



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in
INGEGNERIA DEI MATERIALI PER L'INDUSTRIA 4.0

A.a. 2025/2026

Sessione di laurea Luglio 2026

Stampa 3D DLP di resine epossidiche bio-based con proprietà vitrimeriche rinforzate con nanocristalli di cellulosa

Relatore:

Marco Sangermano

Candidato:

Mattia Roggiapane

Indice

0.1	Scopo della tesi	1
1	Stato dell'arte	3
1.1	Stampa 3D da fonti biobased	3
1.1.1	Tecnologie di stampa	3
1.1.2	Stampa da fonti rinnovabili	6
1.2	Dynamic Covalent Networks (DCN)	7
2	Materiali e metodi	11
2.1	Reagenti	11
2.2	Preparazione delle formulazioni	14
2.3	Analisi spettroscopica FTIR	14
2.4	Analisi spettroscopica UV-Visibile	16
2.5	Analisi dinamo-meccanica DMTA	17
2.6	FOTO-DSC	19
2.7	Analisi termogravimetrica TGA	20
2.8	Reologia e rilassamento degli sforzi	21
2.9	Stampa 3D	22
2.10	Riprocessamento termico	25
3	Risultati e discussione	29
3.1	Studio delle formulazioni epossidiche tal quali	29
3.1.1	Analisi FT-IR	29
3.1.2	Foto-DSC	32
3.1.3	Reologia	34
3.1.4	Curve di Jacobs	34
3.1.5	Analisi dinamo-meccaniche	36
3.2	Studio delle formulazioni epossidiche caricate con CNC	37
3.2.1	Analisi FT-IR	37
3.2.2	Reologia	39
3.2.3	Curve di Jacobs	40
3.2.4	Analisi dinamo-meccaniche	41

3.2.5	Termogravimetria	43
3.2.6	Rilassamento degli sforzi	43
3.2.7	Stampe 3D	47
3.2.8	Riprocessamento termico	49
4	Conclusioni	51
	Bibliografia	54

0.1 Scopo della tesi

Lo scopo del presente lavoro di tesi è indagare la possibilità di impiegare oli vegetali epossidati, in particolare olio di ricino epossidato (ECO) e olio di soia epossidato (ESO), per la formulazione di resine fotoreticolabili dotate delle proprietà tipiche di un *Dynamic Covalent Network* e processabili tramite stampa 3D DLP a temperatura ambiente, e di valutare in che misura l'introduzione di un rinforzo bio-based, ovvero nano-cristalli di cellulosa (CNC), ne modifichi le proprietà chimiche, termiche e reologiche senza comprometterne la stampabilità.

Per raggiungere tale obiettivo, il lavoro si propone innanzitutto di formulare e caratterizzare diversi sistemi a rapporto in peso variabile tra i due oli (ECO:ESO), al fine di individuare, tramite un confronto tra cinetica di reazione, comportamento reologico e dinamo-meccanico, la composizione più idonea a un compromesso tra processabilità e stabilità del network reticolato. In secondo luogo, ci si propone di indagare l'effetto dell'aggiunta dei CNC, a diverse concentrazioni, sulla cinetica di fotoreticolazione, sul comportamento termico e reologico del sistema e sulla sua capacità di rilassare gli sforzi tramite il meccanismo di transesterificazione tipico dei vitrimeri. Infine, il lavoro si propone di verificare sperimentalmente tali proprietà attraverso prove di stampabilità ed un ciclo di riprocessamento termico, così da accertare se il sistema rinforzato conservi le caratteristiche di processabilità e di rilassamento degli sforzi individuate in fase di caratterizzazione.

Capitolo 1

Stato dell'arte

1.1 Stampa 3D da fonti biobased

1.1.1 Tecnologie di stampa

Nel corso degli ultimi decenni l'interesse verso la stampa 3D è andato aumentando considerevolmente, ampliando il numero di tecnologie disponibili e le tipologie di materiali processabili, oltre che i campi di applicazione finali: dalla prototipazione rapida che precede una produzione su scala industriale tramite tecnologie consolidate di formatura o asportazione, alla produzione di componenti personalizzati come protesi in ambito biomedicale, a design complessi non realizzabili con tecnologie classiche come lo stampaggio a iniezione di polimeri o la sinterizzazione a caldo di materiali ceramici o metalli duri. Al giorno d'oggi le tecniche di stampa 3D sono numerose e ognuna presenta diverse varianti. Le principali tipologie sono riportate in *Figura 1.1* [1]. Il lavoro di questa tesi è concentrato sulla *Vat Polymerization*, per cui verrà approfondita solamente tale tecnologia.

Come la maggior parte delle tecniche di stampa 3D, anche per la *Vat Polymerization* il processo inizia con un file CAD, che rappresenta in tre dimensioni l'oggetto che si desidera ottenere, questo deve essere convertito in un formato leggibile dal software di slicing (come .STL o .STEP), che lo convertirà in un formato interpretabile dalla macchina (un *G-CODE*, ovvero *Geometric-Code*). In questo modo la stampante 3D è in grado di ricreare l'oggetto progettato con CAD in una sequenza di strati di materiale (*layer-by-layer*), tipicamente una resina, per la *Vat Polymerization*. In un generico *G-Code* sono incluse anche le informazioni relative allo spessore e al numero delle pareti, all'altezza dei layer, alla densità e pattern di riempimento, alla posizione e forma dei supporti, alle temperature del piatto di stampa, del nozzle, della camera e a molti altri parametri. Tuttavia, per le tecnologie di stampa 3D a resina, la densità di riempimento è solitamente impostata al 100%. Tale accorgimento è necessario per evitare che della resina

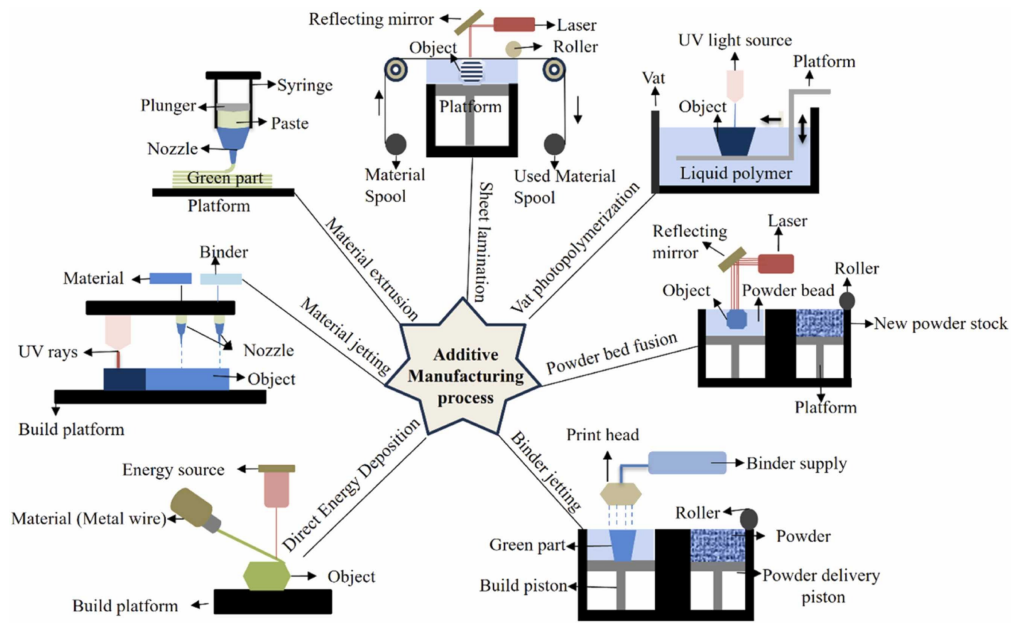


Figura 1.1: Principali tecnologie di stampa 3D

liquida non reticolata rimanga all'interno del pezzo. Qualora fosse necessaria una geometrica cava è indispensabile progettare degli opportuni canali di scolo per rimuovere la resina dalle cavità interne.

La *Vat Polymerization* fa uso di una resina fotoreticolabile, contenuta nel "Vat" e una sorgente di luce UV, in due possibili configurazioni: bottom-up e top-down, rappresentate in *Figura 1.2* [2].

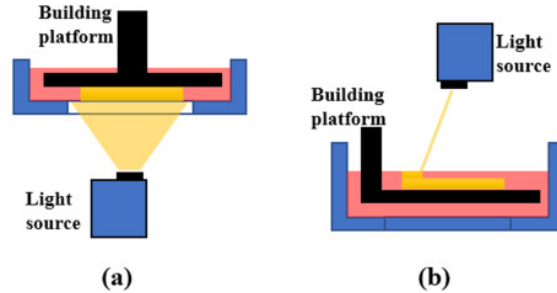


Figura 1.2: a) configurazione bottom-up. b) configurazione top-down

Esistono due principali tipologie di stampanti 3D *Vat Polymerization*, che differiscono principalmente per il tipo di sorgente UV [2][3]:

- *Stereolitografia (SLA)*: la fonte di luce UV è un laser, il cui raggio viene guidato nel piano x-y, seguendo il percorso dettato dal *G-Code* dell'oggetto che si sta stampando, punto per punto. La dimensione minima realizzabile è determinata dalla dimensione delle spot del laser
- *Digital Light Processing (DLP)*: sfrutta invece una fonte LED che viene focalizzata da un sistema di microspecchi di alluminio (chiamati *DMD, Digital Micromirror Device*) nei punti specifici dell'intero layer. In altre parole, a differenza della SLA, la DLP stampa un intero layer alla volta. Una variante più economica della DLP è la DPP (*Daylight Polymer Printing*), che sfrutta invece uno schermo LCD per controllare i punti in cui viene focalizzata la luce UV. Sebbene la DPP sia più economica della DLP, ha una minore precisione a causa della difficoltà nel riarrangiare completamente e precisamente tutti i cristalli liquidi in ogni istante di tempo, causando il cosiddetto "*light leakage*": alcuni punti del layer in cui la resina non dovrebbe reticolare, vengono invece irraggiati, anche solo parzialmente, e viceversa.

Nelle configurazioni di tipo bottom-up (*Figura 1.2*), la sorgente luminosa è posizionata al di sotto della vasca e proietta la luce UV verso l'alto attraversandone il fondo. Per questa ragione, la porzione inferiore del vat deve garantire requisiti rigorosi di elevata trasparenza ottica e minima rifrazione. Inoltre, l'impiego di materiali ad elevata inerzia chimica e a bassa energia libera superficiale è fondamentale per minimizzare le forze di adesione e favorire il distacco del polimero reticolato dal fondo della vasca durante la transizione tra i singoli strati. Per questo motivo, la porzione inferiore del *Vat* è costituita da una membrana polimerica flessibile e antiaderente, che può essere di due tipologie:

- FEP: *Fluorinated ethylene propylene*, un copolimero di esafluoro-propilene e tetrafluoro-etilene.
- ACF: *Advanced Composite Film*, un materiale costituito da uno strato di FEP e uno di PTFE.

1.1.2 Stampa da fonti rinnovabili

Negli ultimi anni, con un'attenzione sempre crescente verso la sostenibilità ambientale dei processi produttivi, la ricerca si è orientata verso l'uso di resine derivate da fonti naturali. I primi sistemi formulati per la stampa 3D *Vat Polymerization* furono di natura acrilica, ad esempio olio di soia acrilato [4] o basate su vanillina acrilata [5], selezionati per la minore viscosità e la più rapida cinetica di reazione a temperatura ambiente rispetto alle formulazioni epossidiche. Successivamente, al fine di processare monomeri epossidici fu inizialmente sviluppata una variante della SLA convenzionale, chiamata "*Hot Litography*", che permetteva il riscaldamento controllato della camera di stampa, riducendo così la viscosità e velocizzando la cinetica di reticolazione. Questa tecnica venne inizialmente testata con monomeri derivanti da fonti fossili[6], per poi essere estesa a monomeri di origine naturale come olio di lino e olio di soia, anche rinforzati con gusci di noce e fibre di canapa [7]. Infine, per ottenere polimeri epossidici stampabili tramite *Vat polymerization* a temperatura ambiente, la ricerca si focalizzò sull'impiego di miscele binarie di monomeri epossidici, sempre di origine naturale, con diversa viscosità. In particolare si è fatto uso di olio di palma epossidato come diluente reattivo, in miscela con olio di semi d'uva epossidato e olio di ricino epossidato [8].

1.2 Dynamic Covalent Networks (DCN)

Tradizionalmente i polimeri vengono suddivisi in due categorie principali in base alla loro risposta termica e all'architettura molecolare: i termoplastici e i termoindurenti. I primi sono caratterizzati da macromolecole lineari o ramificate, unite da deboli interazioni secondarie. I polimeri termoplastici possono essere fusi o dissolti in opportuni solventi, riformati ed eventualmente riciclati più volte. I termoindurenti, invece, derivano da un processo di reticolazione irreversibile che porta alla formazione di un reticolo continuo e da un peso molecolare virtualmente infinito, rendendo il polimero insolubile e infusibile. I *Dynamic Covalent Networks* (DCN), noti anche come *Covalent Adaptable Networks* (CAN), sono una classe di materiali polimerici di recente scoperta con caratteristiche intermedie tra i polimeri termoplastici e i polimeri termoindurenti. I DCN possiedono dei legami covalenti dinamici: alla temperatura di esercizio il reticolo rimane stabile ma è in grado di riorganizzarsi in risposta a stimoli esterni come il calore o la luce. I DCN possiedono dunque proprietà autoriparanti, possono essere rimodellati e riciclati, separando e recuperando eventuali rinforzanti, come fibre o particelle.

I DCN vengono classificati in due categorie, in base al meccanismo di scambio dei legami molecolari: i DCN dissociativi e i DCN associativi.

- DCN dissociativi: il riarrangiamento dei legami prevede una sequenza temporale distinta tra la scissione di un determinato legame e la successiva riformazione in una posizione differente del network (*Figura 1.3*). In questo lasso di tempo, quindi, la densità di reticolazione diminuisce, permettendo al polimero di fluire senza che si abbia completa depolimerizzazione del reticolo. La reazione più comune per questo meccanismo è la reazione di Diels-Alder, mostrata in *Figura 1.4*. Tipicamente, aumentando la temperatura si sposta l'equilibrio verso un polimero a bassa densità di reticolazione e quindi a bassa viscosità, permettendone il riprocessamento (ad esempio per riparazioni, riciclo).

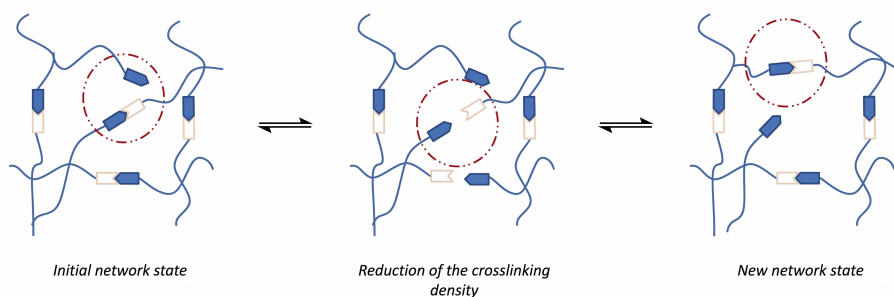


Figura 1.3: Rappresentazione schematica di un DCN dissociativo.

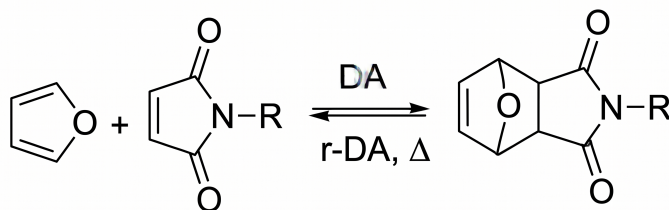


Figura 1.4: Reazione Diels-Alder.

- DCN associativi: si ha uno scambio di legami covalenti senza una diminuzione di densità di reticolazione. Questo scambio di legami può avvenire attraverso un meccanismo *stepwise*, in cui si forma un intermedio di reazione con un tempo di vita molto breve in cui avviene una reazione di addizione immediatamente seguita da una di eliminazione, oppure con un meccanismo *concerted* in cui lo scambio di legami passa attraverso uno stato di transizione altamente instabile (Figura 1.5) [9].

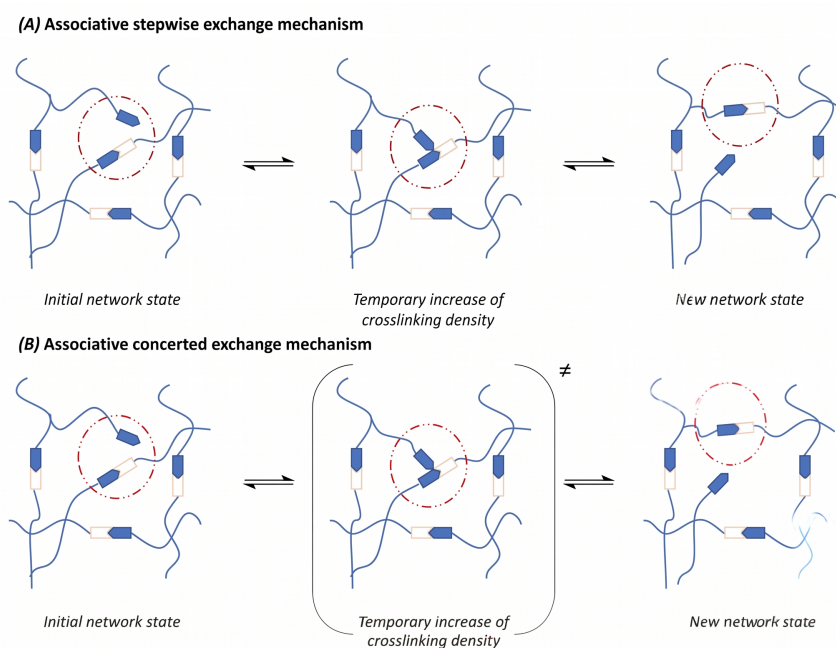


Figura 1.5: Rappresentazione schematica di un DCN associativo a) *stepwise* o b) *concerted*.

Furono Leibler *et al.*, che nei primi studi su DCN associativi, attribuirono a questi polimeri il nome di "vetrimeri" [10], proprio perché presentano una relazione viscosità-temperatura comparabile a quella della silice vetrosa. Più recentemente

si notò che anche alcuni DCN dissociativi possono presentare caratteristiche di viscosità difficilmente distinguibili da quelle dei "vetrimeri", e venne loro attribuito il nome di polimeri "*vitrimers-like*" [11].

Nei polimeri termoplastici, all'aumentare della temperatura, si ha un passaggio da solido rigido alla regione gommosa nell'intorno del valore di T_g (temperatura di transizione vetrosa). Nei polimeri con proprietà vitrimeriche si individua un altro valore significativo di temperatura: la T_v , cioè la temperatura di congelamento topologico, a cui il polimero passa da un comportamento di solido viscoelastico a un comportamento di liquido viscoelastico, cioè al di sotto della quale le reazioni di scambio dei legami covalenti sono relativamente lente, mentre al di sopra sono relativamente veloci. Il valore di T_v è per convenzione il valore a cui la viscosità raggiunge i $10^{12} Pa \cdot s$. A prescindere dai valori di T_g e T_v , le reazioni di scambio dei legami covalenti avvengono al di sopra di T_g . Sono tuttavia possibili due casi, rappresentati schematicamente in *Figura 1.6* :

- $T_g < T_v$: il polimero si comporta come un solido viscoelastico da T_g fino a T_v , dopodiché assume il comportamento di un liquido viscoelastico, con una variazione di viscosità che segue una legge di tipo Arrhenius
- $T_g > T_v$: appena superata la T_g , gli scambi di legami covalenti sono già relativamente veloci, per cui si ha un drastico calo di viscosità entro un breve intervallo di temperatura, secondo una legge di tipo William-Landel-Ferry, per poi assumere un comportamento di tipo Arrhenius;

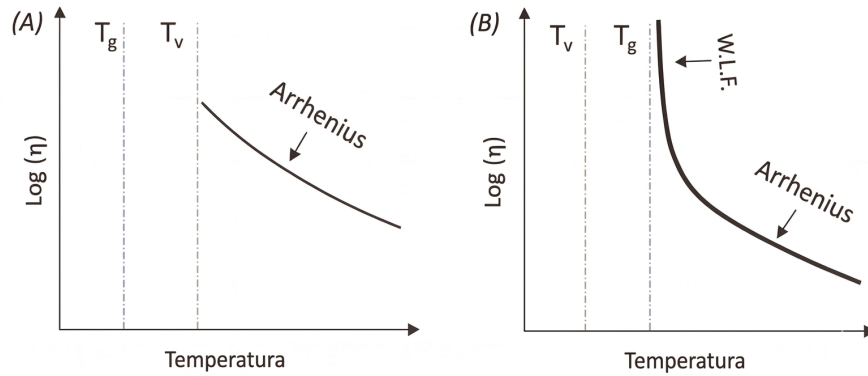


Figura 1.6: Rappresentazione schematica dell'andamento di $\eta(T)$ nel caso in cui a) $T_g < T_v$ o B) $T_g > T_v$.

Per quanto riguarda gli scambi dei legami covalenti citati precedentemente, questi possono seguire diversi meccanismi, a seconda dei gruppi funzionali presenti e della presenza o meno di catalizzatori di reazione. Alcuni dei meccanismi più noti sono: transesterificazione, transcarbamoilazione, transtiocarbamoilazione,

scambio immina-ammina, transaminazione diuretani e altri ancora. Tra queste, il meccanismo di transesterificazione, tipico dei DCN associativi *stepwise*, è il meccanismo più studiato soprattutto grazie all'ampia varietà di monomeri che presentano gruppi funzionali ossidrili, epossidici o esteri (*Figura 1.7*), adatti a seguire questo tipo di meccanismo [9][12]. È inoltre il meccanismo che verrà sfruttato per questo lavoro di tesi.

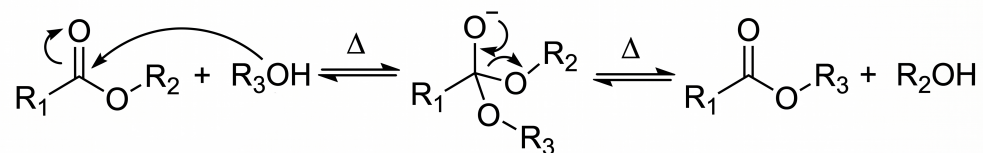


Figura 1.7: Rappresentazione schematica del meccanismo di transesterificazione.

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Reagenti

- Olio di ricino epossidato (ECO) (*Figura 2.1*), acquistato da *Specific Polymer (Castries, Francia)*. A temperatura ambiente si presenta come un liquido trasparente viscoso.

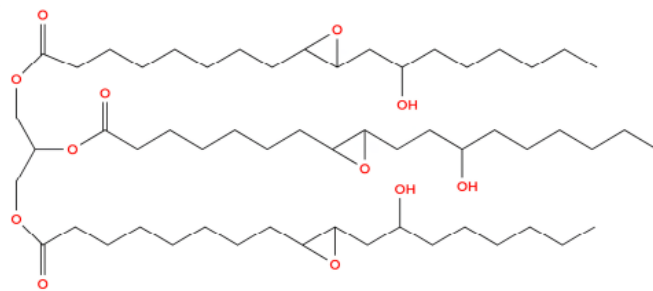


Figura 2.1: Struttura molecolare dell'olio di ricino epossidato

- Olio di soia epossidato (ESO) (*Figura 2.2*), acquistato da *HOBUM Oleochemicals (Amburgo, Germania)*. A temperatura ambiente si presenta come un olio trasparente incolore.

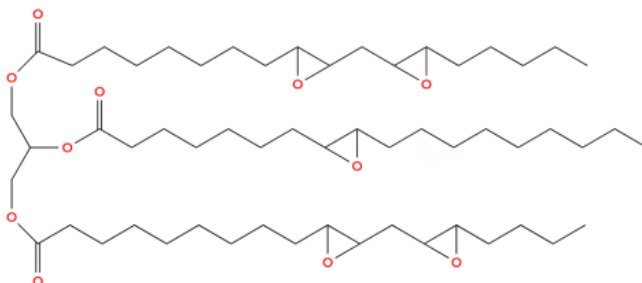


Figura 2.2: Struttura molecolare dell'olio di soia epossidato

- (4-methylphenyl)[4-(propan-2-yl)phenyl]iodanium tetrakis (2,3,4,5,6-pentafluorophenyl) borate (Rhodorsil 2074, fotoiniziatore) (*Figura 2.3*), sintetizzato da *Rhodia*. Ha l'aspetto di una polvere bianca

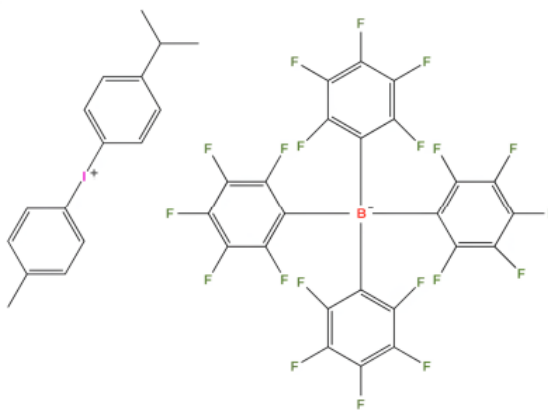


Figura 2.3: Struttura molecolare del Rhodorsil 2074

- isopropil-9H-tioxanten-9-one (ITX, fotosensibilizzatore) (*Figura 2.4*), miscela di isomeri 2 e 4, acquistato da *Sigma Aldrich (Milano, Italia)*. Si presenta come una polvere giallastra

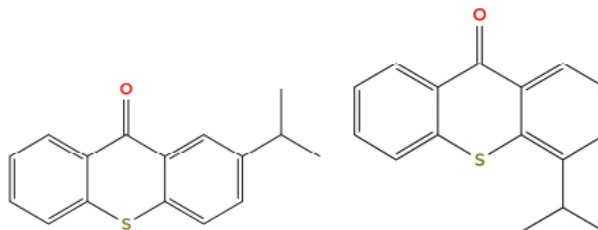


Figura 2.4: Struttura molecolare dell'ITX

- Dibutil-fosfato (*Figura 2.5*), catalizzatore di transesterificazione, acquistato da *Sigma Aldrich (Milano, Italia)*. Si presenta come un liquido incolore trasparente poco viscoso.

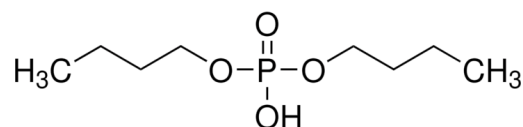


Figura 2.5: Struttura molecolare del dibutil fosfato

- nanocristalli di cellulosa (CNC) (*Figura 2.6*), acquistati da *CelluForce (Quebec, Canada)*, utilizzato come rinforzante derivato da fonti naturali. Si presenta come una polvere bianca

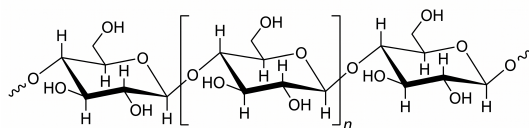


Figura 2.6: Struttura molecolare della cellulosa

2.2 Preparazione delle formulazioni

Sono state preparate 4 formulazioni, variando le percentuali in peso relative di ECO e ESO, aggiungendo a tutte una quantità di 1phr di ITX, 2phr di Rhodorsil 2074 e 2phr di Dibutil-fosfato. Le composizioni delle formulazioni sono riportate in *Tabella 2.1*.

Tabella 2.1: Composizione delle formulazioni

Nome	ECO [wt%]	ESO [wt%]	ITX [phr]	Rhodorsil 2074 [phr]	Dibutil-fosfato [phr]
ECO-ESO 100:0	100	0	1	2	2
ECO-ESO 85:15	85	15	1	2	2
ECO-ESO 70:30	70	30	1	2	2
ECO-ESO 50:50	50	50	1	2	2

Le formulazioni così preparate sono state dapprima mescolate manualmente con una spatola e successivamente immerse in un bagno di sonicazione per 20-30 minuti a 40 °C. Come verrà spiegato nel capitolo 3 *Risultati*, sono state inoltre preparate altre 2 formulazioni, con composizione analoga alla ECO-ESO 70:30, con l'aggiunta di 1 e 2 phr di CNC. Le composizioni delle formulazioni sono riportate in *Tabella 2.2*.

Tabella 2.2: Composizione delle formulazioni con rinforzante

Nome	ECO [wt%]	ESO [wt%]	ITX [phr]	Rhodorsil 2074 [phr]	Dibutil-fosfato [phr]	CNC [phr]
ECO-ESO 70:30	70	30	1	2	2	-
ECO-ESO 70:30 1phr CNC	70	30	1	2	2	1
ECO-ESO 70:30 2phr CNC	70	30	1	2	2	2

2.3 Analisi spettroscopica FTIR

L'analisi spettroscopica IR (*Fourier Transform - InfraRed*, tramite lo spettrometro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IRTM è stata eseguita per valutare la percentuale di conversione delle 6 formulazioni (*Tabella 2.1* e *Tabella 2.2*) in funzione dei tempi di irraggiamento con luce UV generata da una lampada UV *Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588TM*, tramite l'ausilio di una guida d'onda a fibra ottica (*Figura 2.7*).

Per analizzare le diverse formulazioni si è proceduto testando per ciascuna di esse 3 campioni. Ogni campione è stato sottoposto a una serie di irraggiamenti UV sequenziali utilizzando la lampada impostata al 7% della sua potenza massima, corrispondente a circa 40 mW/cm^2 , con tempi di esposizione pari a 0, 5, 10, 20, 30, 60, 120 e 180 secondi. Le acquisizioni spettroscopiche sono state effettuate nel range tra $400cm^{-1}$ e $4000cm^{-1}$ con una risoluzione di $4cm^{-1}$ e 16 scansioni per

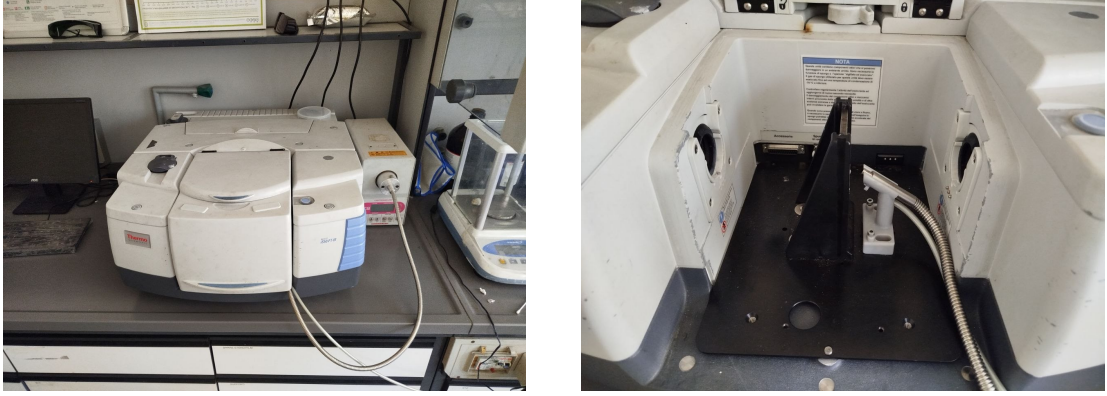


Figura 2.7: *Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IRTM* accoppiata con la lampada UV *Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588TM*

singola misura. Per garantire la coerenza dei dati, il background è stato aggiornato all'inizio di ogni serie relativa a una nuova formulazione (ovvero ogni 3 campioni), utilizzando una risoluzione di 4cm^{-1} e incrementando il numero di scansioni a 32 per minimizzare il rumore di fondo. Per valutare il grado di conversione si fa riferimento a due picchi, in particolare a quello dello stretching del gruppo C-O-C degli anelli epossidici, centrato a circa 840cm^{-1} , e quello dello stretching C-H, centrato a circa 2850cm^{-1} . Si assume che il picco relativo al C-H non vari durante l'irraggiamento UV (quindi durante la reticolazione) e si usa come riferimento, in particolare per svincolare la misura dallo spessore dello strato di resina depositato. Tramite il software *OMNIC v9.7* sono state misurate le aree integrate dei due picchi, per ogni formulazione e al variare dei tempi di irraggiamento. La percentuale di conversione si è poi calcolata tramite l'*Equazione 2.1* [13]

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

in cui

- C [%]: percentuale di conversione;
- A_{epox} : area integrata del picco relativo al gruppo epossidico;
- A_{rif} : area integrata del picco di riferimento

In *Figura 2.8* si riporta, a titolo di esempio, lo spettro della formulazione ECO-ESO 100:0, non ancora sottoposta a irraggiamento UV

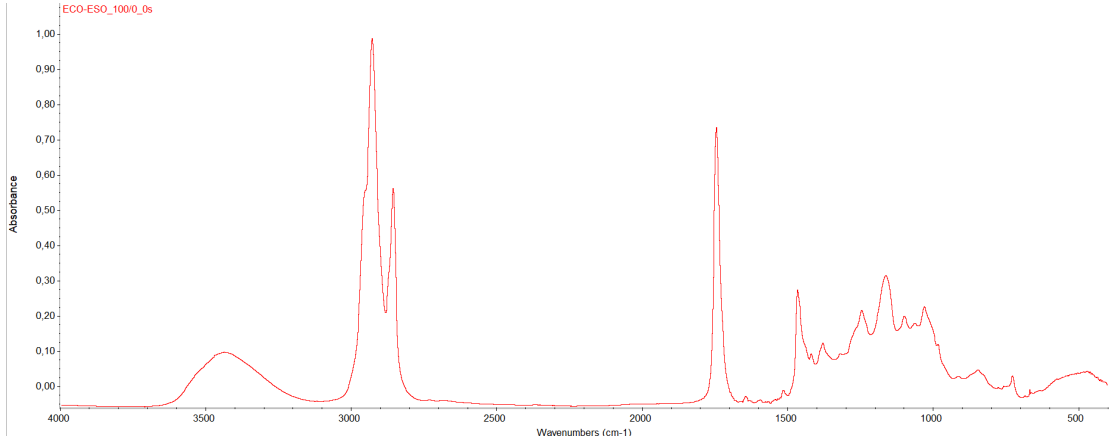


Figura 2.8: Spettro IR della formulazione ECO-ESO 100:0, non irraggiata

Dalle analisi spettroscopiche è stata inoltre calcolata la velocità di reticolazione per tutte le formulazioni, ai medesimi tempi di irraggiamento indicati precedentemente, secondo l'*Equazione 2.2* [13] e riportata in un grafico di velocità di polimerizzazione in funzione del tempo di irraggiamento

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

in cui

- $Rp [s^{-1}]$: velocità di polimerizzazione;
- χ_0 : frazione molare del monomero epossidico;
- ΔA : differenza tra le aree sottese dai epossidici ai due tempi considerati;
- A_0 : area del picco epossidico al tempo iniziale;
- $\Delta t [s]$: differenza tra i due tempi considerati

2.4 Analisi spettroscopica UV-Visibile

Per spiegare i risultati ottenuti dalle analisi FTIR (vedere *Capitolo 3*), in particolare sulle resine ECO-ESO 70:30, ECO-ESO 70:30_1phrCNC e ECO-ESO 70:30_2phrCNC è stata valutata l'assorbanza dei nanocristalli di cellulosa nel range del UV, con particolare attenzione alle lunghezze d'onda di $365nm$ (lunghezza d'onda di picco della lampada accoppiata alla FTIR, *Sezione 2.3*) e di $405nm$ (lunghezza d'onda della sorgente UV della stampante 3D, *Sezione 2.9*). Il grafico che si ricava dalla misura correla la riflettanza in funzione della lunghezza d'onda.

Per ottenere i corrispettivi valori di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda, si è fatto uso dell'Equazione 2.3:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (2.3)$$

in cui

- $F(R_{\infty})$: corrisponde all'assorbanza;
- R_{∞} : valori di riflettanza ottenuti dalla misura

L'analisi UV-Vis è stata eseguita tramite lo strumento *UV-2600 UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu)* (Figura 2.9) nel range di lunghezza d'onda tra 200nm e 700nm.



Figura 2.9: *UV-2600 UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu)*

2.5 Analisi dinamo-meccanica DMTA

Le misure dinamo-meccaniche, tramite lo strumento *Tritec 2000™* di *Triton Technology™* (Figura 2.10), sono state eseguite per valutare la temperatura di transizione vetrosa, ricavata come il valore di temperatura corrispondente al picco della curva $\tan(\delta)$ della resina reticolata. Sono stati preparati 3 campioni, per ciascuna delle 5 formulazioni (Tabella 2.1), in stampi rettangolari (circa $13 \times 7 \times 0.5 \text{ mm}^3$) in silicone e reticolati con una lampada UV *DYMAX ECE 5000™*, irraggiando con una potenza di 130 mW/cm^2 per 120 secondi. I campioni sono stati estratti dallo stampo e irraggiati dal lato opposto per altri 60 secondi, con la medesima potenza di 130 mW/cm^2 . Le misurazioni sono state eseguite in un range di temperatura da -40°C (con azoto liquido) a 80°C , con un carico uniassiale alla frequenza di 1 Hz. Per

il confronto tra le formulazioni indicate in *Tabella 2.2*, le misure sono state invece effettuate su campioni stampati in 3D (preparati secondo le modalità indicate nella *Sezione 2.9*). Per ciascuna formulazione sono stati analizzati 3 campioni distinti.

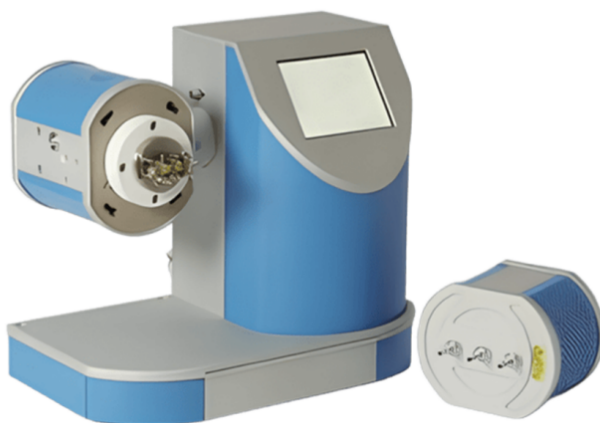


Figura 2.10: *Tritec 2000™* di *Triton Technology™*

2.6 FOTO-DSC

Per le analisi di calorimetria a scansione differenziale, è stato utilizzato lo strumento *Mettler Toledo DSC-1TM*, accoppiato ad una lampada UV *Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588TM* (Figura 2.11).



Figura 2.11: *Mettler Toledo DSC-1TM* accoppiata con lampada UV *Hamamatsu Lightningcure LC8-L9588TM*

Come per le misure FTIR (*Sezione 2.3*) e DMTA (*Sezione 2.5*), sono stati analizzati 3 campioni di resina per ciascuna delle 5 formulazioni non contenenti CNC (*Tabella 2.1*) in quantità compresa tra i 10 mg e i 15 mg per ciascun campione. La resina è stata inserita in un crogiolo aperto di alluminio da 40 μ L, utilizzando un crogiolo di alluminio aperto vuoto come riferimento. La misura è eseguita, dall'inizio alla fine, in flusso di azoto con una portata di 40 mL/min, a temperatura ambiente (circa 25 °C) ed è proceduta con i seguenti step:

1. 2 minuti senza irraggiamento UV;
2. 3 minuti con irraggiamento UV, potenza al 10 % (35mW/cm²);
3. 2 minuti senza irraggiamento UV;
4. 3 minuti con irraggiamento UV, potenza al 10 % (35mW/cm²)

Dall'elaborazione dei dati, eseguita tramite il software *Mettler Toledo STAR^eTM*, è stata ottenuta una curva del flusso di calore [W/g] in funzione del tempo di irraggiamento [s], dalla quale sono stati ricavati i seguenti dati:

- H [J/g]: calore latente della reazione di fotopolimerizzazione, ricavata come area integrale della curva;

- h_{peak} [W/g]: altezza del picco della curva;
- t_{peak} [s]: tempo per raggiungere la massima velocità di fotopolimerizzazione;

2.7 Analisi termogravimetrica TGA

Le analisi termogravimetriche, condotte con lo strumento *Mettler Toledo TGA/SDTA 851eTM* *Figura 2.12*, sono state eseguite per valutare la stabilità termica delle formulazioni ECO-ESO_70:30, ECO-ESO_70:30_1phrCNC e ECO-ESO_70:30_2phrCNC (*Tabella 2.2*). In particolare, l'obiettivo di tali misure è

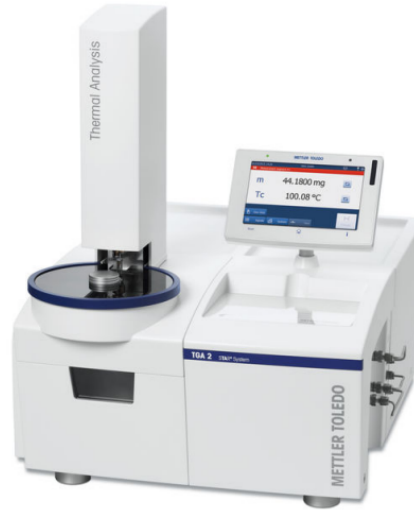


Figura 2.12: *Mettler Toledo TGA/SDTA 851eTM*

stato quello di determinare la temperatura di inizio degradazione per le formulazioni indicate, con lo scopo di identificare accuratamente l'intervallo di temperatura adatto allo svolgimento delle prove di rilassamento degli sforzi (*Sezione 2.8*), evitando così di incorrere in fenomeni termici degradativi durante la misura. Per l'analisi termogravimetrica sono stati utilizzati frammenti di circa 8mg, provenienti da campioni per DMTA (uno per ognuna delle 3 formulazioni), reticolati con la lampada UV *DYMAX ECE 5000TM*, preparati in maniera analoga a quanto riportato nella *Sezione 2.5*. La prova è stata svolta nel range di temperatura tra 35 e 600 °C, con una rampa di riscaldamento di 10 °C/min, in aria. Il parametro ritenuto indicativo è la $T_{5\%}$, ovvero la temperatura a cui il campione perde il 5% della propria massa.

2.8 Reologia e rilassamento degli sforzi

Le prove di reologia sono state eseguite per valutare la viscosità e il comportamento reologico delle resine e selezionare la più adatta alla stampa 3D (*Sezione 2.9*). Tramite il reometro *Anton Paar MCR 302eTM* (*Figura 2.13*) e il software *RheoCompassTM* v1.35 sono state misurate le curve di viscosità delle 7 formulazioni, utilizzando una configurazione del reometro a piatti piani paralleli, distanziati di $200\ \mu\text{m}$ a $25\ ^\circ\text{C}$, nel range di *shear rate* tra $0.1\ \text{s}^{-1}$ e $1000\ \text{s}^{-1}$. Con queste prove è stato identificato il range di viscosità e *shear rate* ritenuto idoneo per il processo di stampa 3D DLP, con valori compresi rispettivamente tra 0.2 e $10\ \text{Pa} \cdot \text{s}$ e tra 5 e $20\ \text{s}^{-1}$.



Figura 2.13: *Anton Paar MCR 302eTM*

Lo stesso strumento è anche stato utilizzato per valutare le proprietà di *Dynamic Covalent Network* delle formulazioni indicate in *Tabella 2.2*, attraverso prove di rilassamento degli sforzi. Per questa prova sono stati analizzati 4 campioni (per ciascuna delle 3 formulazioni), a 4 valori di temperatura differenti: $120\ ^\circ\text{C}$, $130\ ^\circ\text{C}$, $140\ ^\circ\text{C}$ e $150\ ^\circ\text{C}$, una forza normale iniziale di 15N e una deformazione costante dell'1%. I campioni sono stati preparati usando stampi cilindrici in silicone (circa $25 \times 1.6\ \text{mm}^3$) reticolati con una lampada UV *DYMAX ECE 5000TM*, per un tempo di 120 secondi per il primo lato e di 60 secondi sul lato opposto. Da queste prove si ottengono delle curve del modulo di rilassamento G in funzione del tempo t . Tali curve seguono, in linea teorica, il modello di Maxwell, riportato in *Equazione 2.4* [14].

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.4)$$

in cui

- G_0 : valore di modulo di rilassamento al tempo $t=0$;
- τ : valore di tempo a cui $G(t) = (1/e) * G_0$, ovvero circa il 37%

Dai valori di temperatura, dal tempo di rilassamento τ e dal rapporto $G(t)/G_0$ è possibile tracciare un diagramma di Arrhenius [15], espresso dall'equazione *Equazione 2.5*.

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + E_a \cdot \frac{1000}{R \cdot T} \quad (2.5)$$

in cui

- $\tau_0[s]$: fattore pre-esponenziale;
- $E_a[J/mol]$: energia di attivazione del meccanismo di rilassamento degli sforzi (trans-esterificazione, in questo caso)
- $R[J/mol * K]$: costante universale dei gas;
- $T[K]$: temperatura della misura

Di conseguenza, a un minore valore dell'energia di attivazione E_a corrisponde una minore barriera energetica per il sistema, il che favorisce una cinetica di reazione più rapida e agevola l'attivazione del meccanismo di trans-esterificazione.

2.9 Stampa 3D

Per lo svolgimento di questo lavoro di tesi è stata utilizzata una stampante 3D DLP *Phrozen Sonic Mighty 4K™* (luce UV a 405nm) e la *Curing Station* del *Wash & Cure Kit™* di *Phrozen™* (*Figura 2.14*).

La stampante è stata usata innanzitutto per il calcolo delle curve di Jacobs per tutte le formulazioni riportate in *Tabella 2.2* e *Tabella 2.1*, ad esclusione delle formulazione ECO-ESO 0:100, al fine di stabilire una correlazione tra il tempo di irraggiamento della radiazione UV e lo spessore dello strato polimerizzato risultante. La stampa è stata eseguita direttamente nel *Vat* della stampante, rimuovendo la piattaforma di stampa. Il modello 3D stampato, riportato in *Figura 2.15* consiste di 9 parallelepipedi a base quadrata di circa 5mm di lato ciascuno, ogni parallelepipedo è sottoposto a un tempo di irraggiamento progressivo, definito secondo multipli interi di un intervallo di 25 secondi.

Terminata la stampa, i 9 parallelepipedi sono stati rimossi e lavati con etanolo in bagno di sonicazione per 2 minuti a temperatura ambiente. Infine sono state prese



Figura 2.14: Stampante 3D *Phrozen Sonic Mighty 4K™* e *Curing Station* di *Phrozen™*

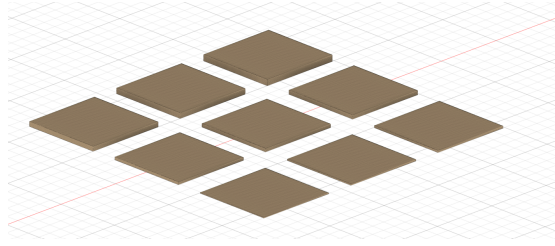


Figura 2.15: Modello 3D per il calcolo delle curve di Jacobs

3 misure di spessore per ciascun parallelepipedo con un micrometro. La profondità di reticolazione è correlata ad altri parametri, secondo l'Equazione 2.6 [16]:

$$C_d = D_p \ln \frac{E_{max}}{E_c} \quad (2.6)$$

in cui

- C_d [μm]: *cure depth*, profondità di reticolazione, misurata con un micrometro;
- D_p [μm]: profondità a cui l'intensità luminosa si riduce a $1/e$, rispetto al suo valore in superficie;
- E_c [mJ/cm^2]: energia critica della luce UV necessaria per avere gelazione della resina;

- E_{max} [mJ/cm^2]: dose luminosa massima, calcolabile tramite l'Equazione 2.7, in cui l'intensità della sorgente I [mW/cm^2] ha un valore misurato di $1.9 mW/cm^2$ e t il tempo impostato di 25 secondi

$$E_{max} = I * t \quad (2.7)$$

Oltre al calcolo delle curve di Jacobs, la stampante 3D è stata utilizzata per stampare i campioni per le analisi DMTA (*Sezione 2.5*) delle formulazioni ECO-ESO_70:30, ECO-ESO_70:30_1phrCNC e ECO-ESO_70:30_2phrCNC (*Tabella 2.2*). Il modello 3D per i campioni per le analisi DMTA è un parallelepipedo di dimensioni $22 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. I provini appena menzionati sono stati stampati impostando 120 secondi come tempo di irraggiamento, sia per i layer di base che per i layer normali, successivamente lavati con etanolo in bagno di sonicazione per 3 minuti, asciugati e post-reticolati (*Curing Station* di *Phrozen™*) per 10 minuti. Per valutare l'effettiva possibilità di ottenere delle geometrie complesse tramite la stampa 3D delle resine rinforzate con CNC, è stata stampata la struttura riportata in *Figura 2.16*, impostando 140 secondi per tutti i layer, la stampa completata è stata sottoposta a lavaggio con etanolo in bagno di sonicazione per 5 minuti, asciugata e post-reticolata per 15 minuti.

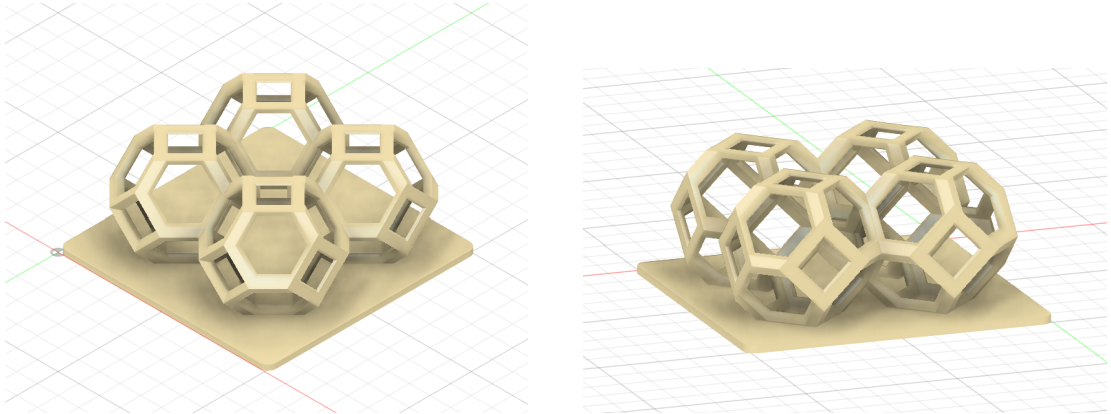


Figura 2.16: Modello 3D della struttura stampata

Infine, è stata stampata una stella marina, riportata in *Figura 2.17* per ciascuna delle 3 formulazioni ECO-ESO 70:30 (*Tabella 2.2*) allo scopo di valutare la qualità del riprocessamento termico (*Sezione 2.10*). Ogni stella marina è stata stampata impostando 140 secondi di irraggiamento per tutti i layer e, una volta terminata la stampa, lavata con etanolo in bagno di sonicazione per 3 minuti, asciugata e post-reticolata per 10 minuti.

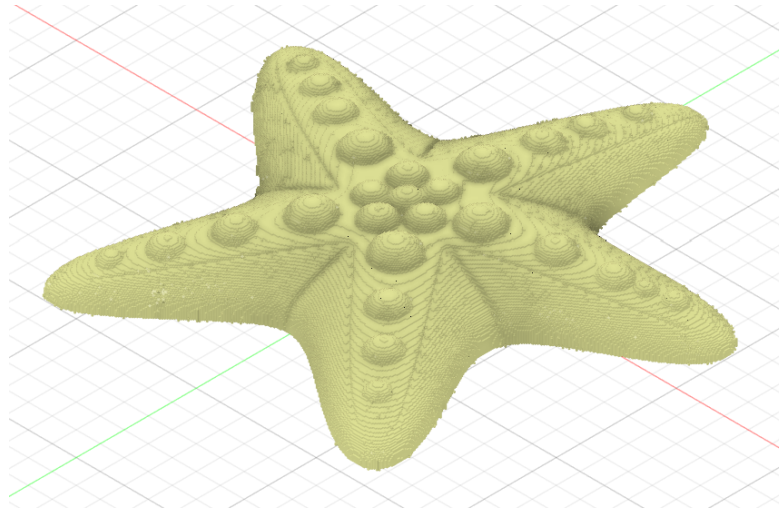


Figura 2.17: Modello 3D della stella marina

2.10 Riprocessamento termico

Allo scopo di valutare l'effettiva capacità di rilassamento degli sforzi delle diverse formulazioni, in particolare i sistemi ECO-ESO 70_30 tal quale e quelle contenenti CNC, sono state eseguite delle prove di riprocessamento termico. Per questo sono state effettuate due tipologie di riprocessamento termico: una prova usando uno stampo di silicone e una prova di *self-healing*. Per la prima è stato fatto uso di provini di trazione reticolati con la lampada UV. Tali campioni sono stati ridotti in piccoli pezzi utilizzando delle forbici e compattati il più possibile in uno stampo in silicone con geometria ad osso di cane (*Figura 2.18*). Sopra lo stampo è stata posizionata una piastra metallica e sopra la piastra un cilindro metallico di 10kg, per applicare una forza il più omogenea possibile sui frammenti e favorire il riprocessamento, come mostrato in *Figura 2.19*. Il tutto è stato infine posto in forno a 150 °C per 3 ore.

Per la seconda tipologia di prova sono state utilizzate invece le 3 stelle marine stampate e descritte nella *Sezione 2.9*, e mostrate in *Figura 2.17*. Ciascuna di esse è stata tagliata in due parti con una lametta metallica e le due parti poste a contatto e bloccate con dei pesi, come mostrato in *Figura 2.20*. Il tutto è stato poi posizionato in forno a 150 °C per 5 ore.

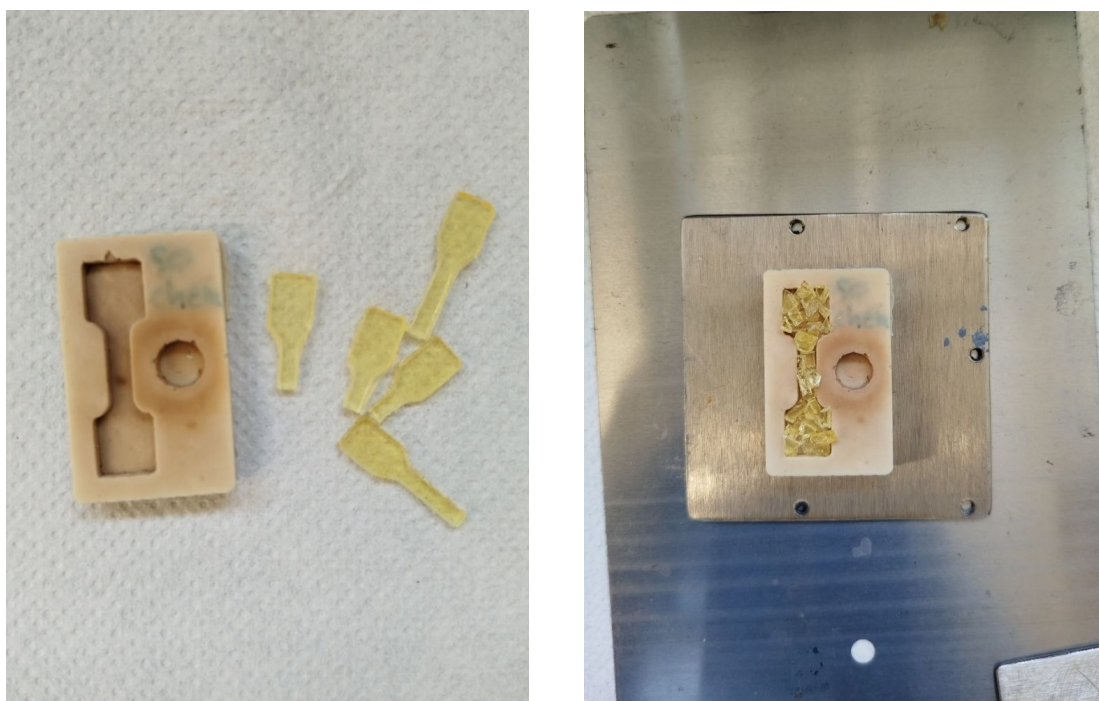


Figura 2.18: Frammenti e stampo per il riprocessamento termico



Figura 2.19: Sistema utilizzato per il riprocessamento in stampo di silicone

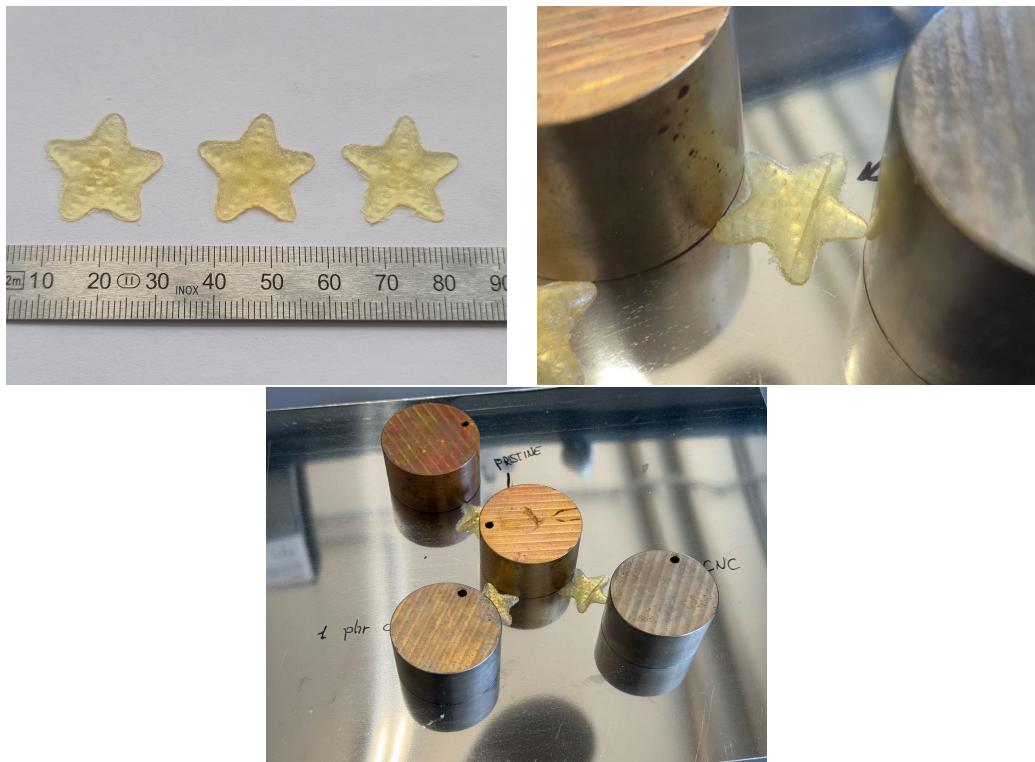


Figura 2.20: Riprocessamento termico per *self-healing*

Capitolo 3

Risultati e discussione

Il presente capitolo, dedicato alla trattazione e alla discussione dei risultati sperimentali, si articola in due sezioni distinte. La prima parte è incentrata sulla caratterizzazione delle formulazioni tal quali, ECO-ESO 100:0, ECO-ESO 85:15, ECO-ESO 70:30 ed ECO-ESO 50:50 (*Tabella 2.1*). La seconda sezione verte, invece, sulla valutazione dei sistemi rinforzati con cellulosa confrontati con la formulazione senza CNC, ECO-ESO 70:30_1phrCNC ed ECO-ESO 70:30_2phrCNC, confrontate con la formulazione ECO-ESO 70:30 (*Tabella 2.2*). Le metodologie analitiche impiegate per la caratterizzazione delle suddette resine sono state condotte secondo le procedure descritte dettagliatamente nel Capitolo 2 Materiali e metodi.

3.1 Studio delle formulazioni epossidiche tal quali

3.1.1 Analisi FT-IR

Dalle analisi FT-IR eseguite, si è calcolata la percentuale di conversione delle 4 formulazioni facendo uso dell'*Equazione 2.1* (presentata nel Capitolo 2, *Sezione 2.3*) e facendo riferimento alla diminuzione di intensità del picco relativo al legame C-O-C (in anello epossidico, centrato a 840cm^{-1}) e al picco relativo al legame C-H (centrato a 2850cm^{-1}), in funzione del tempo di irraggiamento UV. Per semplicità di lettura, si riportano di seguito le variazioni di intensità dei due picchi in funzione del tempo di irraggiamento, in *Figura 3.1* e *Figura 3.2*.

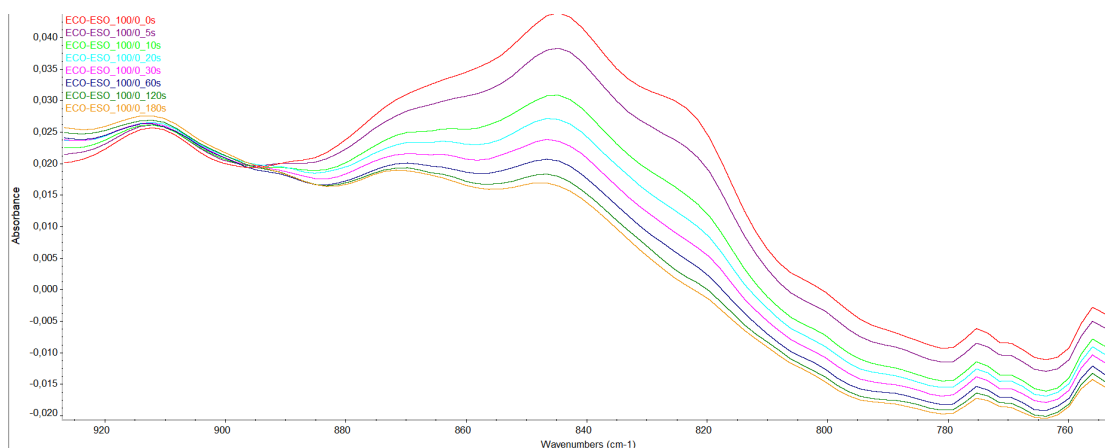


Figura 3.1: Picco C-O-C, 840cm^{-1}

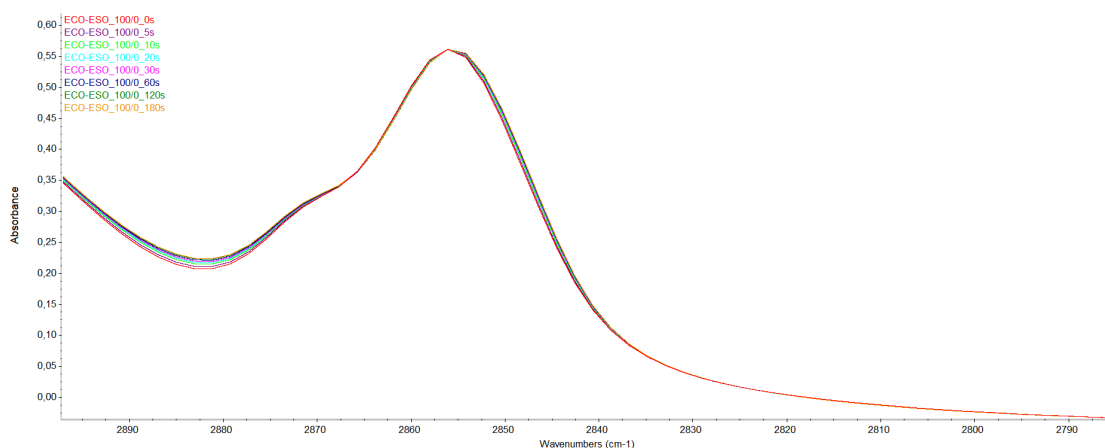


Figura 3.2: Picco C-H, 2850cm^{-1}

È stata inoltre calcolata la velocità di reticolazione in funzione del tempo di irraggiamento UV per le medesime formulazioni, secondo l'*Equazione 2.2* (Capitolo 2, *Sezione 2.3*). Gli andamenti di conversione e di velocità di reticolazione in funzione del tempo di irraggiamento UV sono mostrati in *Figura 3.3* e *Figura 3.4* e i rispettivi valori massimi sono riportati in *Tabella 3.1*.

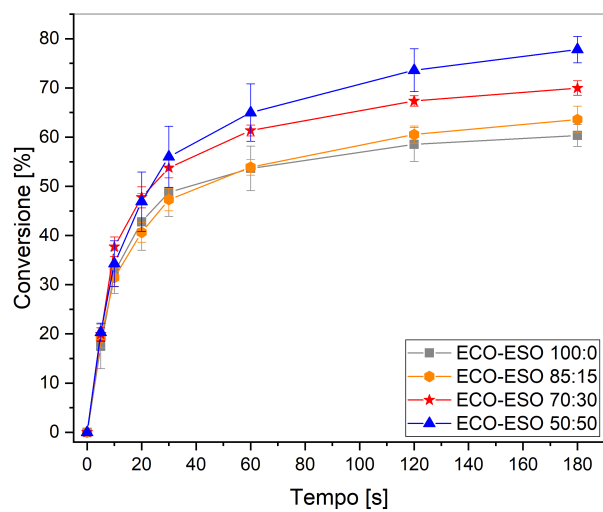


Figura 3.3: Percentuale di conversione in funzione del tempo di irraggiamento UV

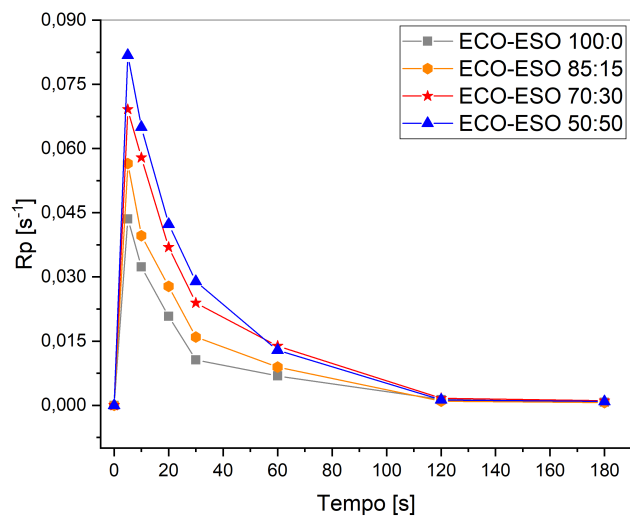


Figura 3.4: Velocità di reticolazione in funzione del tempo di irraggiamento UV

Tabella 3.1: Valori massimi di conversione e velocità di reticolazione

	Conversione massima [%]	Velocità massima di reticolazione [s^{-1}]
ECO-ESO 100:0	60.3 ± 2.2	0.04 ± 0.02
ECO-ESO 85:15	63.6 ± 2.7	0.06 ± 0.01
ECO-ESO 70:30	69.9 ± 1.5	0.07 ± 0.02
ECO-ESO 50:50	77.8 ± 2.7	0.081 ± 0.001

Si nota quindi che un aumento della percentuale in massa di ESO all'interno della formulazione determina un incremento dei valori di conversione e di velocità di polimerizzazione massimi. Per quanto riguarda l'andamento del grado di conversione, i profili relativi alle 4 formulazioni mantengono andamenti simili per i primi 30 secondi di irraggiamento per poi divergere per tempi di esposizione maggiori. Al contrario le velocità di reticolazione differiscono significativamente proprio nei primi 30 secondi, per poi convergere a tempi di irraggiamento maggiori, verso valori di velocità di reticolazione prossimi allo zero. In entrambi i casi il comportamento può essere spiegato tramite considerazioni di carattere reologico. Poiché l'ESO presenta una viscosità inferiore rispetto all'ECO, un incremento della sua quantità relativa induce una diminuzione della viscosità del sistema (*Sezione 3.1.3*). La conseguente maggiore mobilità molecolare favorisce la diffusione e l'interazione delle specie reattive con il fotoiniziatore (Rhodorsil 2074), ottimizzando l'efficienza di iniziazione e propagazione ed il conseguente incremento della conversione massima e della velocità massima di reticolazione. Di contro, l'avanzamento del grado di conversione è il fattore determinante nella riduzione progressiva della velocità di polimerizzazione; lo sviluppo del network tridimensionale determina un decremento della mobilità molecolare portando all'arresto completo del processo di *cross-linking*.

3.1.2 Foto-DSC

Dalle analisi di Foto-DSC eseguite, sono stati ricavati i dati relativi al flusso di calore rilasciato durante il processo di reticolazione delle formulazioni analizzate. Le misurazioni sono state effettuate secondo le metodologie presentate nel Capitolo 2, *Sezione 2.6*. Le curve di flusso di calore in funzione del tempo di irraggiamento sono riportate in *Figura 3.5* e i valori di picco di flusso di calore, tempo al picco ed entalpia totale di reazione delle formulazioni analizzate sono riportate in *Tabella 3.2*.

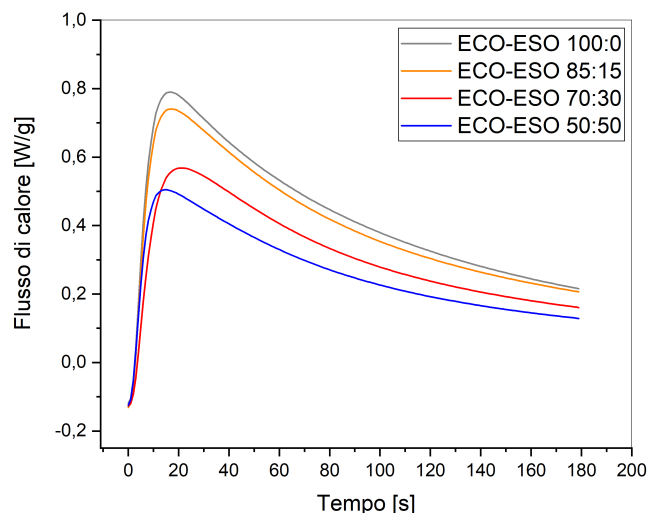


Figura 3.5: Flusso di calore in funzione del tempo di irraggiamento per le formulazioni analizzate

Tabella 3.2: Intensità del picco, tempo al picco e area integrale della curva delle formulazioni analizzate

	h_{picco} [W/g]	$T_{tempo_{picco}}$ [s]	Entalpia [J/g]
ECO-ESO 100:0	0.575 ± 0.025	16.5 ± 1.50	38.72 ± 2.33
ECO-ESO 85:15	0.527 ± 0.087	17.12 ± 0.82	35.62 ± 4.54
ECO-ESO 70:30	0.40 ± 0.06	21.3 ± 1.7	28.44 ± 2.56
ECO-ESO 50:50	0.376 ± 0.012	15.11 ± 1.41	25.05 ± 0.79

Dalla *Figura 3.5* e dalla *Tabella 3.2* si può notare che aumentando la percentuale di ESO all'interno della formulazione, il calore di reticolazione liberato diminuisce progressivamente. L'entalpia di reticolazione è proporzionale alla concentrazione di gruppi epossidici coinvolti e, poiché l'ESO possiede nella sua struttura molecolare un numero maggiore di tali gruppi rispetto all'ECO, l'energia liberata dalla formulazione ECO-ESO 50:50 dovrebbe essere maggiore rispetto agli altri sistemi. Tuttavia, la quantità di energia sviluppata durante la reticolazione risulta influenzata anche dalla profondità di penetrazione della radiazione UV durante la misura di Foto-DSC. All'aumentare della concentrazione di ESO, la profondità di penetrazione dei raggi UV nella resina diminuisce (*Sezione 3.1.4*). Di conseguenza, a parità di irraggiamento UV durante la misura, una porzione minore di campione

di resina verrà effettivamente reticolata e, dunque, l'entalpia risulta inferiore per le formulazioni contenenti maggiori concentrazioni di ESO

3.1.3 Reologia

Dalle prove reologiche eseguite secondo le modalità indicate nel Capitolo 2, *Sezione 2.8*, è stato possibile identificare la resina più adatta al successivo processo di stampa 3D, determinando il valore di viscosità e il comportamento reologico delle formulazioni analizzate (*Figura 3.6*).

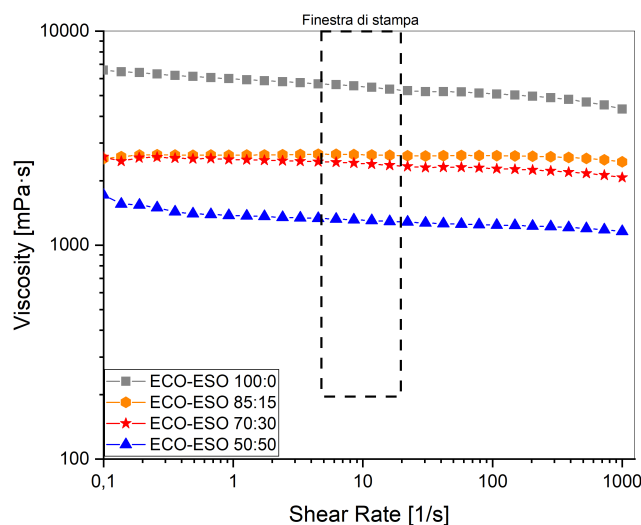


Figura 3.6: Curve di viscosità delle formulazioni analizzate

Le 3 formulazioni con composizione mista presentano un comportamento reologico di tipo newtoniano, laddove il solo ECO manifesta un carattere debolmente pseudo plastico, di *shear-thinning*. Tutti i sistemi analizzati presentano valori di viscosità ritenuti adatti alla stampa 3D DLP. Si osserva, inoltre, che l'aggiunta di ESO alla formulazione determina una riduzione di viscosità della resina. Nell'ESO, infatti, non sono presenti gruppi -OH come nell'ECO, per cui nelle formulazioni contenenti ESO le interazioni intermolecolari sono tanto più deboli quanto più ESO è presente

3.1.4 Curve di Jacobs

La determinazione delle curve di Jacobs relative alle formulazioni ECO-ESO 100:0, ECO-ESO 85:15, ECO-ESO 70:30 e ECO-ESO 50:50, è stata condotta secondo

la procedura sperimentale indicata nel Capitolo 2, *Sezione 2.9*. Dall'elaborazione dei dati, effettuata mediante le *Equazioni 2.6* e *2.7*, è stato possibile stimare il tempo di irraggiamento teorico necessario per ottenere un layer di $50\mu m$ (t_{50}). Dal grafico riportato in *Figura 3.7* e dai dati riportati in *Tabella 3.6*, si osserva che l'energia critica necessaria per fotoreticolare un layer di formulazione tende ad aumentare all'aumentare della quantità relativa di ESO, cioè è necessario una maggiore tempo di irraggiamento per ottenere un layer di un determinato spessore. Questo fenomeno può essere attribuito ad una maggiore interazione tra le molecole di ECO, grazie alla presenza dei legami a idrogeno [16].

Tabella 3.3: Energia critica, tempo critico e t_{50} delle formulazioni analizzate

	$\ln(E_c)$ [mJ/cm ²]	t_0 [s]	t_{50} [s]
ECO-ESO 100:0	3.82	15	23
ECO-ESO 85:15	4.23	23	33
ECO-ESO 70:30	4.39	27	39
ECO-ESO 50:50	4.50	30	42

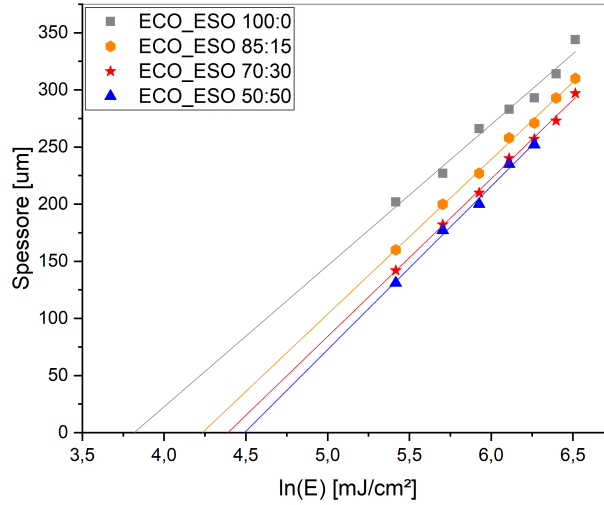


Figura 3.7: Curve di Jacobs delle formulazioni analizzate

3.1.5 Analisi dinamo-meccaniche

Dalle prove DMTA sono state ricavate le temperature di transizione vetrosa (T_g) delle 4 formulazioni, secondo le modalità indicate nella *Sezione 2.5*. Dal grafico riportato in *Figura 3.8* si nota una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa della formulazione reticolata, all'aumentare della quantità relativa di ESO. La motivazione è riconducibile alla presenza dei gruppi ossidrilici nell'ECO, che rafforzano le interazioni intermolecolari e determinano un maggior valore di T_g , riducendo la mobilità delle macrocatene [17]. Dai valori di T_g delle formulazioni (riportati in *Tabella 3.4*) e l'andamento del valore di $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura in *Figura 3.8*.

Tabella 3.4: Temperature di transizione vetrosa delle formulazioni analizzate

	T_g [°C]
ECO-ESO 100:0	20 ± 2
ECO-ESO 85:15	14 ± 2
ECO-ESO 70:30	11 ± 1
ECO-ESO 50:50	6 ± 1

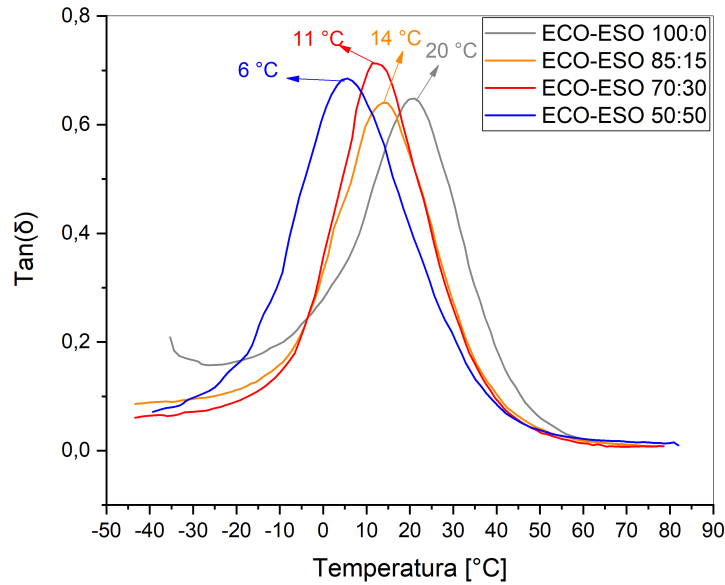


Figura 3.8: $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura, per le formulazioni analizzate

3.2 Studio delle formulazioni epossidiche caricate con CNC

A seguito delle diverse caratterizzazioni svolte sulle formulazioni ECO-ESO 100:0, ECO-ESO 85:15, ECO-ESO 70:30 ed ECO-ESO 50:50 (*Sezione 3.1*) è stato identificato il sistema contenente 70% in peso di ECO e il 30% di ESO come il più adatto ad essere ulteriormente addittivato con i nanocristalli di cellulosa (CNC). Sono quindi state preparate due ulteriori formulazioni ECO-ESO 70:30, contenenti 1phr e 2phr di CNC (*Tabella 2.2*). Su questi due sistemi sono state ripetute le analisi spettroscopiche FT-IR, prove reologiche, misure di stampabilità (curve di Jacobs) e analisi dinamo-meccaniche. Sono state eseguite, inoltre, prove di rilassamento degli sforzi e di trazione, oltre che prove di stampa di geometrie complesse e di riprocessamento termico.

3.2.1 Analisi FT-IR

Le misure spettroscopiche FT-IR per le formulazioni rinforzate sono state eseguite secondo le stesse metodologie (Capitolo 2, *Sezione 2.3*) utilizzate per i sistemi non rinforzati (Risultati esposti nella *Sezione 3.1.1*). In *Figura 3.9* si nota una drastica diminuzione della massima percentuale di conversione delle resine rinforzate rispetto a quella non contenente i CNC. Analogamente, la velocità di polimerizzazione si riduce drasticamente a causa dell'aggiunta dei nanocristalli di cellulosa, come si può osservare in *Figura 3.10*. I valori massimi del grado di conversione e della velocità di polimerizzazione sono riportati in *Tabella 3.5*.

Tabella 3.5: Valori massimi di conversione e velocità di reticolazione

	Conversione massima [%]	Velocità massima di reticolazione [s^{-1}]
ECO-ESO 70:30_pristine	69.9 ± 1.5	0.07 ± 0.02
ECO-ESO 70:30_1phrCNC	50.9 ± 4.7	0.008 ± 0.001
ECO-ESO 70:30_2phrCNC	50.1 ± 4.5	0.007 ± 0.003

L'effetto riscontrato a seguito dell'introduzione dei CNC può essere spiegato mediante l'azione di tre contributi: il primo di carattere reologico, il secondo di natura spettroscopica e il terzo riguardante l'adsorbimento di acqua. La dispersione dei CNC all'interno della formulazione incrementa la viscosità del sistema (*Sezione 3.2.2*), riducendo la mobilità molecolare delle specie reattive e peggiorando l'interazione tra l'ECO, L'ESO e il fotoiniziatore, inducendo una riduzione sia del grado di conversione massima che della massima velocità di fotopolimerizzazione. A questo contributo se ne aggiunge un altro, dato dall'assorbimento della luce UV a 365nm (lunghezza d'onda di picco della lampada UV accoppiata alla misura FT-IR) da parte dei CNC. La cellulosa esibisce infatti un'assorbanza non trascurabile a

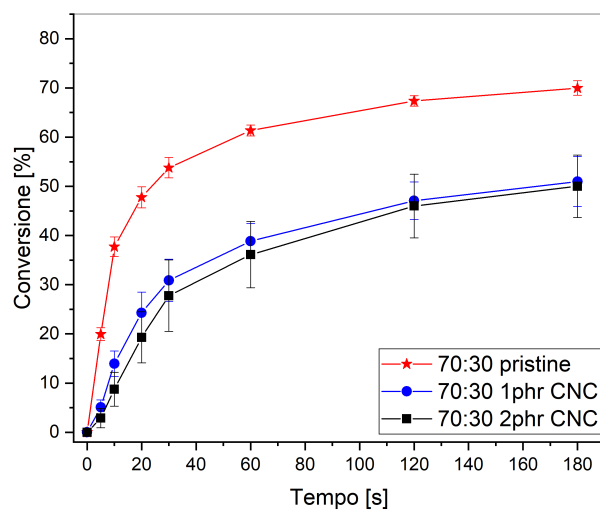


Figura 3.9: Percentuale di conversione in funzione del tempo di irraggiamento UV

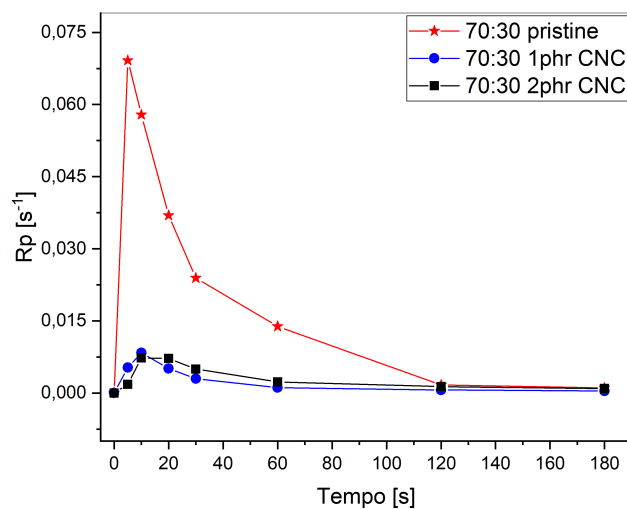


Figura 3.10: Velocità di reticolazione in funzione del tempo di irraggiamento UV

365nm (*Figura 3.11*) ed è, per questo, in competizione con il fotoiniziatore per l'assorbimento dei fotoni, riducendo quindi l'efficienza complessiva del processo di reticolazione. Infine è possibile che l'eventuale umidità adsorbita sulla superficie dei

CNC possa aver compromesso l'efficacia della reticolazione della resina[18]. Dalle misure effettuate non si riscontra una marcata differenza tra le due formulazioni contenenti CNC. Tale comportamento potrebbe essere dovuto alle criticità nella dispersione omogenea dei CNC nella formulazione e alla conseguente difficoltà di depositare una goccia di resina con CNC omogeneamente dispersi sul substrato di analisi FT-IR. Da questo derivano anche i maggiori valori di deviazione standard nei valori di conversione, riportati in *Tabella 3.5*.

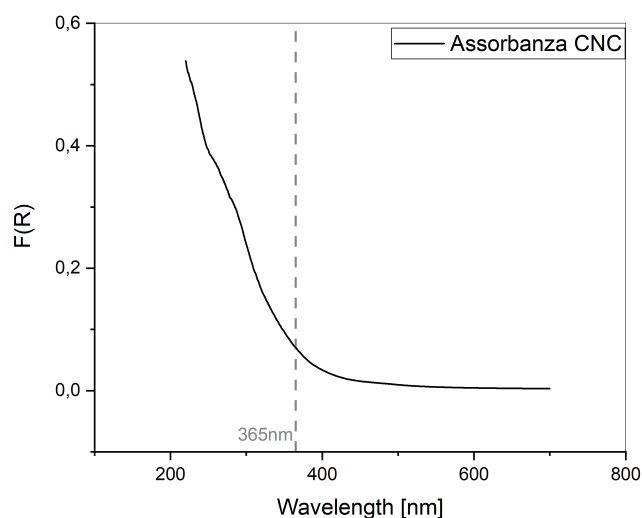


Figura 3.11: Spettro UV-visibile dei CNC

3.2.2 Reologia

Le prove reologiche effettuate, svolte con la medesima metodologia seguita per le formulazioni non contenenti CNC (risultati riportati nella *Sezione 3.1.3*), sono state necessarie per valutare la viscosità, il comportamento reologico e la stampabilità delle resine addittivate con i CNC. L'aggiunta dei CNC alla formulazione ECO-ESO 70:30 porta ad un incremento di viscosità proporzionale alla quantità dei CNC presenti, oltre che ad un debole cambiamento di comportamento, da prettamente newtoniano a pseudoplastico, di *shear-thinning*. L'incremento di viscosità è soprattutto dovuto alle interazioni relativamente forti che si creano tra i gruppi ossidrilici (-OH) della cellulosa con quelli dell'ESO. Nonostante l'incremento di viscosità e il diverso comportamento reologiche delle formulazioni rinforzate rispetto a quella non rinforzata, i due sistemi contenenti CNC rientrano nei range di viscosità e *shear rate* ritenuti adeguati per la stampa 3D DLP.

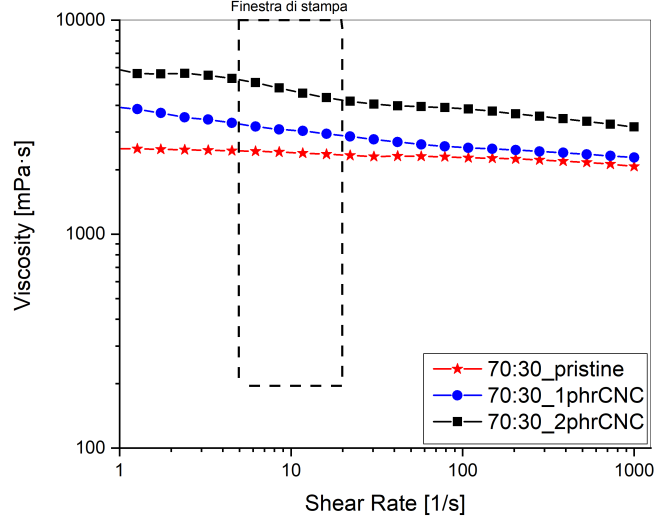


Figura 3.12: Viscosità delle formulazioni ECO-ESO 70:30, con range adatto alla stampa 3D

3.2.3 Curve di Jacobs

Per il calcolo delle curve di Jacobs delle formulazioni contenenti i CNC, si è seguita la procedura sperimentale indicata nel Capitolo 2, *Sezione 2.9*, analogamente a quanto fatto nella *Sezione 3.1.4*. In questo caso si nota che incrementando la concentrazione di CNC nella formulazione, l'energia critica per fotoreticolare un layer (o analogamente il tempo necessario a polimerizzare un layer di $50\mu m$) tende a diminuire e la profondità di reticolazione ad aumentare. Il motivo di questo fenomeno può essere spiegato attraverso il concetto di *forward scattering*, legato alla trasmissione della luce UV, attraverso i nanocristalli di cellulosa, verso porzioni di resina più lontane dalla sorgente luminosa [19].

Tabella 3.6: Energia critica, tempo critico e t_{50} delle formulazioni analizzate

	$\ln(E_c)$ [mJ/cm ²]	t_0 [s]	t_{50} [s]
ECO-ESO 70:30 pristine	4.39	27	39
ECO-ESO 70:30_1phrCNC	4.35	26	33
ECO-ESO 70:30_2phrCNC	4.15	21	25

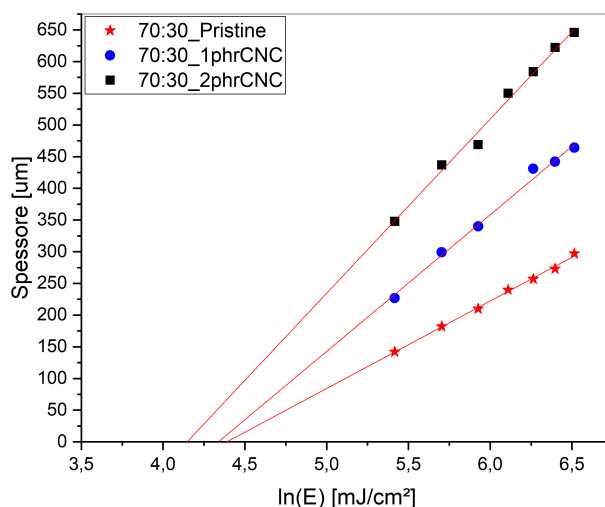


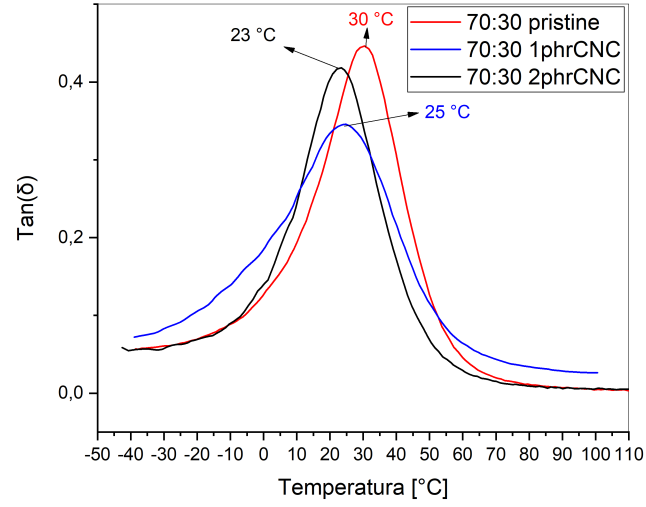
Figura 3.13: Curve di Jacobs delle formulazioni ECO-ESO 70:30

3.2.4 Analisi dinamo-meccaniche

Il confronto delle temperature di transizione vetrosa per le formulazioni ECO-ESO 70:30, tal quale e rinforzate, è stato effettuato su campioni stampati in 3D, come precedentemente indicato nella *Sezione 2.5*. Dai valori riportati in *Tabella 3.7* e dal grafico in *Figura 3.14* si osserva che l'inserimento dei CNC nella formulazione porta ad una riduzione della temperatura di transizione vetrosa. La causa più probabile, e già riscontrata attraverso l'analisi FTIR, è da ricercarsi nell'umidità adsorbita sulla superficie del CNC essendo in grado di interferire con la reticolazione cationica dei gruppi epossidici [18]. Si nota inoltre che la temperatura di transizione vetrosa della formulazione ECO-ESO 70:30 tal quale è maggiore rispetto al valore precedentemente riportato per la medesima composizione (*Tabella 3.4*). Tale discrepanza è riconducibile al metodo di preparazione dei campioni utilizzati (*Sezione 2.5*): il campione reticolato all'interno dello stampo in silicone conteneva, probabilmente, una porzione di resina non completamente polimerizzata, a causa della limitata profondità di penetrazione dei raggi UV rispetto allo spessore totale del campione. Al contrario, il campione stampato in 3D è sottoposto ad un'esposizione di $50\mu\text{m}$ alla volta, garantendo una reticolazione più omogenea e completa dell'intero provino.

Tabella 3.7: Temperature di transizione vetrosa dei campioni stampati in 3D

	T_g [°C]
ECO-ESO 70:30 pristine	30 ± 1
ECO-ESO 70:30_1phrCNC	25 ± 1
ECO-ESO 70:30_2phrCNC	23 ± 1

**Figura 3.14:** $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura per le 3 formulazioni ECO-ESO 70:30

3.2.5 Termogravimetria

La stabilità termica e la decomposizione delle 3 resine sono state valutate tramite analisi TGA, secondo la procedura indicata in *Sezione 2.7*. Le curve di TGA e DTG ottenute sono riportate in *Figura 3.15*, in *Tabella 3.8* viene indicata la $T_{5\%}$ per le 3 formulazioni testate.

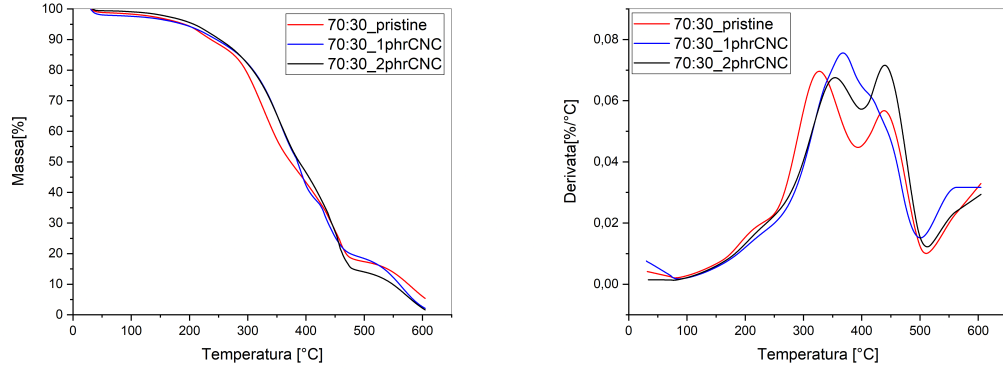


Figura 3.15: Curve di TGA (sinistra) e DTG (destra) per le formulazioni analizzate

Tabella 3.8: Temperature caratteristiche e residuo in percentuale per le formulazioni analizzate

	$T_{5\%} [^{\circ}C]$
ECO-ESO 70:30 pristine	190
ECO-ESO 70:30_1phrCNC	195
ECO-ESO 70:30_2phrCNC	210

A seguito delle misure di TGA è stato quindi selezionato l'intervallo di temperatura tra i 120 °C e i 150°C per le successive prove di rilassamento degli sforzi (*Sezione 3.2.6*), per evitare di incorrere in fenomeni di degradazione termica.

3.2.6 Rilassamento degli sforzi

Per verificare le proprietà vitrimeriche dei sistemi in esame sono state eseguite le prove di rilassamento degli sforzi, secondo le modalità indicate nella *Sezione 2.8*. Da tali analisi sono state ricavate le curve che correlano il rapporto tra il modulo di rilassamento G nel tempo ($G(t)$) e il modulo di rilassamento all'istante iniziale ($G(0)$) e il tempo (t), riportate per le tre formulazioni in *Figura 3.16, 3.17 e 3.18*.

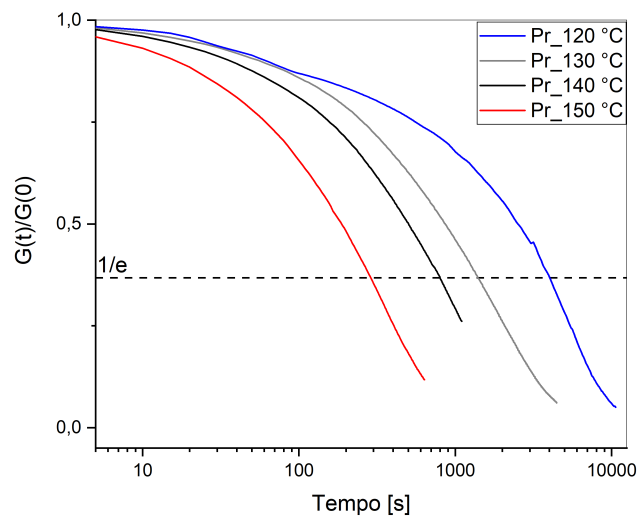


Figura 3.16: $G(t)/G(0)$ in funzione del tempo alle temperature indicate, per la formulazione ECO-ESO 70:30 tal quale

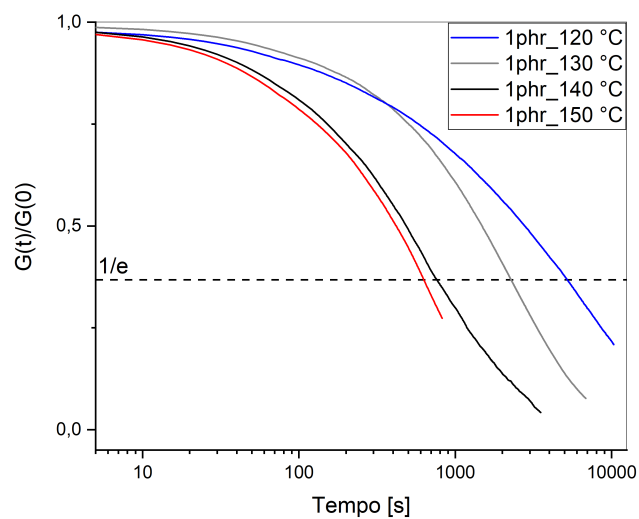


Figura 3.17: $G(t)/G(0)$ in funzione del tempo alle temperature indicate, per la formulazione ECO-ESO 70:30 con 1phr CNC

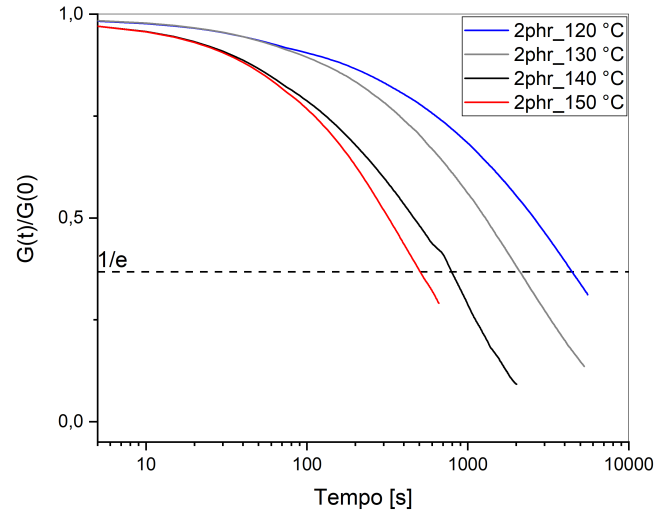


Figura 3.18: $G(t)/G(0)$ in funzione del tempo alle temperature indicate, per la formulazione ECO-ESO 70:30 con 2phr CNC

Dai valori di temperatura, dal tempo di rilassamento τ e dal rapporto $G(t)/G_0$ è stato possibile tracciare il diagramma di Arrhenius per le 3 formulazioni, riportato in *Figura 3.19*. Dalle pendenze delle curve, tramite l'*Equazione 3.1* è possibile ricavare l'energia necessaria all'attivazione del meccanismo di rilassamento degli sforzi che, nel caso in esame, avviene tramite reazioni di transesterificazione.

$$E_a = m \cdot R \cdot 1000 \quad (3.1)$$

in cui

- $E_a[J/mol]$: energia di attivazione.
- m : pendenza delle rette di interpolazione.
- $R[J/mol \cdot K]$: costante universale dei gas, $R = 8.314 J/mol \cdot K$.

L'aggiunta di CNC nella formulazione risulta alzare leggermente l'energia di attivazione (*Tabella 3.9*). In *Tabella 3.10* vengono inoltre riportati i tempi τ per le 3 formulazioni e alle diverse temperature (si ricorda che τ è il tempo necessario affinché il modulo $G(t)$ raggiunga il 37% del suo valore iniziale $G(0)$).

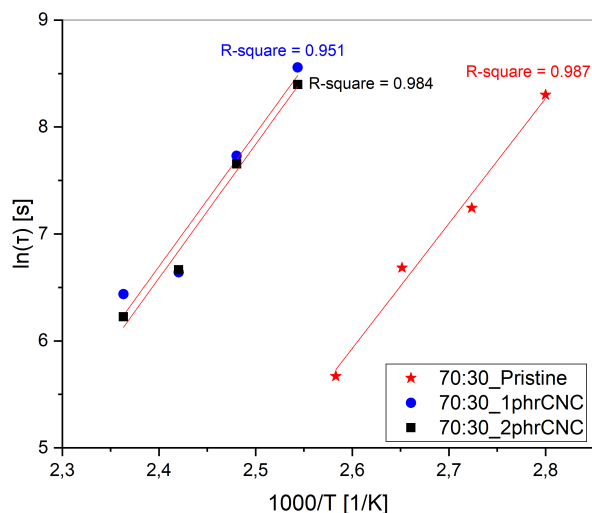


Figura 3.19: Diagramma di Arrhenius delle formulazioni analizzate

Tabella 3.9: Energie di attivazione del meccanismo di rilassamento degli sforzi, per le formulazioni analizzate

	$E_a [kJ/mol]$
ECO-ESO 70:30 pristine	97.2
ECO-ESO 70:30_1phrCNC	103.4
ECO-ESO 70:30_2phrCNC	103.9

Tabella 3.10: Tempi τ per le formulazioni, alle diverse temperature

	$\tau_{120^\circ C} [s]$	$\tau_{130^\circ C} [s]$	$\tau_{140^\circ C} [s]$	$\tau_{150^\circ C} [s]$
ECO-ESO 70:30 pristine	4031	1400	800	290
ECO-ESO 70:30_1phrCNC	5206	2275	765	625
ECO-ESO 70:30_2phrCNC	4436	2110	785	505

Per ciascuna formulazione, all'aumentare della temperatura si rileva una riduzione dei tempi caratteristici τ . Mentre, a parità di temperatura, l'introduzione dei CNC nelle due concentrazioni in esame non sembra aver influenzato la cinetica di transesterificazione. L'andamento di τ in funzione della concentrazione di CNC è in contrasto con le previsioni formulate in fase preliminare e con alcuni riscontri in letteratura, in quanto si era ipotizzato che la presenza dei gruppi ossidrilici sulla

superficie dei nanocristalli di cellulosa potesse promuovere le reazioni di transesterificazione [20][21]. L'effetto predominante potrebbe essere stato la riduzione della mobilità molecolare indotta dalla presenza dei CNC e un conseguente rallentamento dei fenomeni di rilassamento che, tuttavia, non spiega il motivo per cui la composizione contenente 2phr di CNC abbia tempi τ inferiori rispetto alla formulazione contenente 1phr di CNC. Si può ipotizzare che 1phr di CNC riduca la mobilità molecolare ma non sia presente in quantità sufficiente a favorire le reazioni di scambio grazie ai gruppi ossidrilici, mentre con 2phr questo si possa verificare, pur rallentando comunque il fenomeno rispetto alla formulazione senza CNC.

3.2.7 Stampe 3D

A seguito del calcolo delle curve di Jacobs (*Sezione 3.2.3*) per le formulazioni ECO-ESO 70:30 tal quale e rinforzate, sono stati stampati i modelli 3D riportati in *Figura 3.20*.

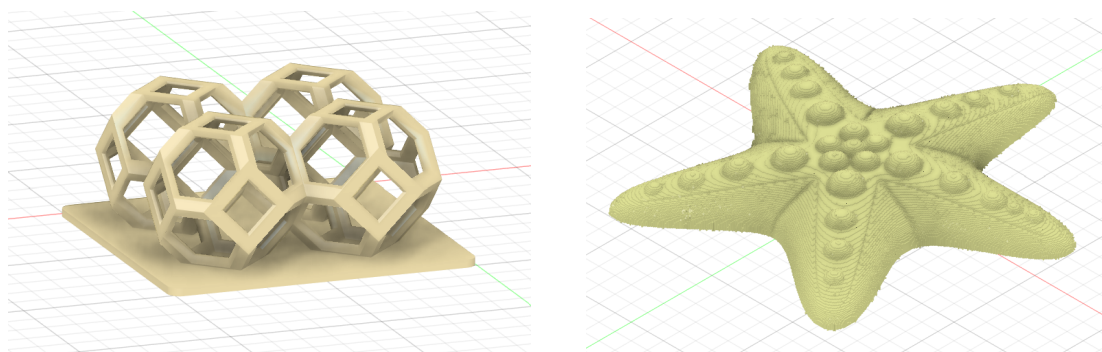


Figura 3.20: Modelli 3D delle strutture stampate

Nonostante i risultati emersi dalle curve di Jacobs (*Tabella 3.6*), i tempi di esposizione impostati per ciascun layer di $50\mu m$ sono drasticamente superiori, in particolare di 140 secondi per layer. Tale accortezza si è resa necessaria per ottenere un'adeguata adesione interlaminare tra i layer della stampa, ma ha avuto come conseguenza un peggioramento della risoluzione laterale. In *Figura 3.21* vengono riportate le 3 stelle marine stampate per il successivo riprocessamento termico, mentre in *Figura 3.22* il modello stampato per valutare la possibilità di stampare geometrie complesse, utilizzando la formulazione contenente 2phr di CNC.



Figura 3.21: Stelle marine stampate: no CNC, 1phr CNC e 2phr CNC, da sinistra verso destra

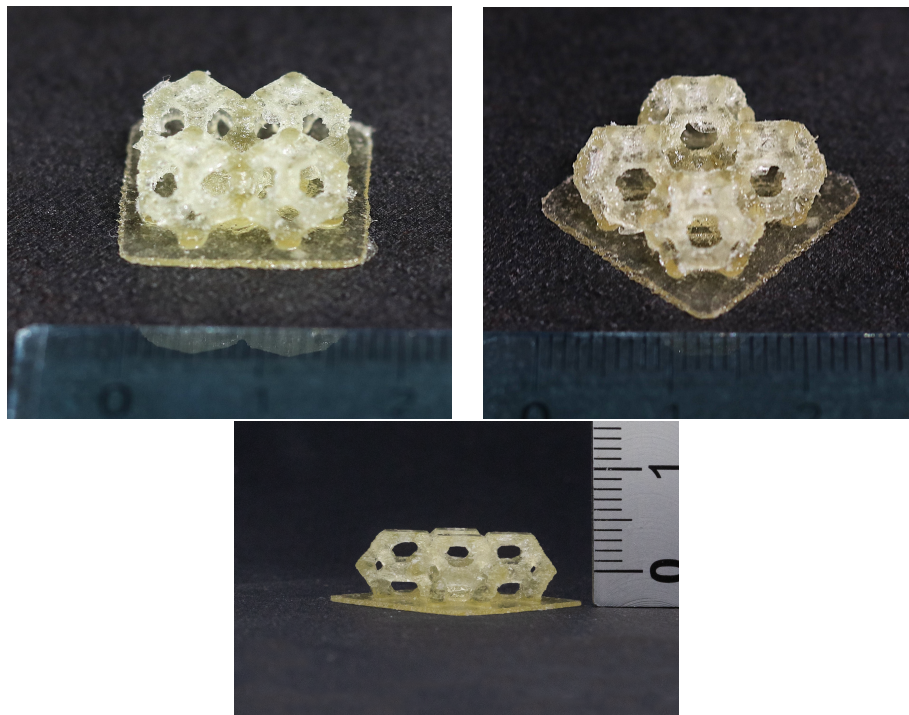


Figura 3.22: Modello stampato con geometria complessa

3.2.8 Riprocessamento termico

Il riprocessamento termico è stato svolto secondo la procedura indicata nella *Sezione 2.10*. È importante evidenziare che il tempo per cui i campioni sono stati tenuti in forno (3 o 5 ore) è significativamente superiore rispetto ai tempi di rilassamento misurati precedentemente (*Tabella 3.10*). Il motivo è che durante la prova di rilassamento degli sforzi non è presente alcuna interfaccia da riparare e il carico e la temperatura sono applicati in maniera omogenea, al contrario delle condizioni in cui è stata effettuata la presente prova. La prova di riprocessamento termico in stampo di silicone ha prodotto dei campioni coesi e capaci di sopportare il proprio peso, ma ancora visibilmente frammentati e sensibili alla rottura (*Figura 3.23, 3.24*), proprio per la difficoltà nell'applicare un carico meccanico e termico omogeneo sui frammenti all'interno dello stampo.

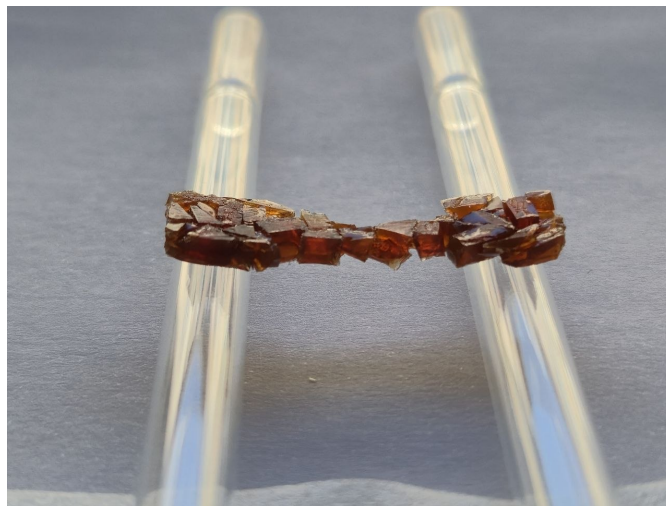


Figura 3.23: Campione riprocessato in stampo di silicone

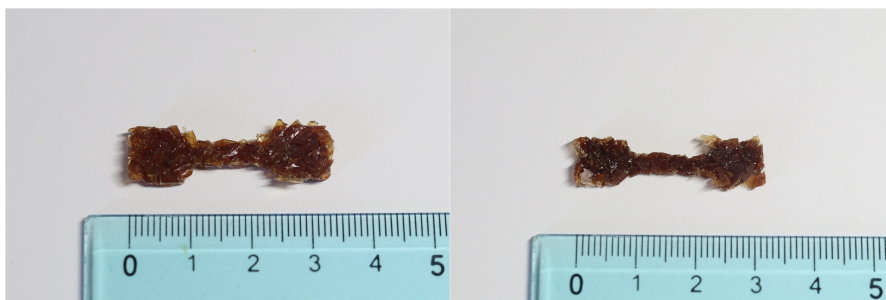


Figura 3.24: Campioni riprocessati in stampo di silicone

A seguito della prova di riprocessamento per *self-healing* si può notare che il taglio effettuato è stato in gran parte rimarginato, sebbene la saldatura delle interfacce non sia del tutto completa (*Figura 3.26*): probabilmente il carico sulle due porzioni di ciascuna stella non era applicato in maniera omogenea, precludendo un contatto sufficientemente uniforme.



Figura 3.25: Stelle marine prima del riprocessamento



Figura 3.26: Stelle marine riprocessate: no CNC, 1phr CNC e 2phr CNC, da sinistra verso destra

Capitolo 4

Conclusioni

La possibilità di impiegare oli vegetali epossidati, come l'olio di ricino epossidato (ECO) e l'olio di soia epossidato (ESO), per la formulazione di resine fotoreticolabili con proprietà di *Dynamic Covalent Network* era già stata dimostrata in letteratura [16]. Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato pertanto quello di spingersi oltre tale punto di partenza, indagando in maniera sistematica la stampa 3D DLP a temperatura ambiente di formulazioni DCN a base di oli vegetali epossidati, rinforzate con nanocariche bio-based, nello specifico nanocristalli di cellulosa (CNC). L'obiettivo non era quindi unicamente verificare la stampabilità del sistema di partenza, quanto piuttosto valutare in che misura l'introduzione del rinforzo ne modificasse le proprietà chimiche, termiche, reologiche e di riprocessabilità, senza comprometterne la processabilità tramite tecnologia DLP.

La prima fase del lavoro ha riguardato la caratterizzazione di quattro formulazioni a diverso rapporto ECO:ESO e con una percentuale di catalizzatore di transesterificazione nettamente inferiore rispetto a lavori su sistemi analoghi, allo scopo di individuare la composizione più idonea al processo di stampa. L'approccio metodologico adottato non si è limitato a una singola tecnica, ma ha previsto un confronto incrociato tra analisi cinetiche (FTIR, Foto-DSC), reologiche e termo-meccaniche (DMTA). Questo incrocio di dati si è rivelato necessario: se ci si fosse limitati, ad esempio, alla sola velocità di reticolazione, la scelta sarebbe naturalmente caduta sulla formulazione più ricca in ESO, che presenta cinetiche di polimerizzazione più rapide grazie alla minore viscosità e alla maggiore mobilità molecolare delle specie reattive. Tuttavia, le analisi DMTA hanno mostrato che proprio l'ESO, non possedendo gruppi ossidrilici in grado di instaurare legami a idrogeno, porta a una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa, mentre le curve di Jacobs hanno evidenziato la necessità di tempi di esposizione UV maggiori per ottenere uno spessore di layer adeguato. La formulazione ECO-ESO 70:30 è stata quindi selezionata perché rappresenta il miglior compromesso tra cinetica di reticolazione, viscosità compatibile con la stampa DLP e stabilità delle

proprietà termo-meccaniche del network reticolato.

La seconda fase ha riguardato l'introduzione dei CNC nella formulazione selezionata. Anche in questo caso il procedimento adottato, basato sul confronto tra la resina tal quale e le due varianti a 1 e 2 phr di CNC, ha permesso di isolare più contributi che agiscono in parallelo. Da un lato, i CNC determinano un incremento di viscosità e una riduzione della percentuale di conversione massima e della velocità di reticolazione, fenomeno attribuibile sia alla minore mobilità molecolare del sistema sia all'assorbimento competitivo della radiazione UV da parte della cellulosa. Dall'altro lato, le curve di Jacobs hanno mostrato una riduzione del tempo critico di reticolazione all'aumentare della concentrazione di CNC: un risultato che dimostra come l'effetto dei nanocristalli sulla cinetica di reticolazione non sia univoco, ma dipenda dal meccanismo fisico considerato (assorbimento competitivo nel caso della cinetica FTIR, forward scattering nel caso della profondità di penetrazione UV, a seconda della lunghezza d'onda della radiazione ultravioletta). Le analisi DMTA e TGA hanno mostrato rispettivamente una riduzione della Tg e un lieve miglioramento della stabilità termica con l'aggiunta dei CNC.

Le prove di rilassamento degli sforzi hanno infine permesso di verificare che il carattere vitrimerico, basato sul meccanismo di transesterificazione catalizzato dal dibutil-fosfato, viene preservato anche in presenza dei CNC, con un leggero incremento dell'energia di attivazione della reazione di scambio. È opportuno segnalare, tuttavia, che l'andamento dei tempi caratteristici di rilassamento al variare della concentrazione di CNC non è risultato monotono e non ha trovato una spiegazione univoca sulla base dei soli dati raccolti: questo aspetto rappresenta un punto critico del lavoro, perché segnala che il meccanismo di interazione tra i gruppi ossidrilici superficiali dei CNC e la rete vitrimerica meriterebbe un approfondimento sperimentale dedicato.

Le prove di stampa 3D e di riprocessamento termico hanno infine fornito una verifica pratica, e non solo teorica, delle proprietà individuate nelle fasi precedenti. La possibilità di stampare geometrie complesse anche con la formulazione rinforzata conferma la fattibilità tecnologica dell'approccio proposto, sebbene l'innalzamento dei tempi di esposizione necessari per garantire un'adeguata adesione interlaminare, rispetto a quanto previsto dalle sole curve di Jacobs. Allo stesso modo, le prove di riprocessamento, sia tramite stampo di silicone sia tramite *self-healing*, hanno dimostrato che il network conserva una capacità di riorganizzazione covalente coerente con il comportamento vitrimerico atteso, pur con risultati ancora parziali: i campioni riprocessati risultano coesi ma non completamente privi di discontinuità, un limite attribuito principalmente alla difficoltà di applicare un carico termo-meccanico omogeneo durante il processo, più che a una carenza intrinseca del materiale.

Nel complesso, il metodo di lavoro adottato, basato sulla caratterizzazione

incrociata tra cinetica di reticolazione, comportamento reologico, proprietà termomeccaniche e prove di riprocessabilità, si è rivelato adeguato a rispondere alla domanda posta in apertura della tesi: è possibile formulare, a partire da oli vegetali epossidati, un sistema fotoreticolabile stampabile a temperatura ambiente con tecnologia DLP, dotato di proprietà di Dynamic Covalent Network, e rinforzarlo con nanocristalli di cellulosa senza comprometterne la processabilità né il comportamento vitrimerico.

In questa prospettiva, gli sviluppi futuri più immediati riguardano l'approfondimento del ruolo dei CNC nel meccanismo di transesterificazione, eventualmente tramite una funzionalizzazione superficiale dei nanocristalli che ne migliori la dispersione e ne renda più prevedibile l'effetto sulla cinetica di scambio. Sarebbe inoltre utile effettuare caratterizzazioni meccaniche, ed estenderle ad un determinato numero di cicli di riprocessamento, per quantificare la perdita di prestazioni nel tempo e validare l'effettiva riciclabilità del sistema su scala quantitativa, più che qualitativa. Un ulteriore filone di ricerca potrebbe riguardare l'ottimizzazione dei parametri di stampa, in particolare il rapporto tra tempo di esposizione e adesione interlaminare, al fine di ridurre il divario osservato tra le previsioni teoriche delle curve di Jacobs e le condizioni di stampa effettivamente necessarie. Infine, una valutazione più estesa delle prestazioni meccaniche delle formulazioni rinforzate, unita a un'analisi del ciclo di vita del materiale, permetterebbe di collocare con maggiore precisione questo sistema bio-based nel più ampio contesto della stampa 3D sostenibile.

Bibliografia

- [1] Praveen Kumar, Rajeev Ray, Sumodh Kumar, Satvasheel Powar e Mrityunjay Doddamani. «A review on direct ink writing 3D printing: Materials, properties, and future advancements». In: *Progress in Engineering Science* 3.1 (2026). DOI: 10.1016/j.pes.2026.100241 (cit. a p. 3).
- [2] Wenzhen Yang, Meng Zhang, Shuai Peng, Rongyao Pan e Yu Liu. «1 - Introduction to vat polymerization 3D printing technologies». In: *Vat Photopolymerization Additive Manufacturing*. A cura di Xiaolong Wang. Additive Manufacturing Materials and Technologies. Elsevier, 2024, pp. 1–28. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15487-4.00010-8> (cit. a p. 5).
- [3] Sanket Goel e Sohan Dudal. *3D printed smart sensors and energy harvesting devices: Concepts, fabrication and applications*. 1^a ed. IOP Publishing, 2024 (cit. a p. 5).
- [4] Zengshe Liu, Daniel A. Knetzer, Jifu Wang, Fuxiang Chu, Chuanwei Lu e Paul D. Calvert. «3D printing acrylated epoxidized soybean oil reinforced with functionalized cellulose by UV curing». In: *Journal of Applied Polymer Science* 139.4 (2022). DOI: <https://doi.org/10.1002/app.51561>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.51561> (cit. a p. 6).
- [5] Alexander W. Bassett, Amy E. Honnig, Claire M. Breyta, Ian C. Dunn, John J. La Scala e Joseph F. III Stanzione. «Vanillin-Based Resin for Additive Manufacturing». In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8.14 (2020), pp. 5626–5635. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00159 (cit. a p. 6).
- [6] Lorenzo Pezzana, Raffael Wolff, Giuseppe Melilli, Nathanael Guigo, Nicolas Sbirrazzuoli, Jürgen Stampfl, Robert Liska e Marco Sangermano. «Hot-lithography 3D printing of biobased epoxy resins». In: *Polymer* 254 (2022), p. 125097. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125097> (cit. a p. 6).

-
- [7] Lorenzo Pezzana, Raffael Wolff, Jürgen Stampfl, Robert Liska e Marco Sangermano. «High temperature vat photopolymerization 3D printing of fully bio-based composites: Green vegetable oil epoxy matrix bio-derived filler powder». In: *Additive Manufacturing* 79 (2024), p. 103929. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103929> (cit. a p. 6).
- [8] Rafael Turra Alarcon, Matilde Porcarello, Alberto Cellai, Carla Cristina Schmitt e Marco Sangermano. «Advancing green additive manufacturing: Epoxidized vegetable oils for room-temperature photopolymerization 3D printing». In: *Polymer* 336 (2025), p. 128868. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128868> (cit. a p. 6).
- [9] Francesco Gamardella, Silvia De la Flor, Xavier Ramis e Àngels Serra. «Toward the recyclability of thermosetting polymers». In: *Polymer engineering* (2020), pp. 1–47 (cit. alle pp. 8, 10).
- [10] Damien Montarnal, Mathieu Capelot, François Tournilhac e Ludwik Leibler. «Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks». In: *Science* 334.6058 (2011), pp. 965–968. DOI: [10.1126/science.1212648](https://doi.org/10.1126/science.1212648) (cit. a p. 8).
- [11] Progyateg Chakma, Colleen N. Morley, Jessica L. Sparks e Dominik Konkolewicz. «Exploring How Vitramer-like Properties Can Be Achieved from Dissociative Exchange in Anilinium Salts». In: *Macromolecules* 53.4 (2020), pp. 1233–1244. DOI: [10.1021/acs.macromol.0c00120](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00120) (cit. a p. 9).
- [12] Sudheer Kumar, Sukhila Krishnan e K. Prabakaran. «Renewable Resource-Based Epoxy Vitramer Composites for Future Application: A Comprehensive Review». In: *ACS Sustainable Resource Management* 1.9 (2024), pp. 2086–2107. DOI: [10.1021/acssusresmgmt.4c00200](https://doi.org/10.1021/acssusresmgmt.4c00200) (cit. a p. 10).
- [13] Rafael Turra Alarcon, Matteo Bergoglio, Éder Tadeu Gomes Cavaleiro e Marco Sangermano. «Thiol-Ene Photopolymerization and 3D Printing of Non-Modified Castor Oil Containing Bio-Based Cellulosic Fillers». In: *Polymers* 17.5 (2025). ISSN: 2073-4360. DOI: [10.3390/polym17050587](https://doi.org/10.3390/polym17050587) (cit. alle pp. 15, 16).
- [14] Dimitri Berne, Sidonie Laviéville, Eric Leclerc, Sylvain Caillol, Vincent Ladmiral e Camille Bakkali-Hassani. «How to Characterize Covalent Adaptable Networks: A User Guide». In: *ACS Polymers Au* 5.3 (2025), pp. 214–240. DOI: [10.1021/acspolymersau.5c00004](https://doi.org/10.1021/acspolymersau.5c00004) (cit. a p. 21).
- [15] Xiuxiu Liu, Xinxin Yang, Siheng Wang, Shibo Wang, Zhiping Wang, Shiwei Liu, Xu Xu, He Liu e Zhanqian Song. «Fully Bio-Based Polyhydroxyurethanes with a Dynamic Network from a Terpene Derivative and Cyclic Carbonate Functional Soybean Oil». In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9.11 (2021), pp. 4175–4184. DOI: [10.1021/acssuschemeng.1c00033](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00033) (cit. a p. 22).

- [16] Matilde Porcarello, Ettore Greco, Alberto Cellai, Rafael Turra Alarcon, Elizabeth Rossegger e Marco Sangermano. «3D printing with biobased epoxidized formulations based on vegetable oils with dynamic polymer network properties». In: *Polymer Chemistry* 17.9 (2026), pp. 911–922. DOI: 10.1039/d5py01069a (cit. alle pp. 23, 35, 51).
- [17] Anna Khalyavina, Liane Häußler e Albena Lederer. «Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters». In: *Polymer* 53.5 (2012), pp. 1049–1053. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.01.020> (cit. a p. 36).
- [18] N. R. Nascimento, I. F. Pinheiro, G. F. Alves, L. H. I. Mei, J. C. Macedo Neto e A. R. Morales. «Role of cellulose nanocrystals in epoxy-based nanocomposites: mechanical properties, morphology and thermal behavior». In: *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 31.3 (2021), e2021034. DOI: 10.1590/0104-1428.20210057. URL: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210057> (cit. alle pp. 39, 41).
- [19] Jingyu Liang, Mathieu Francoeur, Christopher Bryant Williams e Bart Raeymaekers. «Curing Characteristics of a Photopolymer Resin with Dispersed Glass Microspheres in Vat Polymerization 3D Printing». In: *ACS Applied Polymer Materials* 5.11 (2023), pp. 9017–9026. DOI: 10.1021/acsapm.3c01479 (cit. a p. 40).
- [20] Alberto Cellai, R. Alarcon, Bernhard Sölle, E. Rossegger, V. Casalegno, Milena Salvo e M. Sangermano. «Biobased Epoxidized Castor Oil Covalent Adaptable Networks Adhesives Reinforced with Recycled Carbon Fibers.» In: *Macromolecular rapid communications* (2025), e00790. DOI: 10.1002/marc.202500790 (cit. a p. 47).
- [21] Jian-wu Sun, Mingrui Liang, Lu Yin, Geoffrey Rivers, Guangwei Hu, Qinmin Pan e Boxin Zhao. «Interfacial Compatibility of Core-Shell Cellulose Nanocrystals for Improving Dynamic Covalent Adaptable Networks’ Fracture Resistance in Nanohybrid Vitrimer Composites.» In: *ACS applied materials interfaces* (2023). DOI: 10.1021/acsami.3c05041 (cit. a p. 47).