzando lo spettro è stato possibile riscontrare la variazione dell'intensità di diversi picchi, i più rilevanti sono evidenziati nella Figura 3.1 e riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 – Picchi IR che variano la propria intensità in seguito alla fotoreticolazione.

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Vibrazione associata
~3400~	stretching O-H
~1070~	stretching C-O-C (in gruppi eteri)
~840~	stretching C-O-C (in anelli epossidici)

Per una maggiore completezza, si riporta in Figura 3.2 l'evoluzione nel tempo di irraggiamento UV dei picchi sopra elencati, presenti nello spettro IR della formulazione ECO-ESO_100-0, con un grado maggiore di ingrandimento.



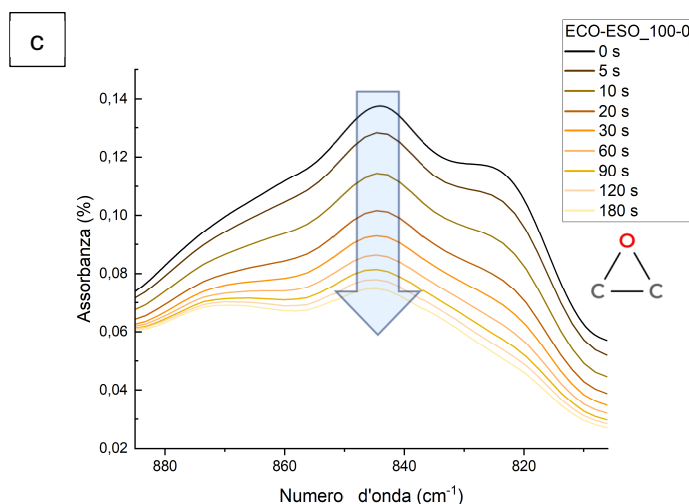


Figura 3.2: Dettaglio dello spettro IR della formulazione ECO-ESO_100-0 al variare del tempo di esposizione UV (a) per il picco centrato a 3400 cm^{-1} , (b) per il picco centrato a 1070 cm^{-1} , (c) per il picco centrato a 840 cm^{-1} .

L'andamento di questi tre picchi può essere spiegato sapendo che il processo di fotoreticolazione si basa sull'apertura degli anelli epossidici, la cui intensità del segnale diminuisce, con conseguente formazione di nuovi gruppi eteri ed ossidrili, le cui intensità dei segnali aumentano.

Per valutare la percentuale di conversione in seguito all'irraggiamento UV delle formulazioni, è stato scelto di monitorare la riduzione del picco epossidico centrato a 840 cm^{-1} . Sapendo che in realtà esso è dato dalla sovrapposizione di due picchi, uno collocato a circa 822 cm^{-1} e l'altro a circa 845 cm^{-1} , entrambi riconducibili alle vibrazioni dell'anello epossidico. Questa scelta è stata dettata dal fatto che tale gruppo funzionale è il principale coinvolto nel processo di fotoreticolazione in tutte le formulazioni. Per il motivo opposto è stato scelto come riferimento il picco centrato a 2855 cm^{-1} , associato allo stretching C-H, la cui area sottesa rimane circa costante al procedere dell'irraggiamento UV, come si può vedere in Figura 3.1.

La percentuale di conversione è stata calcolata per ciascuna formulazione utilizzando l'Equazione 2.1 introdotta nel paragrafo 2.3.1, imponendo come A_{fun} l'area sottesa al picco epossidico e come A_{rif} l'area sottesa al picco caratteristico del legame C-H. La velocità di polimerizzazione è stata calcolata per ciascuna formulazione utilizzando l'Equazione 2.2 introdotta nello stesso paragrafo.

Nella Tabella 3.2 sono riportati i valori medi e le relative deviazioni standard della conversione a 180 s di irraggiamento e della velocità massima di polimerizzazione. Per ciascuna formulazione, gli andamenti delle curve di conversione in funzione del tempo di irraggiamento sono riportati nella Figura 3.3, mentre in Figura 3.4 sono riportate le curve di velocità di polimerizzazione in funzione del tempo.

Tabella 3.2 – Percentuale media di conversione dopo 180 s di esposizione UV e velocità massima di polimerizzazione, per tutte le formulazioni.

Formulazione	Conversione a 180 s (%)	Velocità massima di polimerizzazione (s^{-1})
ECO-ESO_100-0	60 ± 1	0.026 ± 0.006
ECO-ESO_70-30	65 ± 1	0.033 ± 0.006
ECO-ESO_50-50	72 ± 4	0.029 ± 0.005
ECO-ESO_0-100	81 ± 2	0.050 ± 0.007

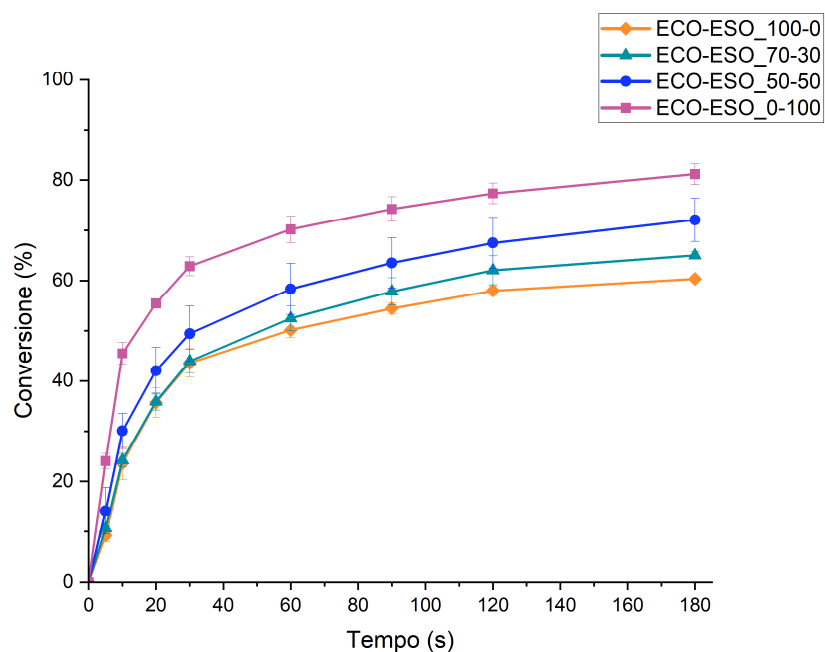


Figura 3.3: Percentuale di conversione in funzione del tempo per le formulazioni analizzate.

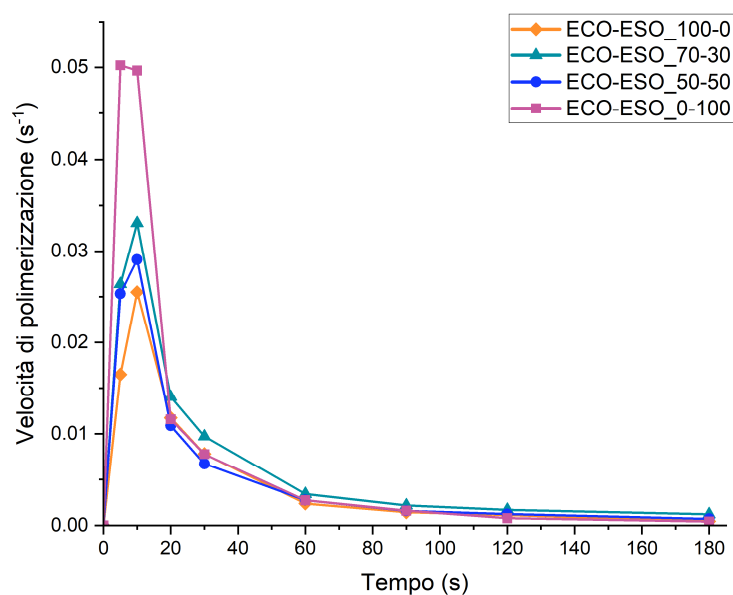


Figura 3.4: Velocità di polimerizzazione in funzione del tempo per le formulazioni analizzate.

Come si può notare dai valori riportati nella tabella e nel grafico precedenti, la percentuale di conversione aumenta al crescere della percentuale in peso di ESO nelle formulazioni. Ciò può essere riconducibile ad una riduzione della viscosità delle formulazioni, che consente una maggiore mobilità delle catene polimeriche e di conseguenza facilita l'interazione con il fotoiniziatore e il successivo processo di fotoreticolazione.

Osservando le curve della velocità di polimerizzazione e i dati sui valori massimi riportati sopra, le formulazioni contenenti maggiori quantità di ESO risultano le più rapide nei primi momenti del processo di fotoreticolazione, per la stessa ragione che ne comporta un maggior grado di conversione. Questa considerazione è sicuramente valida per i primi 10 s di irraggiamento, dopodiché si assiste ad una sostanziale sovrapposizione delle quattro curve. Ciò può essere spiegato in ottica di un aumento repentino della viscosità in seguito alla reticolazione delle resine polimeriche. La conseguenza principale è il netto calo della mobilità delle macromolecole e quindi della possibilità per i gruppi funzionali reattivi di avvicinarsi per interagire.

Per confermare i dati ottenuti tramite l'analisi FT-IR, le formulazioni sono state analizzate anche tramite foto-DSC.

3.1.2 Foto-DSC

Per l'analisi Foto-DSC sono stati preparati e caratterizzati tre campioni di resina liquida per ciascuna formulazione, seguendo le modalità descritte nel paragrafo 2.3.2. In Figura 3.5 sono riportate le curve medie del flusso di calore in funzione del tempo per tutte le formulazioni.

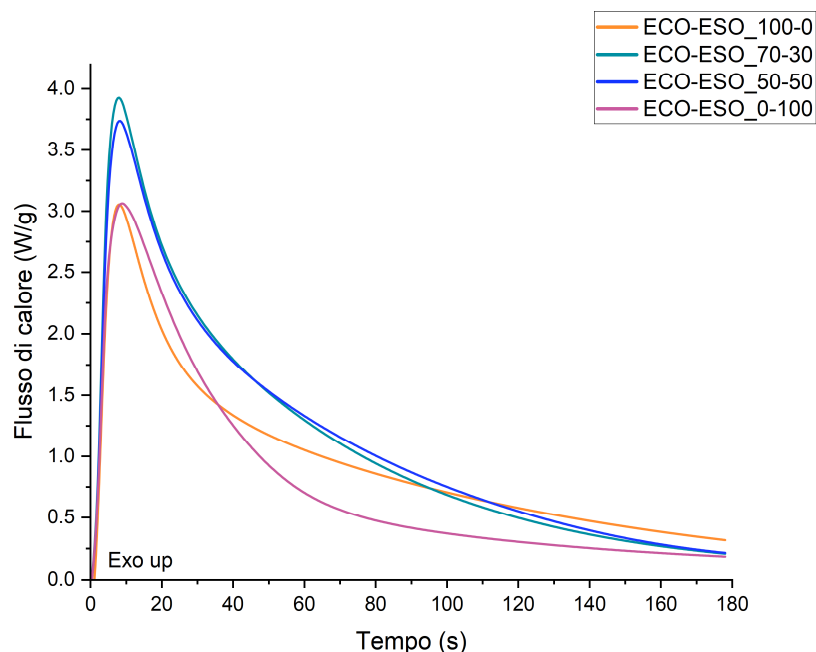


Figura 3.5: Curve del flusso di calore in funzione del tempo per le formulazioni analizzate.

Analizzando l'andamento delle curve rappresentate sopra, tutte le formulazioni mostrano un picco esotermico, causato dal processo di fotopolimerizzazione.

In Tabella 3.3 sono raccolti i valori medi e le relative deviazioni standard, ottenuti analizzando i risultati delle tre misure per ogni formulazione, del massimo delle curve (h_{picco}), del tempo al picco massimo (t_{picco}) e l'entalpia (H_{exp}), calcolata come integrale delle curve.

Tabella 3.3 – Valori medi, con relative deviazioni standard, di altezza massima del picco esotermico (h_{picco}), tempo al picco massimo (t_{picco}) ed entalpia, per tutte le formulazioni.

Formulazione	h_{picco} (W/g)	t_{picco} (s)	H_{exp} (J/g)
ECO-ESO_100-0	3.1 ± 0.8	8.0 ± 0.6	110 ± 6
ECO-ESO_70-30	3.9 ± 0.4	7.3 ± 0.6	138 ± 4
ECO-ESO_50-50	3.7 ± 0.1	7.7 ± 0.6	167 ± 6
ECO-ESO_0-100	3.1 ± 0.1	8.3 ± 0.6	108 ± 3

Dai dati raccolti nella tabella precedente, emerge che le formulazioni miste 70-30 e 50-50 con valori di entalpia rispettivamente di 138 ± 4 e 167 ± 6 J/g, durante la

fotoreticolazione abbiano rilasciato quantità maggiori di calore rispetto alle altre formulazioni. Mentre i valori di h_{picco} e t_{picco} , anche tenuto conto delle deviazioni standard, non sembrano mostrare un chiaro andamento. Tutte le formulazioni mostrano il raggiungimento del massimo del picco dopo circa 8 s, indice che queste resine epossidiche mostrano una rapida reazione di fotopolimerizzazione.

Anche tramite l'analisi foto-DSC, seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.3.2, è possibile valutare la velocità di polimerizzazione (Equazione 2.3) e la percentuale di conversione (Equazione 2.5) in seguito all'irraggiamento UV.

Nella Tabella 3.4 sono riportati i valori di entalpia teorica rilasciata dalla reticolazione dei campioni (calcolata tramite l'Equazione 2.4 imponendo i valori specificati in Tabella 3.5), i valori medi e le relative deviazioni standard della conversione a 180 s di irraggiamento, e della velocità massima di polimerizzazione.

Tabella 3.4 – Percentuale media di conversione dopo 180 s di esposizione UV e velocità massima di polimerizzazione, per tutte le formulazioni.

Formulazione	$\Delta H_{\text{teorica}}$ (J/g)	Conversione a 180 s (%)	Velocità massima di polimerizzazione (s^{-1})
ECO-ESO_100-0	182.45	60 ± 3	0.028 ± 0.006
ECO-ESO_70-30	206.66	67 ± 2	0.031 ± 0.002
ECO-ESO_50-50	230.67	72 ± 3	0.030 ± 0.001
ECO-ESO_0-100	132.23	82 ± 2	0.043 ± 0.001

Tabella 3.5 – Parametri inseriti nell'Equazione 2.4 per ottenere le entalpie teoriche.

Formulazione	Parametro n (-)	Parametro f (-)	Parametro H_{ep} (J/mol)	Parametro MM (g/mol)
ECO-ESO_100-0	2.4	1	74000	973.43
ECO-ESO_70-30	2.7			966.82
ECO-ESO_50-50	3.0			962.41
ECO-ESO_0-100	1.7			951.38

Il parametro f è stato posto uguale ad 1 come anticipato nel paragrafo 2.3.2, ed il parametro H_{ep} è stato posto pari a 74 kJ/mol in accordo con i valori di entalpia riportati in letteratura [35].

La scelta dei parametri n e MM è conseguita all'interpretazione dei risultati spettrali dell'analisi FT-IR, che evidenziavano per tutte le formulazioni un picco residuo a circa 1645 cm^{-1} corrispondente allo stretching del gruppo funzionale C=C

[303], da cui risulta una non completa reazione di epossidazione degli oli vegetali impiegati in questo lavoro. Da letteratura e dai dati forniti dai produttori, il numero massimo ideale di gruppi epossidici per molecola è stato stabilito in 3 per l'ECO e in 5 per l'ESO.

Per il calcolo di MM è quindi stata effettuata la somma dei pesi atomici delle specie chimiche presenti nei monomeri totalmente epossidati, sottraendovi 0.5 mol di ossigeno per mole di ECO e 0.5 mol di ossigeno per mole di ESO, in modo da tenere conto dei gruppi alchenici residui. Da ciò risulta un'ipotesi sul numero massimo di anelli epossidici per mole di monomero nelle resine ($n_{\max}$), pari a 2.5 mol per l'ECO e 4.5 mol per l'ESO. Convertendo i rapporti in massa 70-30 e 50-50 in rapporti molari tra i monomeri nelle formulazioni miste, sono stati ipotizzati i valori di $n_{\max}$ anche per queste resine, approssimati a 3 per la 70-30 e a 3.5 per la 50-50.

Partendo da queste considerazioni, e sapendo che la reazione di fotopolimerizzazione a temperatura ambiente (25 °C) è particolarmente svantaggiata per le resine epossidiche [35], come confermato dal segnale residuo negli spettri FT-IR relativo alle vibrazioni dei gruppi epossidici dopo l'irraggiamento UV. Per il parametro n sono stati scelti dei valori più bassi rispetto all'ipotetico $n_{\max}$.

Può essere fatta un'ulteriore considerazione, durante la polimerizzazione cationica delle resine epossidiche, al tradizionale meccanismo di reticolazione denominato "a catena attivata" se ne affianca propositivamente un secondo in presenza di gruppi ossidrili. Questo secondo meccanismo è denominato "a monomero attivato" [50-52], ed ha l'effetto di facilitare la polimerizzazione delle resine. In quest'ottica, i valori del parametro n per le formulazioni contenenti ECO, dotati intrinsecamente di gruppi ossidrili, sono più vicini al valore di $n_{\max}$ rispetto alla formulazione con solo ESO, caratterizzato da un valore ben distante. Le formulazioni miste hanno parametri n , e valori di entalpia, più alti perché contengono sia i gruppi ossidrili dell'ECO che un'elevata concentrazione di gruppi epossidici grazie all'ESO. Ma il rapporto tra n ed $n_{\max}$ diminuisce al crescere del contenuto di ESO, a causa della reticolazione meno efficiente, dovuta alla riduzione del contributo del meccanismo a monomero attivato.

Per ciascuna formulazione, gli andamenti delle curve di conversione in funzione del tempo di irraggiamento sono riportati nella Figura 3.6, mentre in Figura 3.7 sono riportate le curve di velocità di polimerizzazione in funzione del tempo.

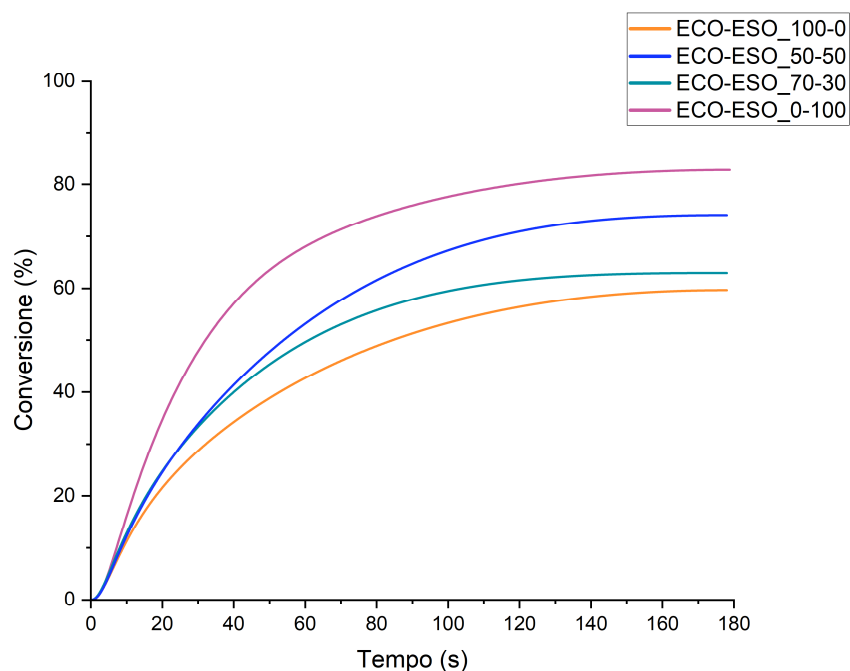


Figura 3.6: Percentuale di conversione in funzione del tempo per tutte le formulazioni.

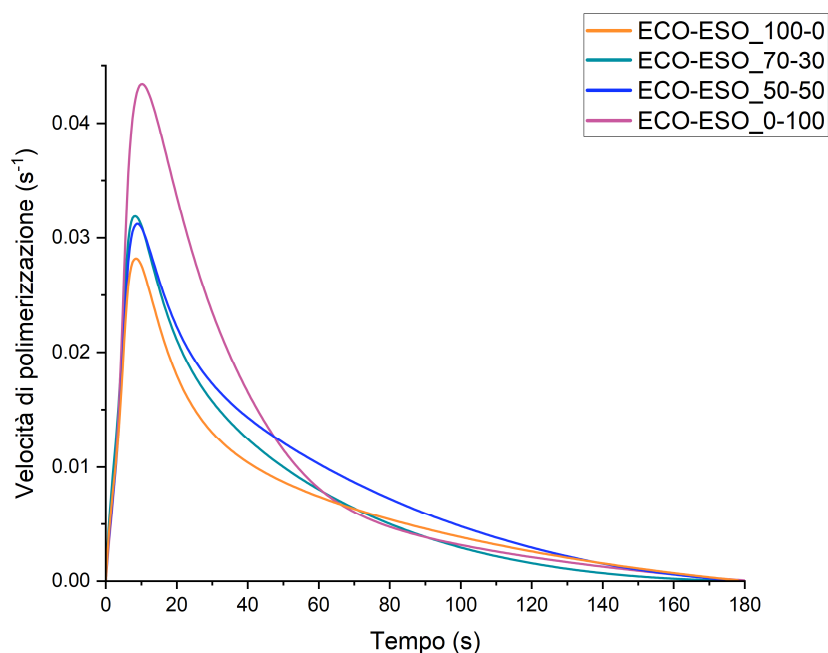


Figura 3.7: Velocità di polimerizzazione in funzione del tempo per tutte le formulazioni.

Come si può notare dai valori riportati nella tabella e nel grafico sovrastanti, la percentuale di conversione aumenta al crescere della percentuale in peso di ESO nelle formulazioni. Ciò è in accordo con i valori rilevati dall'analisi FT-IR riguardanti la variazione di concentrazione dei gruppi funzionali nel tempo. I valori di conversione raggiunti dopo 180 s sono molto simili per entrambe le tecniche, pur lavorando con spessori dei campioni molto diversi, ciò suggerisce un'elevata profondità di penetrazione UV in queste resine, preannunciando i risultati ottenuti con analisi successive.

Per quanto riguarda la velocità di polimerizzazione è stato osservato un andamento quasi analogo all'analisi FT-IR, il picco massimo viene rilevato in entrambe le tecniche tra 5 e 10 s, ma a valori leggermente differenti.

Da queste considerazioni emerge una concordanza dei risultati rispetto all'analisi FT-IR, come si può constatare dalla Figura 3.8 di confronto.

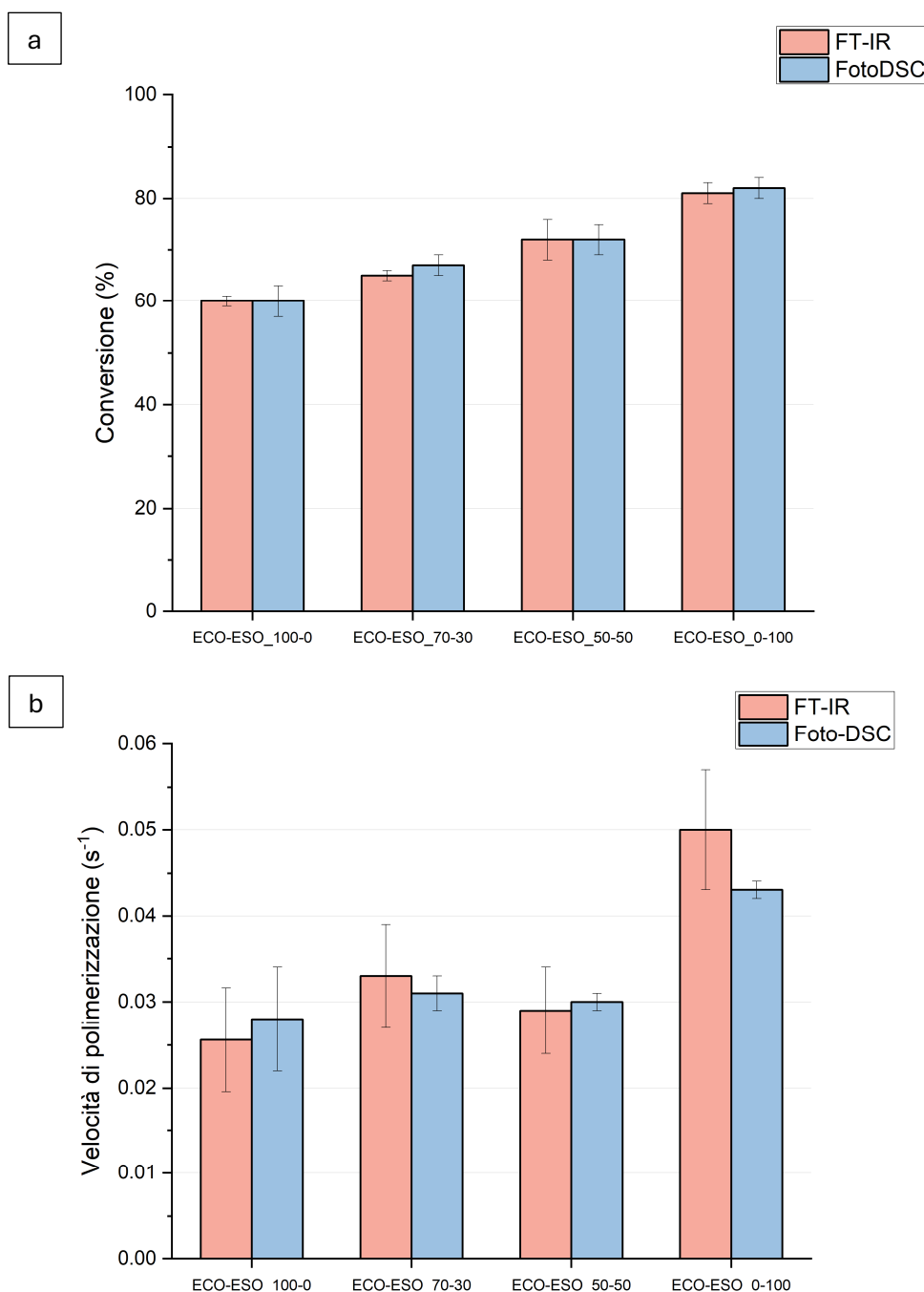


Figura 3.8: Confronto fra i valori ottenuti con le tecniche di analisi FT-IT e Foto-DSC per (a) la conversione e (b) la velocità di polimerizzazione.

3.2 Proprietà termo-meccaniche

3.2.1 DMTA

Attraverso le analisi DMTA è stato possibile caratterizzare le proprietà termo-meccaniche delle resine fotoreticolate, sono stati preparati e caratterizzati otto campioni, due per ciascuna formulazione, seguendo le modalità descritte nel paragrafo 2.3.3.1. È stato scelto di riportare le curve giudicate più significative per ciascuna formulazione, in Figura 3.9 sono riportate le curve di $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura, su cui sono messe in evidenza le T_g , mentre in Figura 3.10 le curve del modulo conservativo E' in funzione della temperatura. In Tabella 3.6 sono raccolti i valori medi delle temperature di transizione vetrosa T_g e le relative deviazioni standard, calcolati sulle coppie di risultati ottenuti dalle analisi su ciascuna formulazione.

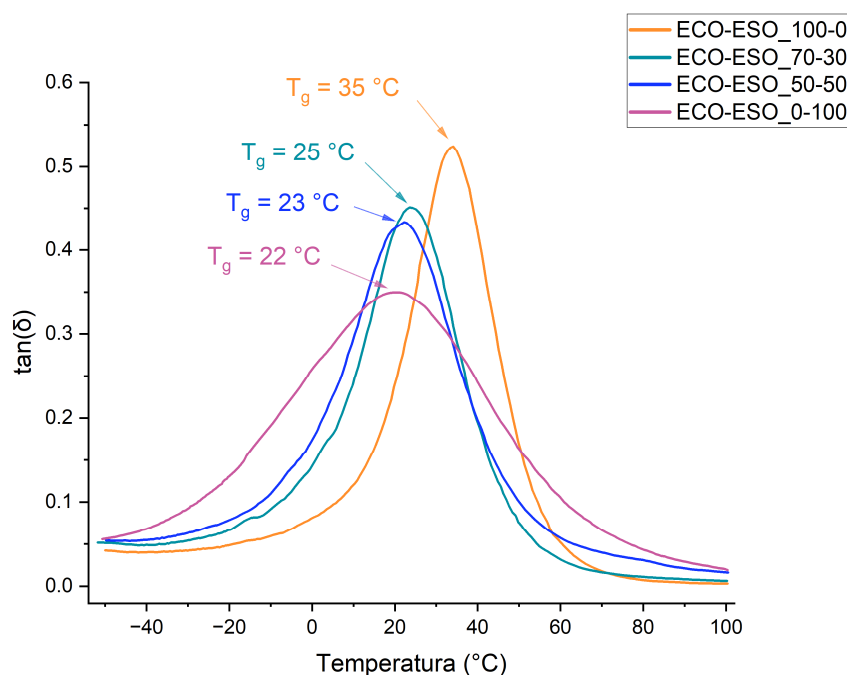


Figura 3.9: Andamento di $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura per le formulazioni analizzate, su cui sono evidenziati i rispettivi valori di T_g .

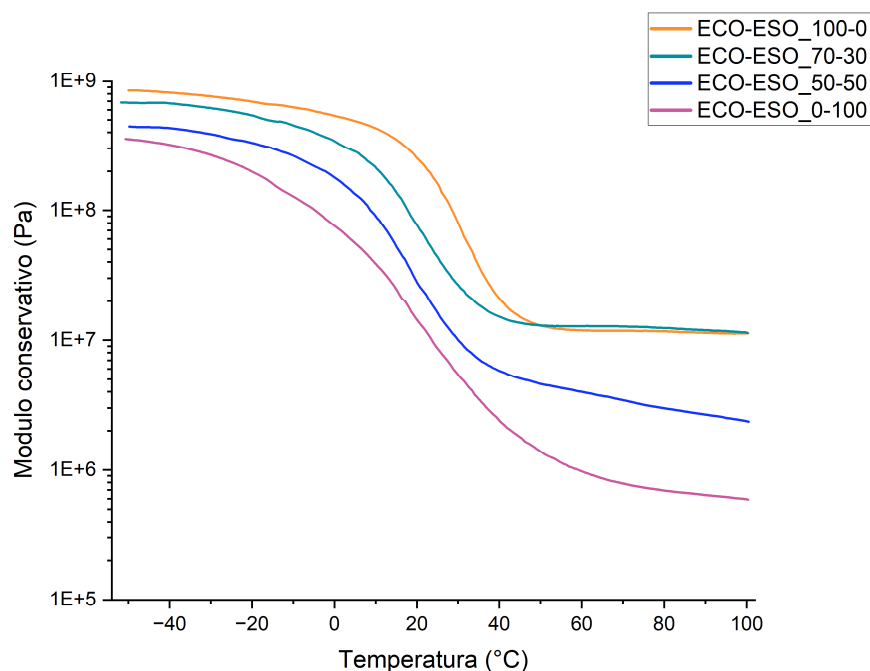


Figura 3.10: Andamento del modulo conservativo (E') in funzione della temperatura per le formulazioni analizzate.

Tabella 3.6 — Temperatura di transizione vetrosa media, con relativa deviazione standard, per tutte le formulazioni.

Formulazione	Temperatura di transizione vetrosa T_g (°C)
ECO-ESO_100-0	35 ± 2
ECO-ESO_70-30	25 ± 2
ECO-ESO_50-50	23 ± 1
ECO-ESO_0-100	22 ± 1

La densità di reticolazione ν_c è stata calcolata per ciascuna formulazione utilizzando l'Equazione 2.6 introdotta nel paragrafo 2.3.3.1, imponendo come $T=T_g+50^\circ\text{C}$ ed E' i valori presi dalle curve giudicate più rappresentative, riportate in Figura 3.10. Nella Tabella 3.7 sono indicati i valori di densità di reticolazione così ottenuti e i parametri utilizzati per il calcolo.

Tabella 3.7 – Densità di reticolazione per tutte le formulazioni, con valori di T_g ed E' usati per il calcolo.

Formulazione	Temperatura di transizione vetrosa T_g (°C)	Modulo conservativo E' (MPa)	Densità di reticolazione ν_c (mol/L)
ECO-ESO_100-0	34.1	11.6	1.30
ECO-ESO_70-30	23.5	12.7	1.46
ECO-ESO_50-50	22.2	3.3	0.39
ECO-ESO_0-100	22.0	0.8	0.09

Come anticipato dal grafico nella Figura 3.9, per ciascuna formulazione è possibile ricavare il valore della T_g come ascissa del massimo del picco di $\tan(\delta)$. Si può notare come al crescere della concentrazione del diluente reattivo ESO, si abbia una riduzione della temperatura di transizione vetrosa. Per spiegare tale fenomeno è necessario fare riferimento a due fattori: la densità di reticolazione (ν_c) e la natura chimica dei monomeri.

Come evidenziato dai valori riportati in Tabella 3.7, l'aggiunta dell'ESO porta a una diminuzione della densità di reticolazione e, di conseguenza, a una riduzione della temperatura di transizione vetrosa del materiale fotoreticolato [53], grazie alla maggiore mobilità delle macromolecole. Il secondo fattore che opera in questa direzione è la natura chimica dei monomeri, maggiori quantità di ECO sono accompagnate da un maggior numero di gruppi ossidrilici, che essendo in grado di formare legami a idrogeno comportano un aumento della T_g e della ν_c [30], influenzando anch'essi la mobilità delle catene polimeriche.

Per la composizione contenente solo ESO, il valore di densità di reticolazione molto basso conferma le supposizioni fatte nel paragrafo precedente sul ridotto numero di anelli epossidici aperti in seguito ad irraggiamento UV.

Analizzando l'andamento del modulo dal grafico nella Figura 3.10, per ciascuna formulazione ne risulta evidente una netta riduzione a temperature superiori della T_g . Ciò è dovuto alla transizione di fase subita dal polimero, che si presenta come un materiale rigido al di sotto della T_g e come un materiale duttile al di sopra, con i valori del modulo che si stabilizzano nella regione denominata di plateau gommoso. I bassi valori di E' sono imputabili alla maggiore mobilità acquisita dalle catene polimeriche [54].

3.3 Proprietà vitrimeriche

3.3.1 TGA

L'analisi TGA è stata condotta sulle formulazioni reticolate per indagarne le proprietà termiche, in primis la temperatura di inizio degradazione termica, nell'ottica di testare ad alta temperatura i campioni durante le successive prove di rilassamento degli sforzi.

Per la caratterizzazione, sono stati analizzati dei frammenti di pochi milligrammi prelevati dai campioni non utilizzati per l'analisi DMTA. In Figura 3.11 sono rappresentate le curve TGA in cui si valuta il peso residuo dei campioni in funzione della temperatura.

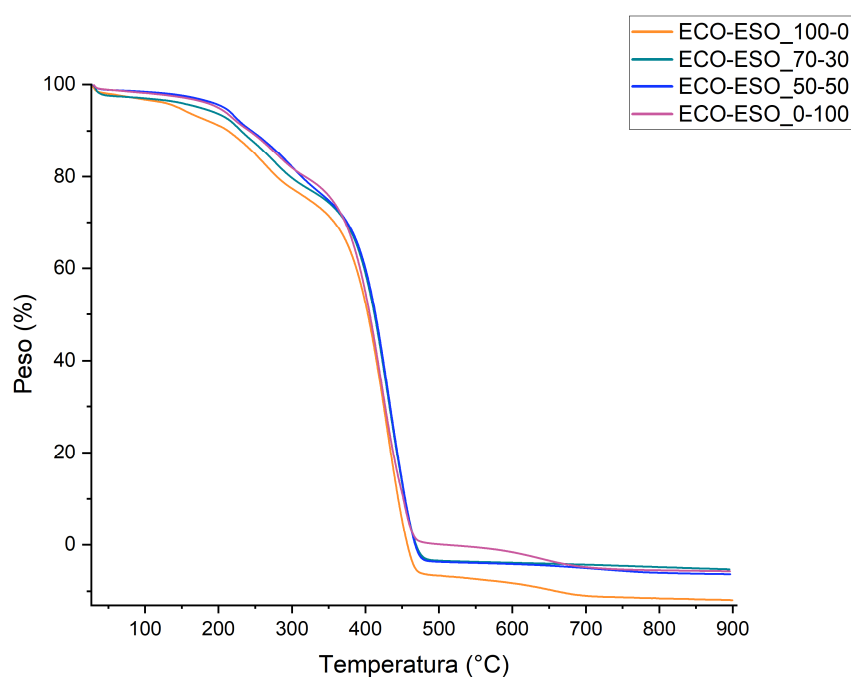


Figura 3.11: Andamento del peso residuo (%) dei campioni in funzione della temperatura per tutte le formulazioni.

In Figura 3.12 sono rappresentate le curve DTG, ottenute derivando le curve TGA rispetto alla temperatura. Per valutare meglio la stabilità termica delle resine, è stato anche calcolato l'indice di resistenza termica (T_s). In Tabella 3.8 sono riportati, per ciascuna formulazione, i valori delle temperature caratteristiche T_5 , T_{30} , T_{max} e l'indice T_s .

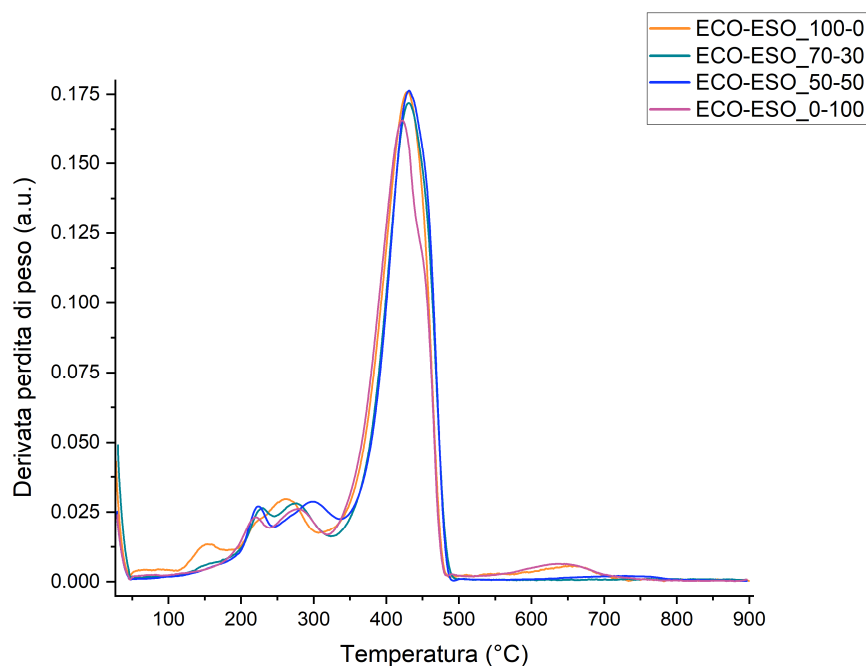


Figura 3.12: Andamento della derivata delle curve TGA (curve DTG) per tutte le formulazioni.

Tabella 3.8 – I valori delle temperature caratteristiche T_5 , T_{30} , T_{max} e l'indice T_s , per tutte le formulazioni.

Formulazione	T_5 (°C)	T_{30} (°C)	T_{max} (°C)	T_s (°C)
ECO-ESO_100-0	146.1	357.7	429.7	133.8
ECO-ESO_70-30	175.2	373.3	431.1	144.1
ECO-ESO_50-50	208.1	374.9	431.6	151.0
ECO-ESO_0-100	199.6	372.3	422.1	148.6

Analizzando i dati in Tabella 3.8 è possibile notare che le formulazioni risultano termicamente stabili, con l'inizio dei fenomeni di degradazione termica oltre i 145 °C. È riscontrabile un andamento crescente della stabilità termica con il contenuto di ESO, almeno fino al 50%wt, dopodiché la formulazione ECO-ESO_0-100 presenta delle temperature caratteristiche di degradazione leggermente inferiori. Queste considerazioni trovano conferma nei valori dell'indice T_s , che risulta massimo per la formulazione ECO-ESO_50-50 e minimo per la formulazione ECO-ESO_100-0. Lo stesso andamento emerge considerando i valori di T_{max} .

Partendo da questi risultati è stata individuata in 180 °C la temperatura massima a cui testare i campioni nella prova di rilassamento degli sforzi, che verrà approfondita nel paragrafo successivo. Bisogna infatti evitare che il polimero in esame degradi termicamente, e volendosi concentrare sulle formulazioni miste per tale analisi sono state scelte le temperature: 150°C, 160°C, 170°C, e 180 °C.

Nel caso dei polimeri fotoreticolati, tipicamente si osserva una correlazione tra l'andamento della densità di reticolazione (v_c) e l'indice di stabilità termica (T_s)

[37], ma in questo studio non è stata riscontrata, pur rilevando un maggiore v_c e una maggiore T_s della formulazione ECO-ESO_70-30 rispetto alla formulazione ECO-ESO_100-0. Aumentando il contenuto di ECO nelle resine la densità di reticolazione aumenta molto, ma la stabilità termica diminuisce, ponendo un possibile ostacolo al riprocessamento termico.

Per spiegare la discrepanza tra v_c e T_s si può far riferimento alla diversa forma delle curve TGA per le formulazioni 100% ECO e 100% ESO, in particolare nei loro tratti iniziali, ingranditi nella Figura 3.13 e su cui sono evidenziati i punti corrispondenti a T_5 .

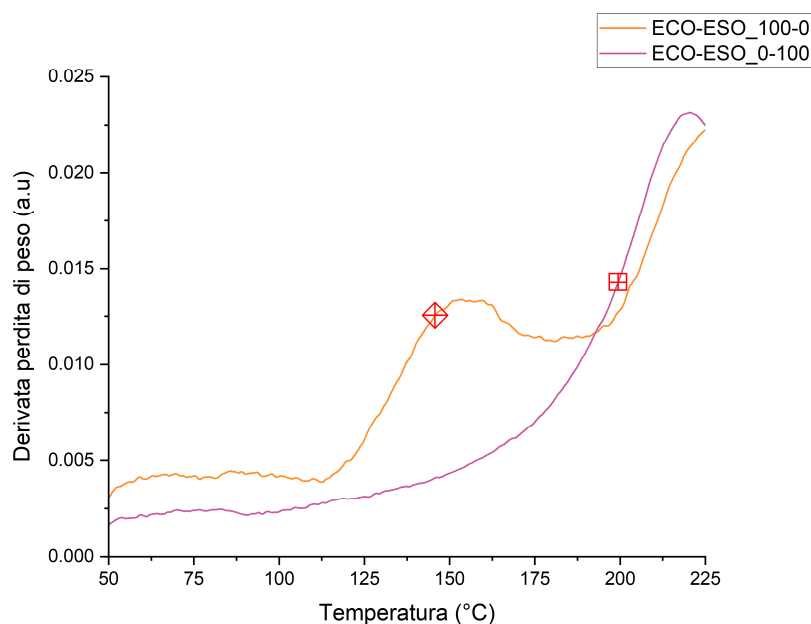
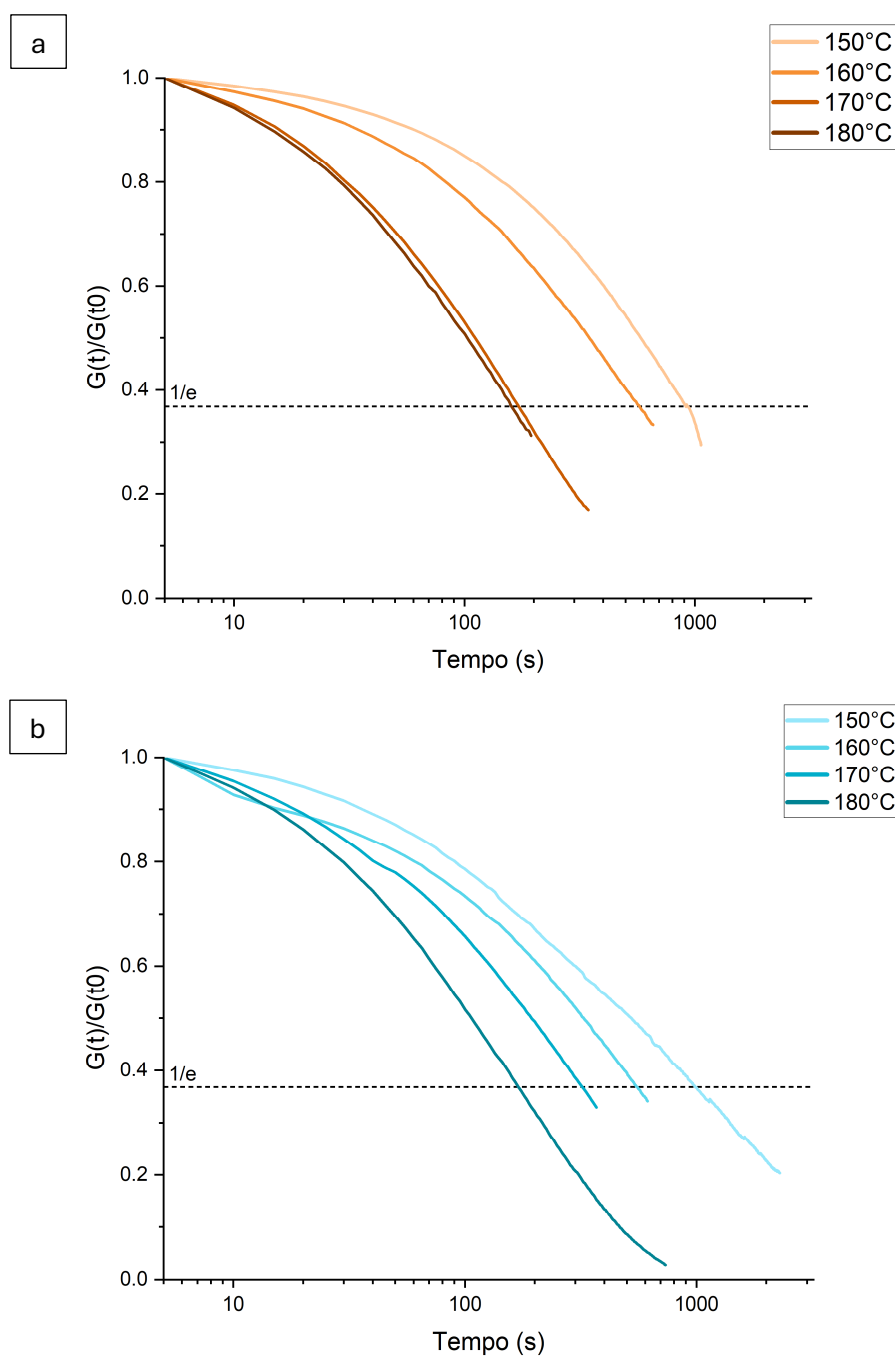


Figura 3.13: Dettaglio delle curve DTG delle formulazioni ECO-ESO_100-0 ed ECO-ESO_0-100, su cui sono evidenziati i rispettivi punti individuati a T_5 .

Dal grafico precedente risulta evidente che la curva DTG della formulazione con solo ECO presenti un picco aggiuntivo rispetto alla curva del solo ESO. Tale picco corrisponde al primo step di degradazione termica per la formulazione 100% ECO, collocato a temperature inferiori rispetto al primo step della formulazione con solo ESO. Ciò comporta necessariamente un valore minore della temperatura T_5 per l'ECO-ESO_100-0. Sapendo che nell'Equazione 2.7 per il calcolo di T_s i due parametri da utilizzare sono T_5 e T_{30} , e che la temperatura T_{30} varia relativamente poco tra le formulazioni. La maggiore stabilità termica delle formulazioni a maggior contenuto di ESO deriva dall'assenza (in ECO-ESO_0-100) o dalla ridotta intensità (in ECO-ESO_70-30 e in ECO-ESO_50-50) di questo picco. Dal momento che l'ECO e l'ESO differiscono principalmente per la presenza di gruppi ossidrilici, possiamo concludere che in quantità sufficiente questi agiscano introducendo un meccanismo di degradazione termica a ridotta temperatura. Ma al contempo provocano un aumento della densità di reticolazione, come spiegato nel paragrafo 3.2.1.

3.3.2 Rilassamento degli sforzi

Per verificare e quantificare le proprietà vitrimeriche delle resine fotoreticolate, si ricorre all'analisi del rilassamento degli sforzi, effettuata sulle resine contenenti 15 phr del catalizzatore di transesterificazione EUGP. Sono stati preparati e caratterizzati quattro campioni per ciascuna formulazione, ogni campione è stato testato ad una diversa temperatura, scelta in base ai risultati della prova TGA. Come preannunciato nel paragrafo precedente le temperature scelte sono: 150°C, 160°C, 170°C, e 180 °C. In Figura 3.14 sono rappresentate le curve di rilassamento degli sforzi per le tre formulazioni contenenti ECO. La formulazione contenente solo ESO non ha presentato proprietà vitrimeriche e pertanto non se ne riportano le curve di rilassamento degli sforzi.



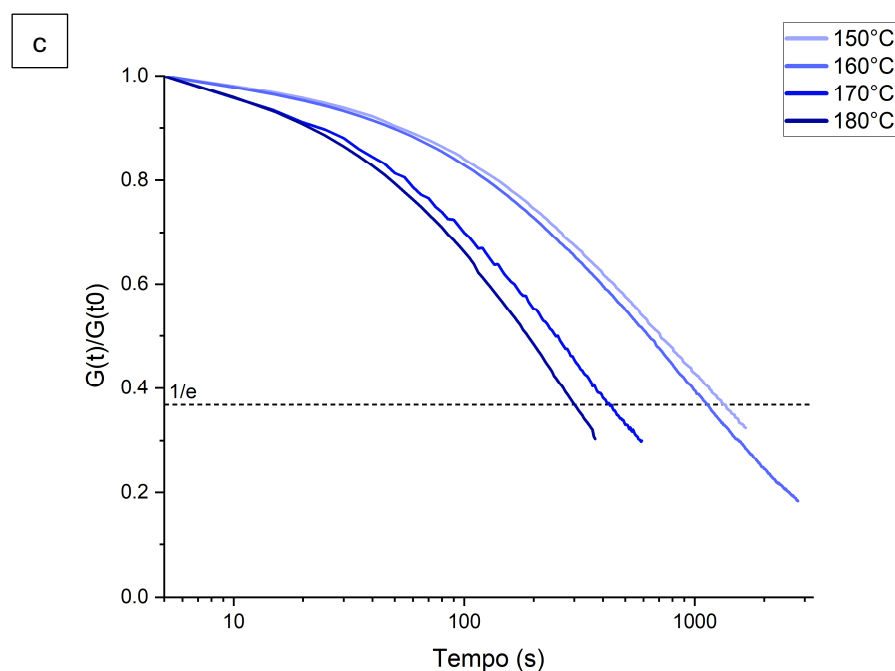


Figura 3.14: Curve di rilassamento degli sforzi per (a) la formulazione ECO-ESO_100-0_EUGP, (b) la formulazione ECO-ESO_70-30_EUGP, (c) la formulazione ECO-ESO_50-50_EUGP.

Osservando le curve di ciascuna formulazione risulta evidente che a 180 °C venga raggiunta in tempi inferiori la soglia τ , cioè il tempo caratteristico di rilassamento vitrimerico, definito come il tempo necessario affinché il modulo di rilassamento raggiunga il 37% (ovvero $1/e$) del suo valore iniziale. Ciò rappresenta un chiaro segno dell'effettivo comportamento vitrimerico delle resine, con l'interscambio dinamico dei legami chimici attivato termicamente dal catalizzatore di transesterificazione.

Da ciascuna delle curve nella Figura 3.14, sono stati ottenuti i tempi caratteristici di rilassamento, raccolti in Tabella 3.9, con cui sono stati costruiti i diagrammi di Arrhenius per le tre formulazioni, riportati in Figura 3.15.

Tabella 3.9 – I tempi caratteristici di rilassamento delle formulazioni analizzate, ottenuti dalle curve di rilassamento degli sforzi.

Formulazione	$\tau_{150^{\circ}\text{C}}$ (s)	$\tau_{160^{\circ}\text{C}}$ (s)	$\tau_{170^{\circ}\text{C}}$ (s)	$\tau_{180^{\circ}\text{C}}$ (s)
ECO-ESO_100-0_EUGP	157	210	399	589
ECO-ESO_70-30_EUGP	173	327	787	1010
ECO-ESO_50-50_EUGP	297	417	586	1338

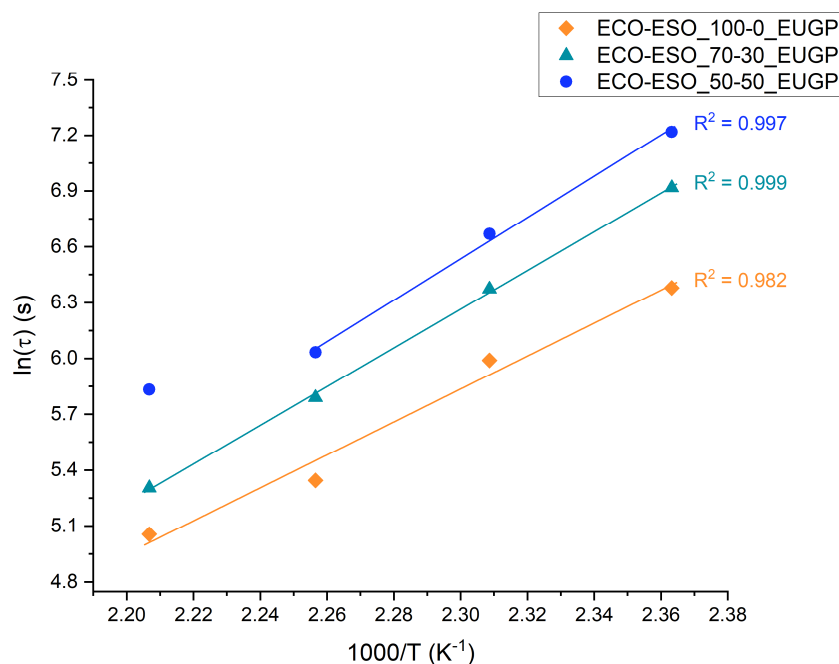


Figura 3.15: Diagrammi di Arrhenius del processo di interscambio dinamico dei legami chimici.

Osservando la Figura 3.15 si nota che i punti corrispondenti ai diversi τ delle formulazioni risultano ben allineati, dati gli alti valori emersi per il parametro R^2 . Ciò conferma ulteriormente che, in queste condizioni, il meccanismo di rilassamento degli sforzi sia basato su reazioni di interscambio dinamico dei legami chimici, e di conseguenza la natura vitrimerica delle formulazioni. Dalla pendenza delle rette interpolanti, tramite l'Equazione 2.9, è stato possibile ottenere le energie di attivazione del processo di transesterificazione, riportate in Tabella 3.10. Nella stessa tabella sono riportate le temperature di congelamento topologico (T_v) ottenute con il procedimento descritto nel paragrafo 2.3.4.2 e i valori di modulo E' nel plateau gommoso valutati attraverso l'analisi DMTA.

Tabella 3.10 – Energie di attivazione del processo di interscambio dinamico dei legami chimici e temperature di congelamento topologico per le formulazioni analizzate.

Formulazione	E_{att} (kJ/mol)	T_v (°C)
ECO-ESO_100-0_EUGP	120.8	68.8
ECO-ESO_70-30_EUGP	146.7	86.3
ECO-ESO_50-50_EUGP	158.0	77.9

Confrontando le energie di attivazione, la formulazione ECO-ESO_50-50_EUGP risulta avere il valore più alto, seguita dalla 70-30 e poi dalla 100-0. Quindi, a parità di temperatura, la velocità di rilassamento degli sforzi seguirà questo stesso andamento.

Considerando i risultati delle curve di rilassamento degli sforzi e dei diagrammi di Arrhenius, possiamo concludere che la formulazione ECO-ESO_100-0_EUGP

presenti la maggiore velocità di rilassamento degli sforzi e la minore energia di attivazione per la reazione di interscambio dinamico dei legami chimici. Ciò può essere attribuito alla massima concentrazione di gruppi ossidrilici fra le tre formulazioni, i quali forniscono un maggior numero di legami disponibili alle reazioni di transesterificazione. Riducendo la concentrazione di gruppi ossidrilici si riduce anche la velocità di rilassamento degli sforzi, come si nota per le formulazioni 70-30 e 50-50.

Analizzando le temperature di congelamento topologico, si nota come la formulazione 100% ECO raggiunga per prima lo stato di fluido viscoelastico, sempre grazie alla massima concentrazione di gruppi ossidrilici. Le formulazioni miste presentano valori di T_v più alti, ma per ragioni differenti: la 70-30 a causa della densità di reticolazione più alta che si traduce in una maggiore richiesta energetica per la transizione topologica, la 50-50 per le ridotte proprietà vitrimeriche dovute alla più bassa concentrazione di gruppi ossidrilici.

Per l'interpolazione dei dati della formulazione 50-50 non è stato preso in considerazione il punto a maggiore temperatura (180 °C). Questa scelta è stata effettuata a posteriori, dopo aver valutato una prima volta le energie di attivazione del processo di interscambio dinamico dei legami chimici, da cui emergeva un valore di energia inferiore rispetto alla formulazione 70-30. Ma ciò risultava in contraddizione con quanto appena visto sulla maggiore reattività data dal maggior contenuto di gruppi funzionali.

È possibile prevedere la compresenza di due tratti lineari a diversa pendenza nel diagramma di Arrhenius per la formulazione ECO-ESO_50-50_EUGP, che risulterebbero evidenti testandone il rilassamento degli sforzi a temperature superiori, entro i limiti di degradazione termica. Questa assunzione si basa sulle osservazioni di *Bergoglio et al.* [33] e *Hubbard et al.* [55], i quali hanno individuato due regioni distinte nei diagrammi di Arrhenius per alcune composizioni con comportamento vitrimerico. Ciascuna regione corrisponde ad un diverso meccanismo di rilassamento degli sforzi all'interno del polimero vitrimerico, un meccanismo è basato sulle reazioni chimiche di transesterificazione, l'altro sfrutta la diffusione dei tratti di catena interessati dalle reazioni chimiche. Al crescere della temperatura, la velocità di interscambio dinamico dei legami chimici cresce molto più rapidamente di quella di diffusione delle catene polimeriche, dal momento che segue l'equazione di Arrhenius. Per questo motivo, ad alta temperatura, la cinetica di rilassamento degli sforzi è limitata dalla diffusione, mentre a bassa temperatura dalla reazione di transesterificazione, che la precede temporalmente [55].

3.3.3 Riprocessabilità termica

Per valutare la capacità delle formulazioni miste di essere riprocessate termicamente, i campioni cilindrici usati per le prove di rilassamento degli sforzi sono stati tagliati in piccoli pezzi, e compattati in uno stampo in silicone. Inizialmente il forno è stato impostato per riscaldare le due formulazioni a 150 °C per 3 h, avendo successo per la 70-30 ma non per la 50-50, che successivamente è stata riprocessata con successo a 160 °C per 3 h. Il processo appena descritto è schematizzato in Figura 3.16, assieme alle foto dei campioni prima e dopo ciascun passaggio. Dalle foto risulta evidente un progressivo imbrunimento dei campioni riprocessati, dovuto a una leggera degradazione termica. In letteratura sono riportati evidenze simili per altre formulazioni contenenti EUGP, suggerendo che il catalizzatore possa ridurre la stabilità termica dei gruppi esteri [56, 57].

La maggiore difficoltà della formulazione 50-50 ad essere riprocessata è stata prevista in seguito all'analisi dei dati ottenuti con le prove di rilassamento degli sforzi, trattati nel paragrafo precedente. In ogni caso, il riprocessamento ha confermato le proprietà di self healing per entrambe le resine, aprendo alla possibilità di effettuare questo test anche sui campioni realizzati con la stampante 3D DLP, come sarà approfondito successivamente.

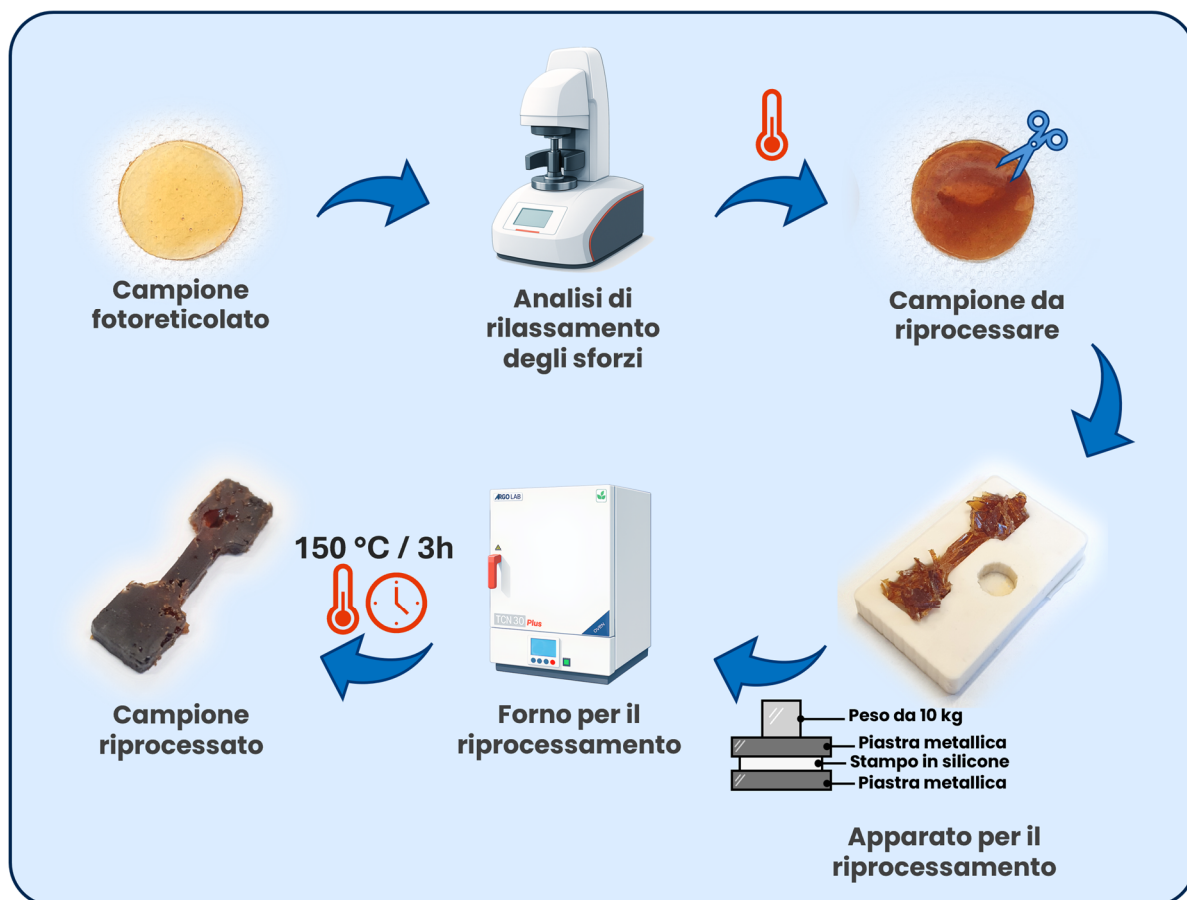


Figura 3.16: Schema della procedura eseguita per il riprocessamento termico delle formulazioni ECO-ESO_70-30_EUGP ed ECO-ESO_50-50_EUGP.

3.4 Processo di stampa 3D

3.4.1 Proprietà reologiche

La caratterizzazione reologica ha consentito di determinare la viscosità delle formulazioni destinate al processo di stampa 3D DLP a temperatura ambiente. Ciascuna formulazione è stata caratterizzata tre volte, in Figura 3.17 sono riportate le curve medie di viscosità in funzione dello shear rate applicato, evidenziando il range di viscosità e shear rate idonei per il processo di stampa DLP [40], come spiegato nel paragrafo 2.3.5.1.

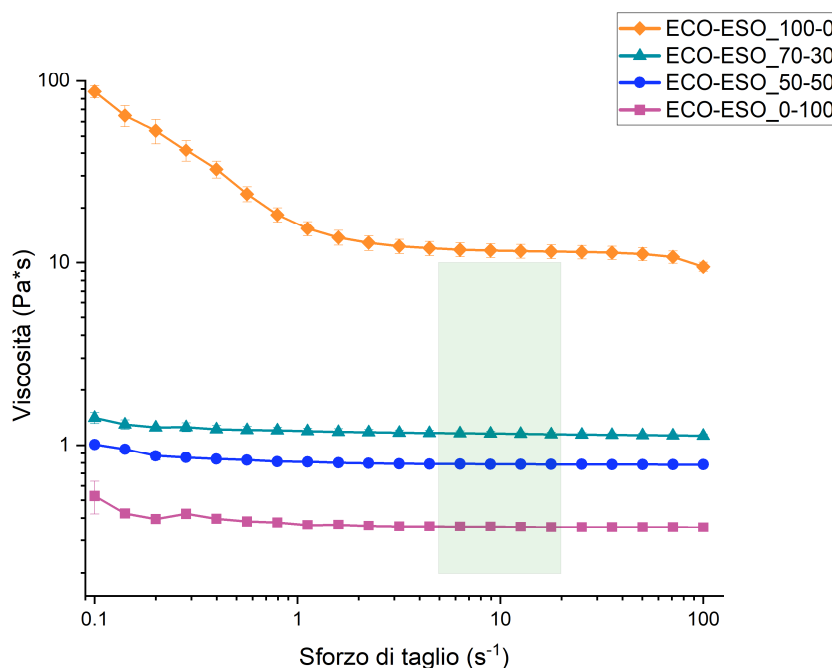


Figura 3.17: Andamento della viscosità in funzione dello shear rate applicato per le formulazioni analizzate; nel riquadro verde rientrano i valori idonei per il processo di stampa DLP [40].

Osservando l'andamento delle curve in Figura 3.17, si può classificare il comportamento reologico delle formulazioni contenenti ESO come newtoniano, dal momento che la viscosità rimane costante nel range di sforzi di taglio applicati. Al contrario, il comportamento reologico della formulazione contenente solo ECO è identificabile come pseudoplastico e in particolare di shear thinning. Per le formulazioni 70-30 e 50-50, l'ESO presente svolge la funzione di agente plasticizzante, inserendosi tra le catene polimeriche dell'ECO e consentendone un facile scorrimento viscoso. Queste formulazioni rientrano inoltre nei valori che da letteratura risultano idonei al processo di stampa DLP, mentre in tali condizioni di shear rate e temperatura la 100% ECO non lo è.

In Tabella 3.11 vengono riportati i valori medi della viscosità (η_5) delle formulazioni in corrispondenza del valore di shear rate pari a $5 s^{-1}$, individuato nella zona a viscosità costante per tutti i campioni, con le relative deviazioni standard.

Tabella 3.11 – Valori medi della viscosità a shear rate pari a 5 s^{-1} , per tutte le formulazioni.

Formulazione	Viscosità η_5 (Pa·s)
ECO-ESO_100-0	11.2 ± 0.1
ECO-ESO_70-30	1.17 ± 0.04
ECO-ESO_50-50	0.79 ± 0.01
ECO-ESO_0-100	0.36 ± 0.02

Dal confronto dei valori di viscosità tabulati risulta evidente che l'aggiunta del diluente reattivo ESO abbia come effetto anche una netta riduzione della viscosità delle resine. La formulazione contenente solo ECO è risultata essere troppo viscosa per il processo di stampa DLP a temperatura ambiente, non è stata quindi utilizzata per quel fine.

3.4.2 Curve di Jacobs

Attraverso le curve di Jacobs è possibile stimare il tempo minimo richiesto per la reticolazione di uno strato di resina di determinato spessore nella stampante DLP. Per farlo è stato utilizzato il metodo descritto nel paragrafo 2.3.5.2, irraggiando per un certo tempo una geometria circolare nelle formulazioni versate sul FET, per poi valutare lo spessore ottenuto durante la reticolazione. In Figura 3.18 sono riportate le curve di Jacobs per le formulazioni senza il catalizzatore di transesterificazione (EUGP), come spessore dei dischetti reticolati in funzione della dose luminosa massima, proporzionale al tempo di irraggiamento (Equazione 2.11). Da questa analisi è stata esclusa la formulazione con solo ECO, dato che non verrà utilizzata per stampare dei campioni a causa della viscosità eccessiva.

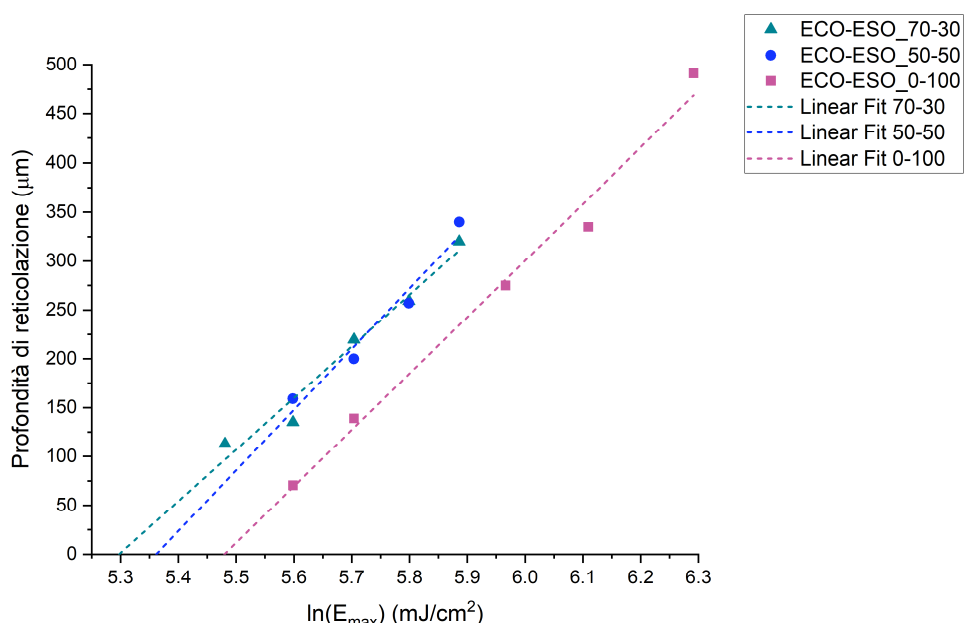


Figura 3.18: Curve di Jacobs per le formulazioni senza catalizzatore di transesterificazione (EUGP).

Per i campioni senza il catalizzatore, in Tabella 3.12 vengono riportati i parametri R^2 delle interpolazioni lineari, i valori dell'energia critica e del tempo critico (t_0) dati dall'intercetta delle curve con l'asse delle ascisse, e il tempo necessario ad ottenere uno spessore di 50 µm (t_{50}).

Tabella 3.12 – I parametri: R^2 delle interpolazioni lineari, i tempi t_0 e t_{50} , e l'energia critica E_c , per tutte le formulazioni senza il catalizzatore EUGP.

Formulazione	Parametro R^2	t_0 (s)	t_{50} (s)	Energia critica, E_c (mJ/cm²)
ECO-ESO_70-30	0.967	67	73	200.46
ECO-ESO_50-50	0.961	71	77	213.12
ECO-ESO_0-100	0.987	80	88	240.96

Dai valori riportati in Tabella 3.12, viene messo in evidenza come al crescere del contenuto di diluente reattivo ESO, le resine richiedano maggiori tempi di irraggiamento UV per raggiungere un determinato spessore fotoreticolato. Il fatto che maggiori quantità di ECO rendano più veloce la formazione del film reticolato, può essere attribuito alla maggiore interazione intermolecolare, dovuta alla presenza dei gruppi ossidrilici coinvolti in legami a idrogeno [30].

Dall'intercetta della retta interpolante con l'asse delle ascisse, è possibile ricavare il valore di energia critica, da cui si ottiene un corrispondente tempo critico risolvendo l'Equazione 2.11. Il parametro energia critica corrisponde alla dose luminosa necessaria per reticolare la resina fino al suo punto di gelo, cioè fino alla transizione da liquido a solido. È rilevante dal momento che può essere utilizzato per misurare l'efficienza di polimerizzazione delle formulazioni, in particolare, valori minori di E_c corrispondono a maggiori efficienze di polimerizzazione [22, 58]. Da queste considerazioni è possibile concludere che all'aumentare del contenuto di ESO, diminuisca l'efficienza della fotopolimerizzazione, arrivando al minimo per la formulazione con solo ESO. Anche in questo caso la causa più probabile è da ricercarsi nella maggiore interazione intermolecolare garantita dai gruppi ossidrilici dell'ECO. Ciò è in accordo con i risultati delle analisi precedenti, in particolare dallo studio sulla conversione dei gruppi funzionali effettuata sui dati della Foto-DSC. Da cui è emerso che la presenza dei gruppi OH renda più facile la reticolazione, introducendo un ulteriore meccanismo di polimerizzazione rispetto alla formulazione contenente solo ESO.

In Figura 3.19 sono riportate le curve di Jacobs per le formulazioni con il catalizzatore di transesterificazione (EUGP).

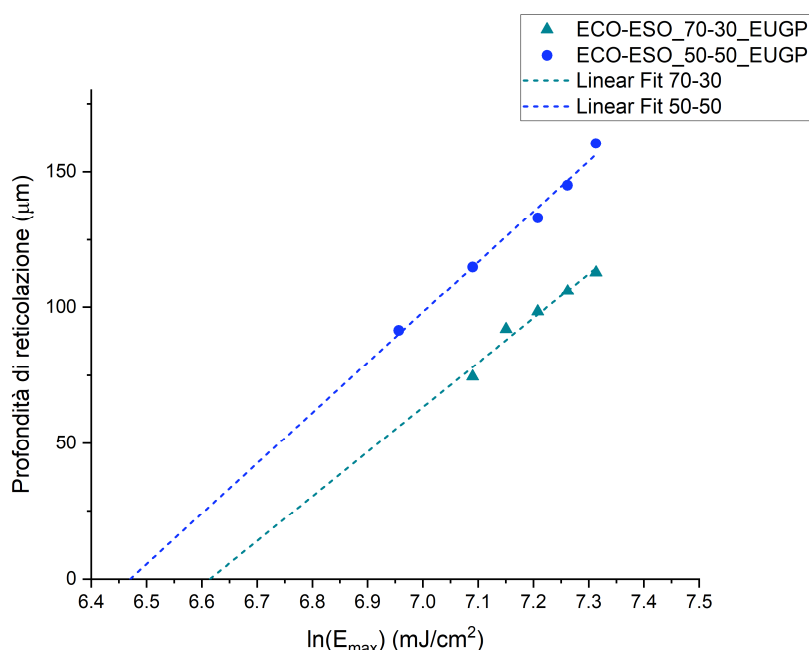


Figura 3.19: Curve di Jacobs per le formulazioni con il catalizzatore di transesterificazione (EUGP).

Per i campioni con il catalizzatore, in Tabella 3.13 vengono riportati i parametri R^2 delle interpolazioni, i valori dell'energia critica e del tempo critico (t_0), e il tempo necessario ad ottenere uno spessore di 50 μm (t_{50}).

Tabella 3.13 – I parametri: R^2 delle interpolazioni lineari, i tempi t_0 e t_{50} , e l'energia critica E_c , per tutte le formulazioni con il catalizzatore EUGP.

Formulazione	Parametro R^2	t_0 (s)	t_{50} (s)	Energia critica, E_c (mJ/cm ²)
ECO-ESO_70-30_EUGP	0.963	249	337	746.03
ECO-ESO_50-50_EUGP	0.987	215	282	645.73

Dai valori riportati in Tabella 3.13, emerge un andamento diverso rispetto alle formulazioni senza catalizzatore. In questo caso la formulazione 70-30 necessita di maggiori tempi per reticolare uno spessore di 50 μm , e presenta una maggiore energia critica rispetto alla formulazione 50-50, indice di una più scarsa efficienza di fotopolimerizzazione. In questo caso probabilmente attribuibile alla maggiore viscosità, che potrebbe aver ostacolato l'avvicinamento dei gruppi funzionali responsabili della reticolazione.

Come verrà approfondito nei capitoli successivi, non è possibile utilizzare direttamente i valori di t_{50} durante il processo di stampa 3D. Questo perché pur riuscendo ad ottenere la reticolazione di strati spessi 50 μm , questi non sarebbero sufficientemente legati ai precedenti da garantire la riuscita della stampa, a causa dell'assenza di sovraesposizione (overcuring) lungo l'asse Z [22].

Un altro parametro che può essere ottenuto dalle curve di Jacobs è la profondità di penetrazione (D_p) della luce UV nella resina, come visto con l'Equazione 2.10 si ricava dalla pendenza delle rette interpolanti, se ne riportano i valori in Tabella 3.14. Questo parametro indica la profondità a cui l'intensità della radiazione UV nella resina cala ad 1/e rispetto a quella incidente sulla superficie.

Tabella 3.14 – I valori della profondità di penetrazione per tutte le formulazioni.

Formulazione	Profondità di penetrazione (μm)
ECO-ESO_70-30	537
ECO-ESO_50-50	621
ECO-ESO_0-100	581
ECO-ESO_70-30_EUGP	164
ECO-ESO_50-50_EUGP	185

Analizzando i valori ottenuti per la profondità di penetrazione nei campioni senza EUGP, si può notare come il valore minimo sia attribuibile alla formulazione con maggiore contenuto di ECO, mentre un maggior contenuto di ESO ne comporta un aumento. Tra le tre resine non è stato però riscontrato un andamento progressivo, dal momento che la massima profondità di penetrazione si ha per la formulazione 50-50 e non per quella contenente solo ESO.

Anche considerando la profondità di penetrazione nelle formulazioni contenenti l'EUGP si trova un valore maggiore per la 50-50 rispetto alla 70-30, dato il maggior contenuto di ESO.

È interessante notare la netta riduzione dei valori di D_p nel momento in cui si analizzano le formulazioni contenenti il catalizzatore di transesterificazione. Correlandone la presenza anche al netto aumento dell'energia critica, è possibile supporre che presenti un certo grado di assorbimento UV alla lunghezza d'onda di 405 nm usata dalla stampante 3D. Andando a competere con l'assorbimento da parte del fotosensibilizzatore, come viene documentato in letteratura per altri additivi fotoassorbenti non reattivi [59]. Altro effetto che contribuirebbe a ridurre la profondità di penetrazione UV sarebbe la capacità da parte del catalizzatore a base fosfato di agire da inibitore cationico e radicalico. È verosimile che entrambi i meccanismi concorrano nel determinare i risultati osservati.

Profondità di penetrazione più basse sono correlate a maggiori confinamenti spaziali della radiazione UV utilizzata per l'irraggiamento, ciò comporta necessariamente una maggiore fedeltà al modello durante il processo di stampa 3D DLP, e quindi una risoluzione maggiore [58]. Questa differenza comporta una sensibile riduzione del fenomeno di polimerizzazione laterale nelle resine contenenti l'EUGP rispetto a quelle in cui è assente, permettendo stampe di qualità nettamente maggiore, come sarà discusso nel paragrafo successivo.

3.4.3 Stampabilità

Il processo di stampa 3D DLP è stato utilizzato per dimostrare la stampabilità a temperatura ambiente delle formulazioni e la loro riprocessabilità termica. Nel farlo, il software di slicing è stato impostato con i parametri riportati nel paragrafo 2.3.5.3, mentre per i tempi di esposizione sono stati presi come riferimento iniziale i risultati delle curve di Jacobs trattate in precedenza.

Il primo passo è stato dimostrare la stampabilità delle formulazioni senza il catalizzatore EUGP, tra queste è stata scartata a priori la resina ECO-ESO_100-0 data l'eccessiva viscosità a temperatura ambiente, confermata dai risultati delle prove reologiche (paragrafo 3.4.1). A tale scopo il modello 3D scelto è stato la margherita, data la sua semplicità realizzativa e al contempo la presenza di dettagli suscettibili al problema della polimerizzazione laterale.

Come primo tentativo, gli strati normali dei modelli sono stati irraggiati utilizzando i tempi t_{50} risultanti dalle curve di Jacobs arrotondati alla decina superiore, il tempo di esposizione dei layers di base è stato scelto raddoppiando questi valori. Questo approccio ha avuto successo per la formulazione ECO-ESO_0-100, ma le formulazioni miste hanno presentato problemi di adesione interlaminare. Come secondo tentativo, per queste resine il tempo di irraggiamento dei layers di base è stato aumentato di 10 s, e per i layers normali di 20 s, così facendo la stampa ha avuto successo. In Tabella 3.15 è riassunto il procedimento che ha portato alla riuscita del processo di stampa.

Tabella 3.15 – I tempi di irraggiamento utilizzati durante il processo di stampa per ciascuna formulazione senza catalizzatore EUGP, in verde sono evidenziati quelli che hanno avuto successo.

Formulazione	t_{50}	Primo tentativo		Secondo tentativo	
		Tempi layers di base	Tempi layers normali	Tempi layers di base	Tempi layers normali
ECO-ESO_70-30	77 s	160 s	80 s	170 s	100 s
ECO-ESO_50-50	73 s	160 s	80 s	170 s	100 s
ECO-ESO_0-100	88 s	180 s	90 s	-	-

In Figura 3.20 sono riportate le immagini scattate ai campioni ottenuti dal processo di stampa 3D con i parametri citati sopra, assieme al modello 3D utilizzato per lo slicing.

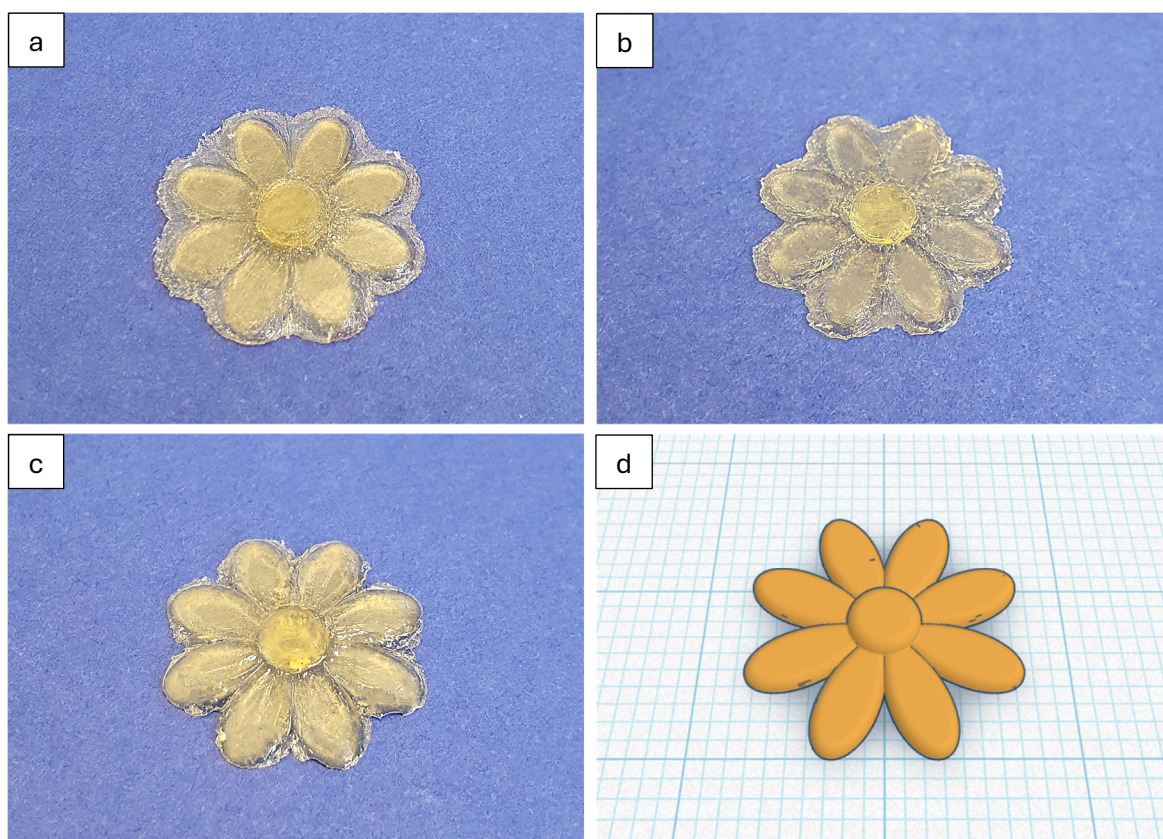


Figura 3.20: Campioni risultati dal processo di stampa 3D di una margherita, (a) per la formulazione ECO-ESO_70-30, (b) per la formulazione ECO-ESO_50-50, (c) per la formulazione ECO-ESO_0-100, (d) modello 3D utilizzato per lo slicing.

Dalle immagini in Figura 3.20 risulta evidente che le formulazioni appena descritte abbiano mostrato importanti problemi di polimerizzazione laterale, ciò è stato previsto in seguito all'analisi delle curve di Jacobs, dove sono stati riscontrati elevati valori di profondità di penetrazione (D_p) per tutte le formulazioni. La qualità di stampa migliore è stata raggiunta con la formulazione ECO-ESO_0-100, dato il minor tempo di esposizione dei layers normali. La qualità di stampa peggiore è stata riscontrata con la formulazione ECO-ESO_50-50, dato il valore massimo di D_p e gli elevati tempi di irraggiamento.

Come anticipato nel paragrafo precedente, per riuscire a stampare con successo in un processo di additive manufacturing è necessario ottenere una buona adesione interlaminare. Tale risultato è ottenibile irraggiando ciascuno strato per un tempo superiore a quello teorico per ottenere lo spessore desiderato.

Per comprendere meglio il problema dell'eccessiva sovraesposizione, in Tabella 3.16 sono riportati i valori del parametro O_d , calcolato sottraendo 50 μm al valore teorico di C_d estrapolato dalle curve di Jacobs in corrispondenza dei tempi di esposizione utilizzati durante la stampa 3D, e il parametro OR ottenuto dal rapporto percentuale tra C_d e 50 μm .

Tabella 3.16 – I valori dei parametri O_d e OR calcolati per le formulazioni senza il catalizzatore EUGP.

Formulazione	Parametro O_d (μm)		Parametro OR (%)	
	Layers di base	Layers normali	Layers di base	Layers normali
ECO-ESO_70-30	445	165	989	430
ECO-ESO_50-50	492	163	1080	426
ECO-ESO_0-100	419	18	938	137

Dai dati contenuti nella tabella precedente, risulta evidente che l'aver aumentato leggermente i tempi di stampa per le formulazioni prive di catalizzatore, abbia come conseguenza un'elevata penetrazione della luce UV nei layers precedentemente reticolati. Come già accennato ciò comporta fenomeni di polimerizzazione laterale molto importanti ed evidenti, ad esempio nelle Figure 3.20.a e 3.20.b corrispondenti alle formulazioni miste, mentre nella Figura 3.20.c per la formulazione con solo ESO si nota tale problema solo per gli strati di base.

Una volta dimostrata la stampabilità delle formulazioni senza catalizzatore, il passo successivo è stato cercare di stampare le formulazioni contenenti anche l'EUGP, nell'ottica di testarne la riprocessabilità termica. Anche in questo caso come primo modello 3D è stata testata la margherita, vista l'ottima risoluzione raggiunta è stata poi testata la stella marina e infine il polpo.

Nel primo tentativo, gli strati normali dei modelli sono stati irraggiati utilizzando dei tempi leggermente superiori ai valori di t_{50} risultanti dalle curve di Jacobs, il tempo di esposizione dei layers di base è stato scelto aggiungendo 50 s. Riscontrando in entrambi i casi problemi di adesione tra i primi layers e la piattaforma, i tempi degli strati di base sono stati ulteriormente aumentati di 100 s, così facendo la stampa ha avuto successo. In Tabella 3.17 è schematizzato il procedimento che ha portato alla riuscita del processo di stampa.

Tabella 3.17 – I tempi di irraggiamento utilizzati durante il processo di stampa per ciascuna formulazione con il catalizzatore EUGP, in verde sono evidenziati quelli che hanno avuto successo.

Formulazione	t_{50}	Primo tentativo		Secondo tentativo	
		Tempi layers di base	Tempi layers normali	Tempi layers di base	Tempi layers normali
ECO-ESO_70-30_EUGP	337 s	400 s	350 s	500 s	350 s
ECO-ESO_50-50_EUGP	282 s	350 s	300 s	450 s	300 s

In Figura 3.21 è riportata l'immagine scattata al campione ottenuto dal processo di stampa 3D con la formulazione ECO-ESO_70-30_EUGP, assieme al modello 3D della margherita utilizzato per lo slicing.

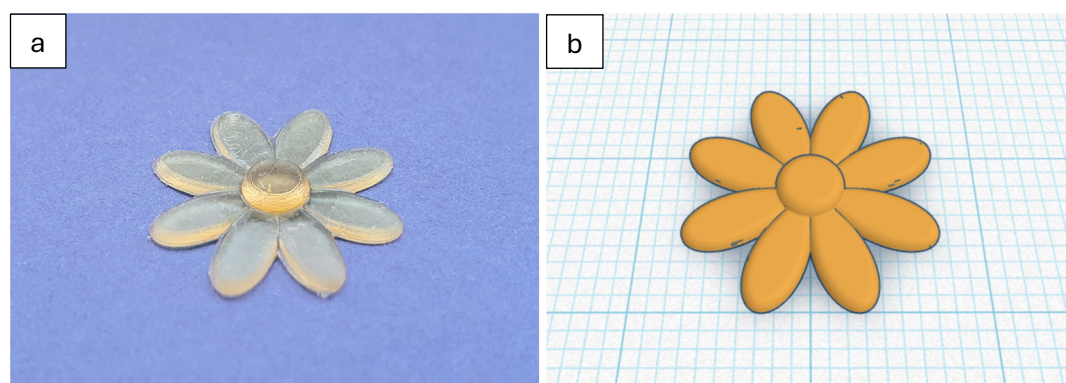
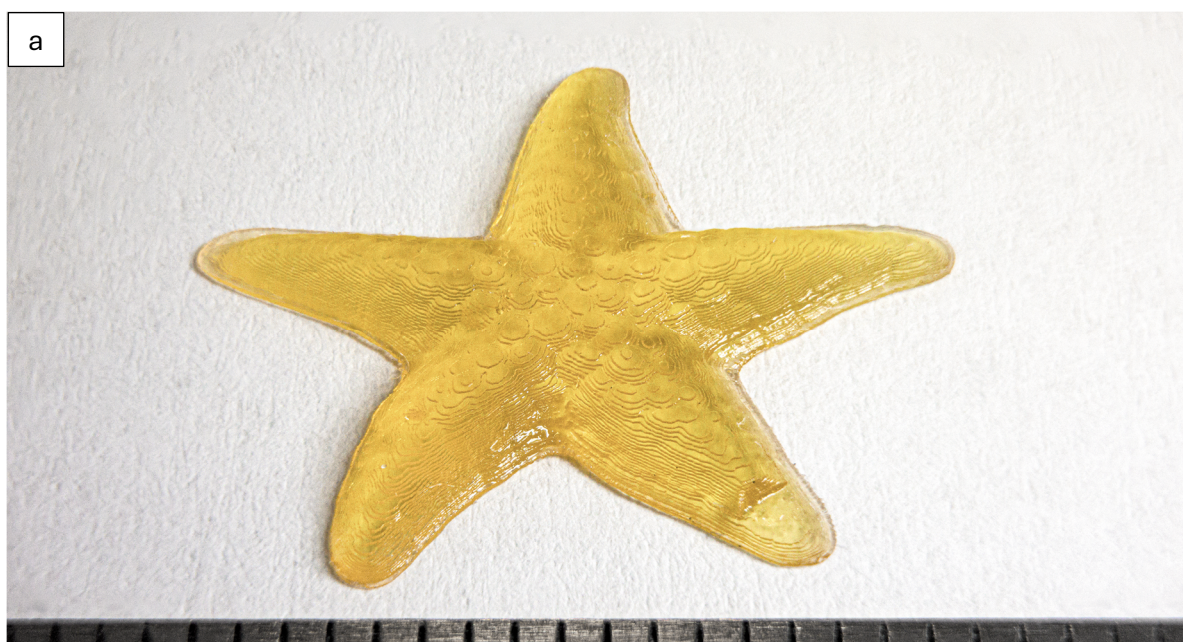


Figura 3.21: Campione ottenuto dal processo di stampa 3D di una margherita, (a) per la formulazione ECO-ESO_70-30_EUGP, (b) modello 3D utilizzato per lo slicing.

In Figura 3.22 sono raffigurati i campioni ottenuti dalla stampa del modello 3D della stella marina, e in Figura 3.23 il campione ottenuto dalla stampa del modello 3D del polpo con la formulazione ECO-ESO_50-50_EUGP. Per esaltare l'elevata qualità di stampa ottenuta con queste formulazioni, le foto per i campioni a forma di stella marina e del polpo sono state scattate ad elevato ingrandimento.



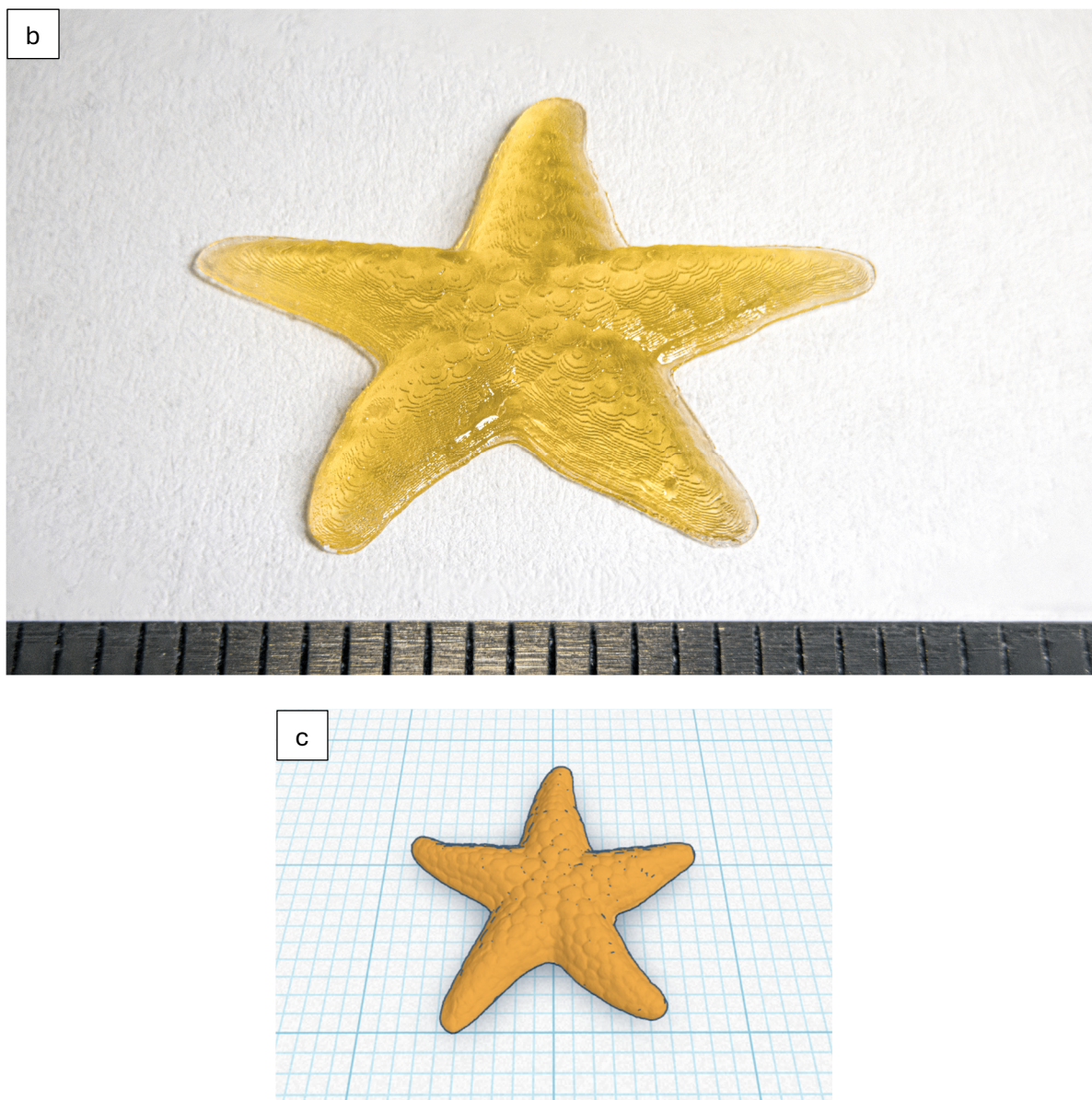


Figura 3.22: Campioni ottenuti dal processo di stampa 3D di una stella marina, (a) per la formulazione ECO-ESO_70-30_EUGP (ingrandimento 1,3x), (b) per la formulazione ECO-ESO_50-50_EUGP (ingrandimento 1,3x), (c) modello 3D utilizzato per lo slicing.

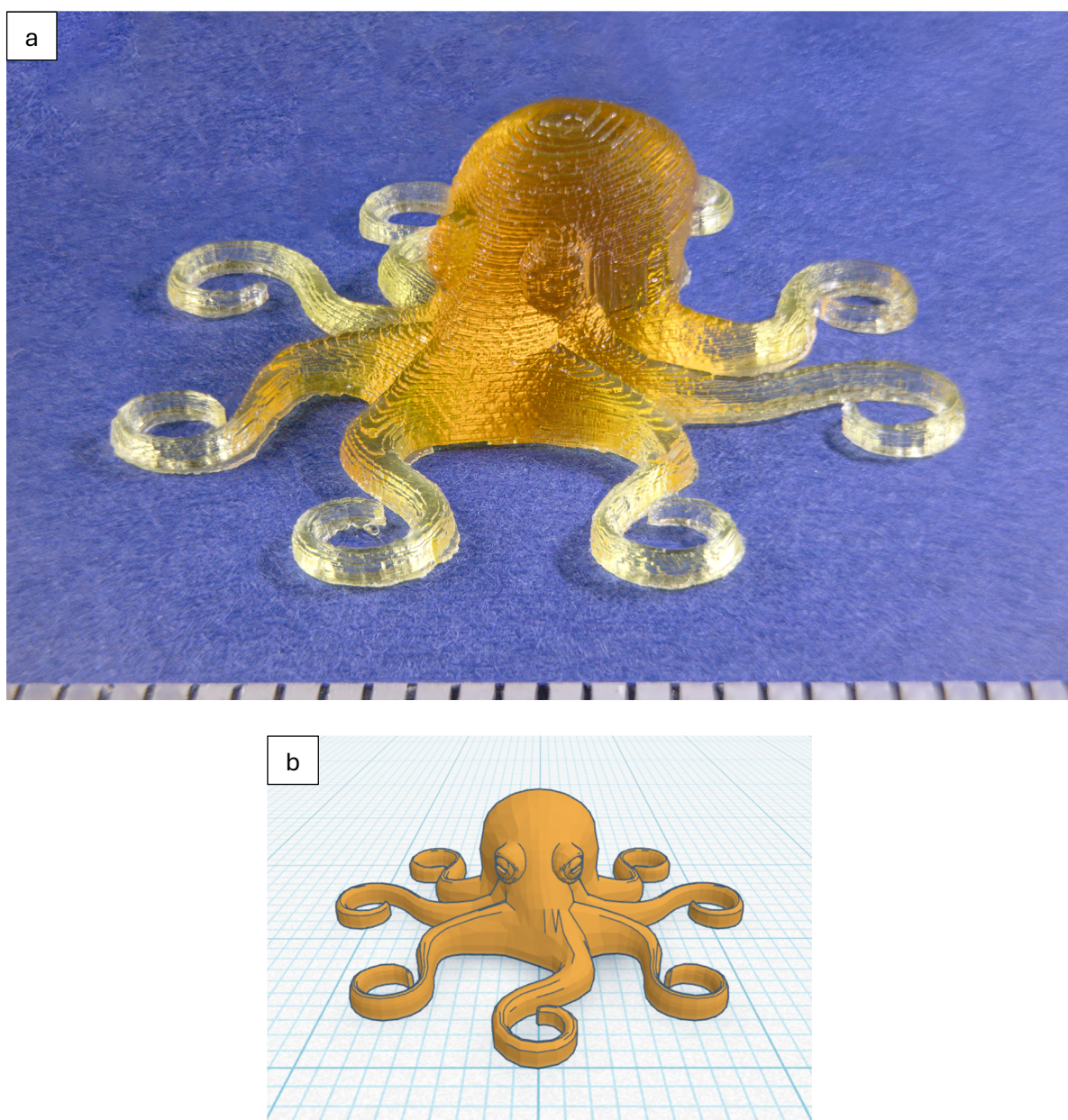


Figura 3.23: Campione ottenuto dal processo di stampa 3D di un polpo, (a) per la formulazione ECO-ESO_50-50_EUGP (ingrandimento 1,5x), (b) modello 3D utilizzato per lo slicing.

Come nel caso delle formulazioni senza il catalizzatore, la qualità di stampa delle formulazioni con il catalizzatore ha seguito le previsioni derivanti dall'analisi dei valori di profondità di penetrazione (D_p) ottenuti tramite le curve di Jacobs. Per le resine ECO-ESO_70-30_EUGP ed ECO-ESO_50-50_EUGP, l'elevata fedeltà tra il modello 3D e il campione stampato è stata resa possibile dai bassi valori di D_p , nonostante i tempi di irraggiamento estremamente elevati. Questo aspetto è stato confermato e approfondito calcolando i valori del parametro O_d e OR, raccolti in Tabella 3.18.

Tabella 3.18 – I valori dei parametri O_d e OR calcolati per le formulazioni con il catalizzatore EUGP.

Formulazione	Parametro O_d (μm)		Parametro OR (%)	
	Layers di base	Layers normali	Layers di base	Layers normali
ECO-ESO_70-30_EUGP	65	7	230	114
ECO-ESO_50-50_EUGP	65	12	230	124

Come si nota dai bassi valori di questi due parametri, i tempi utilizzati per la stampa hanno consentito di ottenere un'adeguata sovrapposizione tra gli strati stampati, senza che essa potesse tradursi in un problema di polimerizzazione laterale.

3.4.4 Riprocessabilità termica

Per verificare le capacità di self healing delle resine contenenti 15 phr di EUGP sottoposte al processo di stampa 3D, è stata ideata una variante del tradizionale metodo di pressatura a caldo, introdotta nel paragrafo 2.3.4.3. I campioni, a cui è stato praticato un taglio con una lametta da rasoio come si può vedere in Figura 3.24, sono stati inizialmente posti per 4 h su una piastra riscaldante impostata a 150 °C, con l'apparato sperimentale adottato riportato in Figura 3.25. Non avendo osservato la rimarginazione del taglio per il campione stampato con la formulazione ECO-ESO_50-50_EUGP, è stato sottoposto ad un secondo trattamento di 4 h a 160 °C, ma senza risultati.



Figura 3.24: Il campione stampato con la formulazione ECO-ESO_70-30_EUGP preparato per il riprocessamento termico.

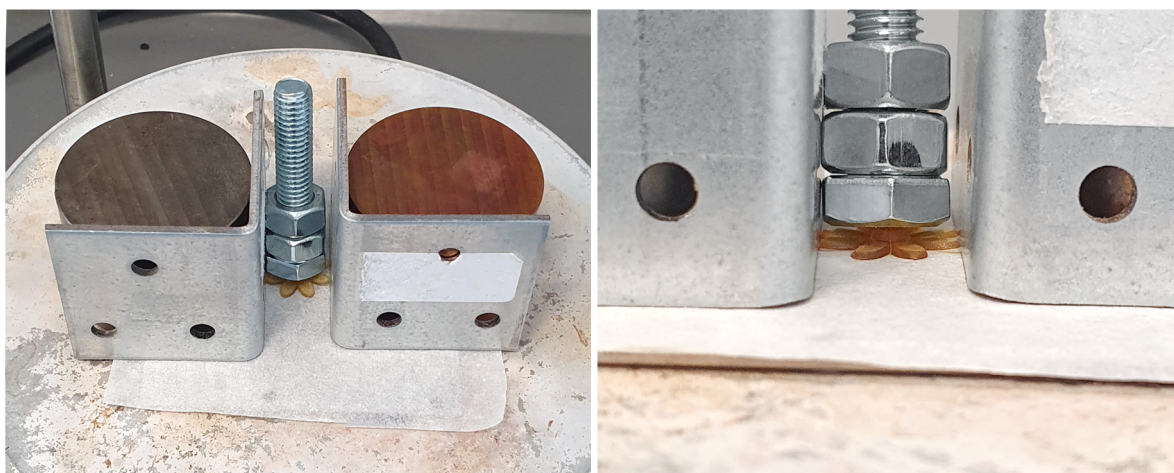


Figura 3.25: Immagini dell'apparato sperimentale adottato per le prove di self healing sui campioni realizzati tramite stampa 3D.

Il procedimento è risultato efficace nel rimarginare il taglio solo nel campione stampato con formulazione ECO-ESO_70-30_EUGP (Figura 3.26). Il fallimento

dimostrato dal campione ECO-ESO_50-50_EUGP può essere ricondotto al minor grado di comportamento vitrimerico di questa composizione, come evidenziato nel paragrafo 3.3.3, e ad una minore efficienza della piastra riscaldante rispetto al forno utilizzato per il riprocessamento termico dei campioni non stampati.



Figura 3.26: Il campione stampato con la formulazione ECO-ESO_70-30_EUGP che ha mostrato con successo proprietà di self healing, rimarginando un taglio praticato con una lametta da rasoio.

Dalla Figura 3.26 è ben visibile l'assenza di ogni traccia del taglio praticato precedentemente sulla margherita, indice del successo del processo di self healing termico per questo campione. Un altro dettaglio evidente è il cambiamento di colore, in accordo con i risultati nel paragrafo 3.3.3 In cui sono stati riprocessati termicamente altri campioni con questa resina.

3.5 Contenuto bio-based delle resine

Per verificare che le formulazioni realizzate in questo studio siano effettivamente classificabili come bio-based, per ciascuna di esse sono stati calcolati il Bio-based Carbon Content (BCC) con l'Equazione 2.13, e il Bio-based content (BC) con l'Equazione 2.14, secondo le modalità descritte nel paragrafo 2.3.6. I risultati dei calcoli effettuati sono riportati in Tabella 3.19.

Tabella 3.19 – I valori del Bio-based Carbon Content (BCC) e del Bio-based content (BC) per tutte le formulazioni.

Formulazioni	BCC (%)	BC (%)
Senza EUGP	97.1	67.1
Con EUGP	97.5	70.5

Per poter considerare una resina polimerica come ecosostenibile, in letteratura vengono indicati come valori di soglia il 25% sia per il BCC che per il BC. La maggior parte delle resine epossidiche dichiarate bio-based in realtà non arriva a soddisfare questo standard [8], mentre le formulazioni qui presentate lo superano ampiamente.

4 Conclusioni

Il presente lavoro di Tesi si è concentrato sullo studio di diverse resine polimeriche bio-based a base di olio di ricino epossidato (ECO) e olio di semi di soia epossidato (ESO), contenenti il fotoiniziatore Rhodorsil 2074 e il fotosensibilizzatore ITX per renderle adatte alla stampa 3D DLP, e il catalizzatore bio-based EUGP per attivarne le proprietà vitrimeriche. Variando la percentuale in peso di ECO ed ESO sono state ottenute quattro formulazioni, per identificare quale fra queste fosse al contempo processabile a temperatura ambiente tramite il metodo di stampa scelto e riprocessabile termicamente.

Il processo di fotopolimerizzazione è stato caratterizzato tramite le analisi FT-IR e foto-DSC. Dalla prima analisi è emerso che un aumento del contenuto di ESO porti a maggiori gradi di conversione dopo 180 s e a maggiori velocità di polimerizzazione. Ciò è reso possibile dalla riduzione di viscosità che si ottiene inserendo il diluente reattivo. Gli andamenti dei due parametri sono stati confermati tramite l'analisi foto-DSC, con cui è stata anche rilevata una maggiore entalpia liberata durante la fotopolimerizzazione per le formulazioni miste ECO-ESO. Per spiegare questo fenomeno si può far riferimento alla compresenza di due meccanismi di reticolazione nelle resine epossidiche in cui siano presenti gruppi ossidrilici. Nelle formulazioni analizzate in questo lavoro tali gruppi sono forniti solo dai monomeri di ECO, ma questi monomeri presi singolarmente danno origine a resine troppo viscosi per apprezzarne un effetto benefico.

Per valutare le proprietà termo-meccaniche delle formulazioni, è stata effettuata un'analisi DMTA su campioni fotoreticolati tramite una lampada UV ad elevata intensità. Questa caratterizzazione ha rivelato che l'aggiunta del diluente reattivo ESO porti ad un abbassamento della T_g , dovuto ad una maggiore mobilità delle macromolecole. Il maggior grado di mobilità è dovuto all'assenza dei gruppi ossidrilici nell'ESO, responsabili di legami a idrogeno e di maggiori densità di reticolazione.

Durante l'analisi TGA le resine epossidiche fotoreticolate hanno dimostrato una buona stabilità termica, con indici T_5 crescenti con il contenuto di ESO, e inizio dei fenomeni di degradazione termica delle formulazioni miste oltre i 175 °C. Partendo da questi risultati, sono state testate le proprietà di rilassamento degli sforzi delle formulazioni contenenti EUGP alle temperature di 150°C, 160°C, 170°C, e 180 °C, confermando le proprietà vitrimeriche delle tre resine contenenti ECO. Come previsto, un maggior contenuto di gruppi ossidrilici ha portato a maggiori velocità di rilassamento degli sforzi e minori energie di attivazione per la reazione di interscambio dinamico dei legami chimici in cui sono coinvolti.

Le formulazioni miste contenenti EUGP hanno poi dimostrato di essere facilmente riprocessabili termicamente tramite macinazione e pressatura a caldo, step per cui è stato utilizzato un forno impostato a 150 °C o 160 °C per 3 h.

Per identificare le formulazioni adatte al processo di stampa 3D DLP a temperatura ambiente, le quattro resine sono state sottoposte ad analisi reologica. I risultati hanno messo in luce l'inadeguatezza della resina contenente solo ECO, a causa della sua viscosità troppo elevata. Tramite l'analisi teorica delle curve di Jacobs sono stati valutati i tempi di stampa necessari a far reticolare strati di resina spessi 50 µm. È stato inoltre osservato un netto aumento dei tempi e una netta riduzione della profondità di penetrazione UV nei sistemi contenenti l'EUGP, suggerendo che possa competere con il FS nell'assorbimento e agire da inibitore cationico e radicalico. Aumentando leggermente questi valori teorici, in modo da garantire un'adeguata coesione fra i vari strati, sono stati stampati con successo diversi provini di forma complessa. La presenza dell'EUGP ha permesso di ottenere campioni con qualità e risoluzione molto alta.

Per concludere, lo scopo di questo lavoro di Tesi è stato raggiunto riuscendo a sfruttare il processo di self healing per rimarginare un taglio netto praticato con una lametta da rasoio su uno dei campioni stampati, e valutando in maniera oggettiva la natura bio-based delle formulazioni.

Questo successo può essere considerato un ottimo punto di partenza per lo sviluppo di nuove resine epossidiche di origine vegetale, reticolabili attraverso il processo ecosostenibile di stampa 3D DLP a temperatura ambiente, e che rientrino nel concetto di economia circolare tramite strategie di riciclo e riutilizzo, rese possibili dalle proprietà vitrimeriche possedute già dopo la stampa.

5 Bibliografia

- [1]: Hernández, E., Mosiewicki, Mirna. A., & Marcovich, Norma. E. (2020). Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(10). <https://doi.org/10.1002/ejlt.202000182>
- [2]: Shaukat, U. (Giugno 2023). DEVELOPMENT OF STIMULI- RESPONSIVE PHOTOPOLYMERS FOR THE 3D-PRINTING OF FUNCTIONAL ACTIVE DEVICES. Tesi di Dottorato, Montanuniversität Leoben
- [3]: Gamardella, F., De la Flor, S., Ramis, X., & Serra, À. (2022). 1 Toward the recyclability of thermosetting polymers. In *Polymer Engineering* (pp. 1–46). De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110733822-001>
- [4]: Hay, J. N., & O’Gara, P. (2006). Recent developments in thermoset curing methods. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 220(3), 187–195. <https://doi.org/10.1243/09544100jaero35>
- [5]: Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 43(15), 6245–6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>
- [6]: Sangermano, M., Roppolo, I., & Chiappone, A. (2018). New Horizons in Cationic Photopolymerization. *Polymers*, 10(2), 136. <https://doi.org/10.3390/polym10020136>
- [7]: Noè, C., Hakkarainen, M., & Sangermano, M. (2020). Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins. *Polymers*, 13(1), 89. <https://doi.org/10.3390/polym13010089>
- [8]: Alarcon, R. T., Porcarello, M., Cellai, A., Schmitt, C. C., & Sangermano, M. (2025). Advancing green additive manufacturing: Epoxidized vegetable oils for room-temperature photopolymerization 3D printing. *Polymer*, 336, 128868. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128868>
- [9]: Fertier, L., Koleilat, H., Stemmelen, M., Giani, O., Joly-Duhamel, C., Lapinte, V., & Robin, J.-J. (2013). The use of renewable feedstock in UV-curable materials – A new age for polymers and green chemistry. *Progress in Polymer Science*, 38(6), 932–962. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.12.002>
- [10]: Biermann, U., Bornscheuer, U. T., Feussner, I., Meier, M. A. R., & Metzger, J. O. (2021). Fettsäuren und Fettsäurederivate als nachwachsende Plattformmoleküle für die chemische Industrie. *Angewandte Chemie*, 133(37), 20304–20326. <https://doi.org/10.1002/ange.202100778>
- [11]: <https://www.eurochemengineering.com/Epoxidation-of-soybean-oil-to-obtain-ESBO.aspx> (ultimo accesso: 09/10/2025)

- [12]: Imbernon, L., & Norvez, S. (2016). From landfilling to vitrimer chemistry in rubber life cycle. *European Polymer Journal*, 82, 347–376. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.016>
- [13]: Offenbach, J. A., & Tobolsky, A. V. (1956). Chemical relaxation of stress in polyurethane elastomers. *Journal of Colloid Science*, 11(1), 39–47. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(56\)90017-4](https://doi.org/10.1016/0095-8522(56)90017-4)
- [14]: Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F., & Leibler, L. (2011). Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science*, 334(6058), 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>
- [15]: Capelot, M., Montarnal, D., Tournilhac, F., & Leibler, L. (2012). Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *Journal of the American Chemical Society*, 134(18), 7664–7667. <https://doi.org/10.1021/ja302894k>
- [16]: Denissen, W., Driesbeke, M., Nicolaÿ, R., Leibler, L., Winne, J. M., & Du Prez, F. E. (2017). Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers. *Nature Communications*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/ncomms14857>
- [17]: Denissen, W., Winne, J. M., & Du Prez, F. E. (2016). Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chemical Science*, 7(1), 30–38. <https://doi.org/10.1039/c5sc02223a>
- [18]: Capelot, M., Unterlass, M. M., Tournilhac, F., & Leibler, L. (2012). Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition. *ACS Macro Letters*, 1(7), 789–792. <https://doi.org/10.1021/mz300239f>
- [19]: Alabiso, W., & Schlögl, S. (2020). The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications. *Polymers*, 12(8), 1660. <https://doi.org/10.3390/polym12081660>
- [20]: Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., & Mülhaupt, R. (2017). Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Reviews*, 117(15), 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>
- [21]: Pagac, M., Hajnys, J., Ma, Q.-P., Jancar, L., Jansa, J., Stefek, P., & Mesicek, J. (2021). A Review of Vat Photopolymerization Technology: Materials, Applications, Challenges, and Future Trends of 3D Printing. *Polymers*, 13(4), 598. <https://doi.org/10.3390/polym13040598>
- [22]: Hofstetter, C., Orman, S., Baudis, S., & Stampfl, J. (2018). Combining cure depth and cure degree, a new way to fully characterize novel photopolymers. *Additive Manufacturing*, 24, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.025>
- [23]: Lee, J., Kim, H., Kim, H., Lee, T., Kim, J.-H., Andreu, A., Kim, S., & Yoon, Y.-J. (2022). Average-Accumulated Normalized Dose (A-AND) predicts ultimate tensile strength and elastic modulus of photopolymer printed by vat photopolymerization. *Additive Manufacturing*, 55, 102799. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102799>

- [24]: Casado, J., Konuray, O., Roig, A., Fernández-Francos, X., & Ramis, X. (2022). 3D printable hybrid acrylate-epoxy dynamic networks. *European Polymer Journal*, 173, 111256. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111256>
- [25]: Alarcon, R. T., Cellai, A., Porcarello, M., Sölle, B., Rossegger, E., Schmitt, C. C., & Sangermano, M. (2025). Green Design of Renewable Dual-Curing Polymers with Self healing and Recyclable Networks for 3D Printing. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 13(38), 16136–16153. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5c07154>
- [26]: Dall'Argine, C., Hochwallner, A., Klimovits, N., Liska, R., Stampf, J., & Sangermano, M. (2020). Hot-Lithography SLA-3D Printing of Epoxy Resin. *Macromolecular Materials and Engineering*, 305(10). <https://doi.org/10.1002/mame.202000325>
- [27]: Pezzana, L., Wolff, R., Melilli, G., Guigo, N., Sbirrazzuoli, N., Stampf, J., Liska, R., & Sangermano, M. (2022). Hot-lithography 3D printing of biobased epoxy resins. *Polymer*, 254, 125097. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125097>
- [28]: Sölle, B., Shaukat, U., Rossegger, E., & Schlögl, S. (2023). Synthesis and characterization of bio-based transesterification catalysts for green 3D-printable dynamic photopolymers. *Polymer Chemistry*, 14(44), 4994–5003. <https://doi.org/10.1039/d3py00989k>
- [29]: Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh K. Zachariah, Raghvendra Kumar, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, v. II, capitolo 4, Elsevier, 2017
- [30]: Alarcon, R. T., Bergoglio, M., Cavaleiro, É. T. G., & Sangermano, M. (2025). Thiol-Ene Photopolymerization and 3D Printing of Non-Modified Castor Oil Containing Bio-Based Cellulosic Fillers. *Polymers*, 17(5), 587. <https://doi.org/10.3390/polym17050587>
- [31]: FTIR Functional Group Database Table with Search – InstaNANO. <https://instanano.com/all/characterization/ftir/ftir-functional-group-search/> (ultimo accesso: 18 agosto 2025)
- [32]: Menczel J. D., Prime R., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Hoboken New Jersey, Wiley, 2009
- [33]: Bergoglio, M., Reisinger, D., Schlögl, S., Griesser, T., & Sangermano, M. (2023). Sustainable Bio-Based UV-Cured Epoxy Vitrimer from Castor Oil. *Polymers*, 15(4), 1024. <https://doi.org/10.3390/polym15041024>
- [34]: Kousaalya, A. B., Ayalew, B., & Pilla, S. (2019). Photopolymerization of Acrylated Epoxidized Soybean Oil: A Photocalorimetry-Based Kinetic Study. *ACS Omega*, 4(26), 21799–21808. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02680>
- [35]: Pezzana, L., Wolff, R., Stampf, J., Liska, R., & Sangermano, M. (2024). High temperature vat photopolymerization 3D printing of fully bio-based composites:

Green vegetable oil epoxy matrix & bio-derived filler powder. *Additive Manufacturing*, 79, 103929. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103929>

[36]: Pezzana, L., Melilli, G., Delliere, P., Moraru, D., Guigo, N., Sbirrazzuoli, N., & Sangermano, M. (2022). Thiol-ene biobased networks: Furan allyl derivatives for green coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 173, 107203. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107203>

[37]: Ma, S., Jiang, Y., Liu, X., Fan, L., & Zhu, J. (2014). Bio-based tetrafunctional crosslink agent from gallic acid and its enhanced soybean oil-based UV-cured coatings with high performance. *RSC Advances*, 4(44), 23036. <https://doi.org/10.1039/c4ra01311e>

[38]: Liu, X., Yang, X., Wang, S., Wang, S., Wang, Z., Liu, S., Xu, X., Liu, H., & Song, Z. (2021). Fully Bio-Based Polyhydroxyurethanes with a Dynamic Network from a Terpene Derivative and Cyclic Carbonate Functional Soybean Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(11), 4175–4184. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00033>

[39]:
https://moodle2.units.it/pluginfile.php/252829/mod_resource/content/1/reologia.pdf (ultimo accesso: 25 agosto 2025)

[40]: Vazquez-Martel, C., Becker, L., Liebig, W. V., Elsner, P., & Blasco, E. (2021). Vegetable Oils as Sustainable Inks for Additive Manufacturing: A Comparative Study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(49), 16840–16848. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06784>

[41]: Pezzana, L., Fadlallah, S., Giri, G., Archimbaud, C., Roppolo, I., Allais, F., & Sangermano, M. (2024). DLP 3D Printing of Levoglucosenone-Based Monomers: Exploiting Thiol-ene Chemistry for Bio-Based Polymeric Resins. *ChemSusChem*, 17(22). <https://doi.org/10.1002/cssc.202301828>

[42]: Rosa, R. P., Rosace, G., Arrigo, R., & Malucelli, G. (2023). Preparation and characterization of a fully biobased resin system for 3d-printing, suitable for replacing fossil-based acrylates. *Journal of Polymer Research*, 30(4). <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03523-x>

[43]: Gastaldi, M., Cardano, F., Zanetti, M., Viscardi, G., Barolo, C., Bordiga, S., Magdassi, S., Fin, A., & Roppolo, I. (2020). Functional Dyes in Polymeric 3D Printing: Applications and Perspectives. *ACS Materials Letters*, 3(1), 1–17. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.0c00455>

[44]: Porcarello, M., Sangermano, M., Salvo, M., Smeacetto, F., & Anelli, S. (2025). 3D printing of bio-based photocurable slurries prepared with waste-derived glass. *Sustainable Materials and Technologies*, 45, e01549. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01549>

- [45]: <https://phrozen3d.com/products/sonic-mighty-4k?variant=44816580444347> (ultimo accesso: 02/09/2025)
- [46]: Cellai A. (Ottobre 2024). 3D printing by photopolymerisation of biobased monomers with conductive fillers. Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino
- [47]: "Hippie Daisy Easter Decoration" by hrootzel, modified, <https://www.thingiverse.com/thing:6718139> (ultima visita: 31/08/2025)
- [48]: "Three Starfish Plaques" by pmoews, <https://www.thingiverse.com/thing:803159> (ultima visita: 31/08/2025)
- [49]: "Octopus" by Kemp05, <https://www.thingiverse.com/thing:776710> (ultima visita: 31/08/2025)
- [50]: Noè, C., Malburet, S., Bouvet-Marchand, A., Graillot, A., Loubat, C., & Sangermano, M. (2019). Cationic photopolymerization of bio-renewable epoxidized monomers. *Progress in Organic Coatings*, 133, 131–138. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.054>
- [51]: Penczek, S., Pretula, J., & Slomkowski, S. (2021). Ring-opening polymerization. *Chemistry Teacher International*, 3(2), 33–57. <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0028>
- [52]: Kubisa, P. (2002). Hyperbranched polyethers by ring-opening polymerization: Contribution of activated monomer mechanism. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(4), 457–468. <https://doi.org/10.1002/pola.10605>
- [53]: Hammer, T. J., Mehr, H. M. S., Pugh, C., & Soucek, M. D. (2021). Urethane methacrylate reactive diluents for UV-curable polyester powder coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18(2), 333–348. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00391-8>
- [54]: Goertzen, W. K., & Kessler, M. R. (2007). Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. *Composites Part B: Engineering*, 38(1), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.06.002>
- [55]: Hubbard, A. M., Ren, Y., Konkolewicz, D., Sarvestani, A., Picu, C. R., Kedziora, G. S., Roy, A., Varshney, V., & Nepal, D. (2021). Vitrimer Transition Temperature Identification: Coupling Various Thermomechanical Methodologies. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(4), 1756–1766. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01290>
- [56]: Sölle, B., Reisinger, D., Heupl, S., Jelinek, A., Schlögl, S., & Rossegger, E. (2024). Reshapable bio-based thiol-ene vitrimers for nanoimprint lithography: Advanced covalent adaptability for tunable surface properties. *Reactive and Functional Polymers*, 202, 105972. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105972>
- [57]: Price, D., Cunliffe, L. K., Bullett, K. J., Hull, T. R., Milnes, G. J., Ebdon, J. R., Hunt, B. J., & Joseph, P. (2007). Thermal behaviour of covalently bonded phosphate and

phosphonate flame retardant polystyrene systems. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6), 1101–1114. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.02.003>

[58]: Fleck, E., Sunshine, A., DeNatale, E., Keck, C., McCann, A., & Potkay, J. (2021). Advancing 3D-Printed Microfluidics: Characterization of a Gas-Permeable, High-Resolution PDMS Resin for Stereolithography. *Micromachines*, 12(10), 1266. <https://doi.org/10.3390/mi12101266>

[59]: Zissi, S., Bertsch, A., Jézéquel, J.-Y., Corbel, S., Loughnot, D. J., & André, J. C. (1995). Stereolithography and microtechniques. *Microsystem Technologies*, 2(1), 97–102. <https://doi.org/10.1007/bf02739538>

6 Lista delle abbreviazioni

VOCs	Volatile Organic Compounds (composti organici volatili)
CANs	Covalent Adaptable Networks (reticoli covalenti adattabili)
T_g	Temperatura di transizione vetrosa [$^{\circ}\text{C}$]
T_f	Temperatura di fusione [$^{\circ}\text{C}$]
T_v	Temperatura di congelamento topologico [$^{\circ}\text{C}$]
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (orbitale molecolare occupato a più alta energia)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbitale molecolare non occupato a più bassa energia)
FI	Fotoiniziatore
FS	Fotosensibilizzatore
CTCs	Charge Transfer Complexes (complessi a trasferimento di carica)
LED	Light Emitting Diode (diodo ad emissione luminosa)
UV	Ultravioletto
3D	Tridimensionale
CAD	Computer Aided Design (progettazione assistita da computer)
STL	Standard Triangulation Language (linguaggio standard di triangolazione)
SLA	Stereolithography (sterolitografia)
LCD	Liquid Crystal Display (schermo a cristalli liquidi)
CLIP	Continuous Liquid Interface (interfaccia liquida continua)
TPA	Two Photon Absorption (assorbimento a due fotoni)
DLP	Digital Light Processing (elaborazione digitale della luce)
S_t	Slicing thickness [μm] (spessore impostato per uno strato stampato)
C_d	Cure depth [μm] (profondità di reticolazione)
O_d	Overcuring depth [μm] (profondità di sovraesposizione)
OR	Overcure Ratio [%] (tasso di sovraesposizione)
ECO	Epoxidized Castor Oil (olio di ricino epossidato)
ESO	Epoxidized Soybean Oil (olio di soia epossidato)
ITX	Isopropyl-9H-thioxanthen-9-one

EUGP	Eugenol-based phosphate ester (fosfato estere a base di eugenolo)
phr	Per hundred resin (per cento parti di resina)
%wt	Percentuale in peso
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier)
Foto-DSC	Differential Scanning photo-Calorimetry (foto-calorimetria a scansione differenziale)
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis (analisi dinamo-meccanica termica)
TGA	Thermogravimetric Analysis (analisi termogravimetrica)
T_{max}	Temperatura a cui il campione degrada alla massima velocità
T_s	Indice di resistenza termica [°C]
BCC	Bio-based Carbon Content [%] (contenuto di carbonio biologico)
BC	Bio-based Content [%] (contenuto biologico)
A_{fun}	Area sottesa al picco IR epossidico
A_{rif}	Area sottesa al picco IR caratteristico del legame C-H
τ	Tempo caratteristico di rilassamento vitrimerico [s]
E_{att}	Energia di attivazione dell'interscambio dinamico dei legami [kJ/mol]
t_0	Tempo critico delle curve di Jacobs [s]
t_{50}	Tempo teorico per fotoreticolare 50 μm di resina [s]
E_c	Energia critica delle curve di Jacobs [mJ/cm ²]
D_p	Profondità di penetrazione [μm]

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il professor Marco Sangermano e Matilde per gli insegnamenti, il supporto e le rassicurazioni ricevute durante questi mesi di lavoro, soprattutto nei momenti con più ostacoli. Un grazie particolare anche a Rafael, sempre disponibile per un aiuto o una risata. Allargherei il ringraziamento anche ad Alberto, Matteo, Rossella, Özlem e Dumitru, compagni d'ufficio e di laboratorio che hanno reso più piacevole questa esperienza facendomi sentire accolto fin dal primo giorno.

Terrei a ringraziare i miei genitori per essere sempre stati disponibili ad alimentare la mia curiosità e creatività, da cui è nata la vena ingegneristica, e avermi poi sostenuto e motivato nell'intraprendere questo percorso.

Grazie a Federica, con la sua dolcezza e affetto ogni istante assieme è sempre come un piacevole respiro d'aria di montagna, in grado di donare al contempo una carica di energia e un senso appagante di serenità.

Grazie anche ai miei più cari amici, per avermi regalato momenti di spensieratezza e avventure emozionanti durante tutti questi anni.