

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea
in Ingegneria Biomedica**

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo e caratterizzazione di polimeri preceramici ottenuti
attraverso la stampa 3D per applicazioni biomedicali**



Relatori:

Prof.ssa Cristina Balagna

Francesca Gattucci

Candidato:

Enrico Pili

304004

Anno Accademico 2025-2026

Sommario

Lo sviluppo di nuovi materiali bioceramici rimane un tema di crescente interesse, per migliorare ulteriormente le loro proprietà, come biocompatibilità, stabilità chimica. Tuttavia, la produzione di questi materiali mediante tecniche convenzionali risulta spesso complessa e limitante, poiché richiede processi ad alta temperatura, costi elevati e presenta vincoli nella realizzazione di geometrie complesse. In questo contesto, i polimeri pre-ceramici hanno attirato notevole attenzione, in quanto consentono di superare alcune delle criticità associate ai processi tradizionali, offrendo al contempo la possibilità di ottenere componenti ceramici con architetture tridimensionali complesse. L'obiettivo di questo lavoro è stato lo sviluppo e l'ottimizzazione di formulazioni fotopolimerizzabili a base di un precursore polisilazanico per la produzione di strutture ceramiche mediante Additive Manufacturing, nello specifico attraverso la tecnologia Digital Light Processing (DLP). Sono state formulate miscele contenenti Durazane 1800 come precursore ceramico, un monomero fotoreticolabile e un fotoiniziatore. La prima parte del lavoro si è concentrata sulla valutazione della "cure depth" in funzione di tempi e potenze di esposizione della luce UV definiti. Queste prove hanno permesso di analizzare l'influenza del rapporto tra precursore polisilazanico e monomero, della concentrazione di fotoiniziatore e dei parametri di esposizione sulla profondità di polimerizzazione, sulla stabilità meccanica e sull'effettiva stampabilità delle formulazioni. Le due formulazioni più promettenti sono state successivamente impiegate per la realizzazione di campioni cilindrici e strutture giroidi mediante stampa 3D. I campioni stampati sono stati sottoposti a post-curing e ad analisi termiche, quali TGA e DSC, al fine di definire i cicli di trattamento termico più idonei per la conversione del materiale polimerico in ceramico. Sulla base dei risultati ottenuti, sono stati progettati e applicati due differenti trattamenti termici, distinti unicamente per la temperatura finale, pari rispettivamente a 1100 °C e 800 °C. I campioni trattati sono stati quindi caratterizzati mediante analisi chimico-fisiche e morfologiche, tra cui FTIR, XRD e CT-Scan. I risultati hanno evidenziato una buona stampabilità per entrambe le formulazioni selezionate e la conversione in un materiale ceramico amorfo a seguito dei trattamenti termici. Le analisi effettuate hanno confermato la rimozione della componente organica derivante dal monomero e dal precursore polisilazanico, mentre le osservazioni morfologiche hanno evidenziato la presenza di cricche, principalmente attribuibili allo shrinkage indotto durante la conversione termica. Questo lavoro dimostra la possibilità di produrre componenti ceramici a partire da precursori polisilazanici mediante tecniche di Additive Manufacturing, attraverso processi più semplici e temperature inferiori rispetto alle tecnologie convenzionali basate sull'utilizzo di polveri. Inoltre, la versatilità di questo approccio apre alla possibilità di introdurre filler funzionali, con l'obiettivo di migliorare la stabilità dimensionale dei componenti riducendo la formazione di cricche durante il trattamento termico e indurre funzionalità bioattive. Considerato il numero ancora limitato di studi simili presenti in letteratura, i risultati ottenuti rappresentano una base solida per futuri approfondimenti e per lo sviluppo di materiali ceramici avanzati ottenuti da precursori polimerici mediante stampa 3D.

Abstract

The research for new biomaterials has gained increasing interest due to their properties, like high biocompatibility, chemical stability and wear resistance. However, production through conventional manufacturing techniques is often complex and restrictive, as it requires high temperatures, elevated costs and presents limitations in the fabrication of geometrically complex structures. In this context, Polymer-Derived Ceramics (PDCs) have gained considerable attention, as they can overcome some of the drawbacks associated with traditional processes, while enabling the fabrication of ceramic components with complex 3D architectures.

The aim of this thesis work is the development and optimization of photopolymerizable formulations, based on a polysilazane precursor for the production of ceramic structures through Additive Manufacturing techniques, specifically by means of Digital Light Processing (DLP). Formulations were composed of Durazane 1800 as the ceramic precursor, a photocurable monomer and a photoinitiator. The first phase of this work was focused on the evaluation of “cure depth”, depending on defined UV exposure time and power. These tests allowed the investigation of the influence of the precursor and monomer ratio, photoinitiator concentration and exposure parameters on the polymerization depth, mechanical stability and printability of the formulations.

The two most promising formulations were used to produce cylindrical samples and gyroid structures by 3D printing. The printed specimens were subjected to post-curing and thermal analyses, such as TGA and DSC, to define optimal thermal treatment cycles for the polymer conversion into ceramic. Based on the obtained results, two different thermal treatments were designed and applied, differing only in their final temperature, namely 1100°C for the first one, 800°C for the second. Treated samples were characterized through physicochemical and morphological analyses, such as FTIR, XRD and CT-Scan.

Results demonstrated good printability for both the selected formulations and the conversion into an amorphous ceramic material after thermal treatment. Analyses have confirmed the removal of organic components derived from both the monomer and the precursor, while morphological observations have highlighted the presence of cracks, mainly attributed to shrinkage occurring during the thermal conversion process.

This work demonstrates the feasibility of producing ceramic components from polysilazane precursor through Additive Manufacturing techniques, using simpler processing routes and lower temperatures compared to conventional powder-based techniques. Furthermore, the versatility of this approach opens the possibility of incorporating functional fillers, aimed at improving the dimensional stability of the components by reducing crack formation, as well as introducing bioactive functionalities. Considering the limited number of similar studies available in literature, these results provide a solid basis for future investigations and for the development of advanced ceramic materials derived from polymeric precursors through 3D printing.

Indice

1 Introduzione.....	1
2 Polimeri Preceramici e PDC.....	3
2.1 Classificazione dei polimeri preceramici	4
2.1.1 Polisilazani.....	6
2.2 Caratteristiche principali PDC.....	8
2.3 Produzione del PDC	9
3 Stato dell'arte dei PDCs in ambito biomedico.....	11
3.1 Coating.....	11
3.2 Impianti e scaffold per rigenerazione ossea	12
3.3 Altre possibili applicazioni.....	13
4 Additive Manufacturing.....	15
4.1 Additive Manufacturing di PDC.....	18
4.2 Vat photopolymerization	20
4.2.1 Digital Light Processing (DLP)	20
5 Materiali e metodi.....	23
5.1 Materiali.....	23
5.1.1 Durazane 1800	23
5.2 Produzione della pasta	24
5.3 Prove Cure Depth	26
5.3.1 Prove 1:1 Durazane/TMPTA	27
5.3.2 Prove rapporto 2:1 Durazane/TMPTA.....	28
5.3.3 Prove rapporto 3:1 Durazane/TMPTA.....	28
5.3.4 Prove rapporto 1:1 Durazane/HDDA.....	28
5.3.5 Prove rapporto 1:1,5 Durazane/HDDA.....	29
5.3.6 Prove rapporto 1:2 Durazane/HDDA.....	30
5.3.7 Prove con grafite	30
5.4 Stampa 3D	31
5.5 Trattamenti termici	32
5.6 Tecniche di caratterizzazione	33
5.6.1 Analisi termiche	33
5.6.2 Analisi fisico-chimiche	33
6 Risultati.....	35
6.1.1 1:1 Durazane:TMPTA	35
6.1.2 2:1 Durazane:TMPTA	37
6.1.3 3:1 Durazane:TMPTA	38
6.1.4 1:1 Durazane:HDDA	39
6.1.5 1:1,5 Durazane:HDDA	40

6.1.6 1:2 Durazane:HDDA	41
6.1.7 Risultati prove con grafite.....	42
6.2 Stampa	43
6.3 Analisi termiche.....	47
6.4 Trattamenti termici	49
6.5 Analisi fisico-chimiche.....	51
7 Conclusioni.....	57
Bibliografia.....	59

1 Introduzione

Il progresso scientifico, di pari passo con la rivoluzione tecnologica, ha portato negli ultimi decenni a una continua ricerca di materiali avanzati per poter migliorare la qualità della vita.

Lo sviluppo dei biomateriali moderni, infatti, nasce dall'esigenza crescente di poter riparare, sostituire o supportare tessuti e organi danneggiati, problematiche sempre più frequenti e complesse a causa di numerosi fattori, quali l'invecchiamento e le maggiori aspettative di vita della popolazione, l'insorgere di malattie degenerative o i più semplici traumi.

Un ulteriore problema è legato alla complessità del nostro organismo, caratterizzato da uno stabile equilibrio chimico, fisico e meccanico, e da ambienti fortemente corrosivi e ossidativi, per cui costituisce un ambiente altamente ostile all'inserimento di materiali esterni.

Per questi motivi, qualsiasi materiale introdotto non solo deve poter garantire caratteristiche meccaniche e strutturali affini alla parte del corpo da riparare, ma deve possedere anche caratteristiche biologiche come biocompatibilità o bioinerzia per poter evitare fenomeni di infiammazione, tossicità o rigetto. In questo contesto, lo sviluppo di materiali con proprietà meccaniche, chimiche e biologiche adeguate rappresenta una sfida centrale, in particolare per applicazioni ortopediche, dentali e cardiovascolari.

Il campo dell'ingegneria dei biomateriali ha conosciuto un'evoluzione significativa nell'ultimo secolo: inizialmente i biomateriali erano concepiti come materiali bioinerti, il cui unico scopo era quello di non interagire in modo dannoso con l'organismo ospite, evitando risposte immunitarie o fenomeni di rigetto. Tuttavia, questa visione si è progressivamente evoluta verso un approccio più avanzato, in cui i materiali non solo devono essere tollerati, ma anche interagire attivamente con il sistema biologico, promuovendo processi di integrazione e rigenerazione tissutale.

Tra le diverse classi di biomateriali, i bioceramici hanno assunto un ruolo di rilievo grazie alle loro eccellenti proprietà, tra cui elevata resistenza all'usura, stabilità chimica e buona biocompatibilità. I primi bioceramici, come l'allumina (Al_2O_3) e la zirconia (ZrO_2), erano principalmente utilizzati per la loro bioinerzia e resistenza meccanica, risultando particolarmente adatti per applicazioni strutturali come protesi articolari [[1],[2]]. Successivamente, l'attenzione si è spostata verso bioceramici bioattivi, come i vetri bioattivi e i ceramici a base di fosfati di calcio (ad esempio idrossiapatite), capaci di instaurare un legame diretto con il tessuto osseo e favorire la rigenerazione.

Nonostante i numerosi vantaggi, i bioceramici tradizionali presentano alcune limitazioni, tra cui la fragilità intrinseca e la difficoltà di lavorazione, specialmente nella realizzazione di strutture complesse. Queste criticità hanno stimolato la ricerca verso nuove classi di materiali, tra cui i ceramici derivati da polimeri (Polymer-Derived Ceramics, PDCs). I PDCs rappresentano una classe innovativa di materiali ottenuti attraverso la pirolisi controllata di precursori polimerici organosilici, come polisilazani e polisilossani [3].

L'approccio basato sui PDCs offre numerosi vantaggi rispetto ai metodi ceramici tradizionali, tra cui una maggiore versatilità nella lavorazione, la possibilità di ottenere composizioni chimiche complesse (come SiCN, SiOC, SiCNO) e una migliore integrazione con tecniche avanzate di fabbricazione, come l'Additive Manufacturing. Inoltre, alcuni di questi ceramici

mostrano proprietà promettenti in ambito biomedico, tra cui bioinerzia, stabilità in ambiente fisiologico e potenziale biocompatibilità, rendendole candidati interessanti per applicazioni innovative nel campo dei biomateriali.

In questo contesto, lo sviluppo e lo studio dei PDCs rappresentano una naturale evoluzione nel panorama dei biomateriali, combinando le proprietà tipiche dei ceramici avanzati con la flessibilità dei materiali polimerici, aprendo nuove prospettive per la progettazione di dispositivi biomedicali di nuova generazione.

2 Polimeri Preceramici e PDC

I polimeri preceramici sono stati proposti circa 50 anni fa per la prima volta come precursori per la realizzazione di ceramici avanzati basati sul silicio: i ceramici derivanti da questi polimeri vengono definiti *polymer-derived ceramics* (PDCs).

Questi polimeri sono sistemi inorganici/organometallici che forniscono al ceramico una composizione chimica controllata se sottoposti a trattamenti termici adeguati (curing e termolisi) in atmosfera controllata [3].

I primi studi su questi materiali furono condotti da *Ainger e Herbert*, e successivamente da *Chantrell e Popper* all'inizio degli anni '60, che riportarono la produzione di ceramici non ossidici a partire da precursori molecolari [[4], [5]].

Una decina di anni dopo, più precisamente nel 1973, *Verbeek et al.* presentarono per la prima volta la trasformazione da polimero precursore a ceramico di materiali come polisilazani, polisilossani e policarbosilani, avendo come fine ultimo la produzione di micro/nanofibre composte da $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, per applicazioni ad alta temperatura [[6], [7]].

Pochi anni più tardi, a metà degli anni '70, si fecero grandi passi in avanti grazie agli studi di *Fritz e Raabe*, e *Yajima et al.*, che documentarono la sintesi di ceramici SiC derivanti dalla termolisi di policarbosilani [[8], [9]].

In virtù di questi studi, definibili pionieristici, furono poste le basi per lo sviluppo di nuovi e più avanzati PDC, che rappresentano anche al giorno d'oggi un campo della ricerca promettente e non del tutto esplorato, come vedremo successivamente.

Il loro principale vantaggio è rappresentato dalla possibilità di utilizzare tecniche tipiche dei materiali plastici, come estrusione, spinning di fibre o, più recentemente, tecniche di Additive manufacturing. Ciò permette di superare i limiti dei procedimenti di sintesi convenzionali, che seguono il processo di sinterizzazione delle polveri, per cui necessitano di additivi e presentano dei limiti tecnici. Una volta formato il materiale, l'effettiva conversione da polimero a ceramico avviene attraverso trattamenti termici (pirolisi) a temperature relativamente basse se confrontate con i processi tradizionali (1100°C per i PDC, rispetto ai $1700\text{-}2000^\circ\text{C}$ per la sinterizzazione di polveri), garantendo anche un minor costo del processo.

Una volta completata la ceramizzazione, tanti PDC presentano una struttura amorfa, caratterizzata da una struttura complessa ed eterogenea e dalla presenza di nanodomini distribuiti all'interno della matrice [10].

Questi trattamenti permettono di avere componenti con una forma ben definita e un controllo della composizione chimica e della microstruttura, garantendo al ceramico proprietà uniche, quali elevata stabilità termica, resistenza chimica e ottime proprietà meccaniche.

Tuttavia, questa conversione in PDC presenta un'evidente criticità: durante il processo di pirolisi, avviene un fenomeno di ritiro del volume del materiale, o shrinkage, dovuto alla perdita organica di materiale e al rilascio di gas.

Ciò può portare quindi alla formazione di difetti, come cricche o porosità, specialmente in materiali di grossa dimensione (superiori a centinaia di micrometri) [[3], [11]].

Attualmente, i PDC vengono utilizzati e ricercati principalmente in settori che necessitano di alte prestazioni, come:

- Industria aerospaziale, come componenti resistenti ad alte temperature e rivestimenti protettivi;
- Elettronica, come sensori per ambienti estremi, MEMS o componenti semiconduttivi;
- Biomedicale, ancora in fase di ricerca, le cui applicazioni verranno discusse nella sezione 3.

2.1 Classificazione dei polimeri preceramici

I polimeri preceramici, come già accennato, sono composti inorganici o metallorganici, costituiti tutti da una catena principale formata da un atomo di silicio (Si), legato tipicamente ad atomi quali ossigeno (O), carbonio (C), azoto (N), o al più a metalli come il boro (B) e l'alluminio. Come osservabile in Fig. 1, sono inoltre presenti due gruppi laterali R^1 e R^2 , frequentemente costituiti da atomi di idrogeno, molecole come metili, vinili o altri sostituenti carboniosi, alifatici o aromatici.

Le proprietà del ceramico finale sono fortemente influenzate sia dalla composizione della catena principale che dai gruppi funzionali. In particolare, la modifica di questi ultimi permette a sua volta di alterare le proprietà del ceramico, come: resistenza termica e chimica, solubilità, proprietà reologiche, ottiche ed elettriche. Inoltre, quando i gruppi sostituenti sono organici, controllano il contenuto carbonioso del ceramico finale [3].

Alla luce di ciò, è necessaria una scelta e preparazione accurata del polimero in funzione del risultato che si vuole ottenere.



Figura 1: struttura polimero preceramico a base di Si [12]

I polimeri preceramici possono essere classificati in base alla catena principale, così come i ceramici possono essere divisi in classi a seconda del contenuto.

Le classi di PDC più famose sono: come sistemi binari Si_3N_4 , SiC, BN e AlN, come terziari SiCN, SiOC, BCN e infine come quaternari SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN e SiAlCO [13].

Per quanto riguarda le classi di polimeri, invece, come osservabile in Fig. 2, le classi di maggiore interesse sono: i polisilani, i polycarbosilani, i polisilossani e i polisilazani [14].

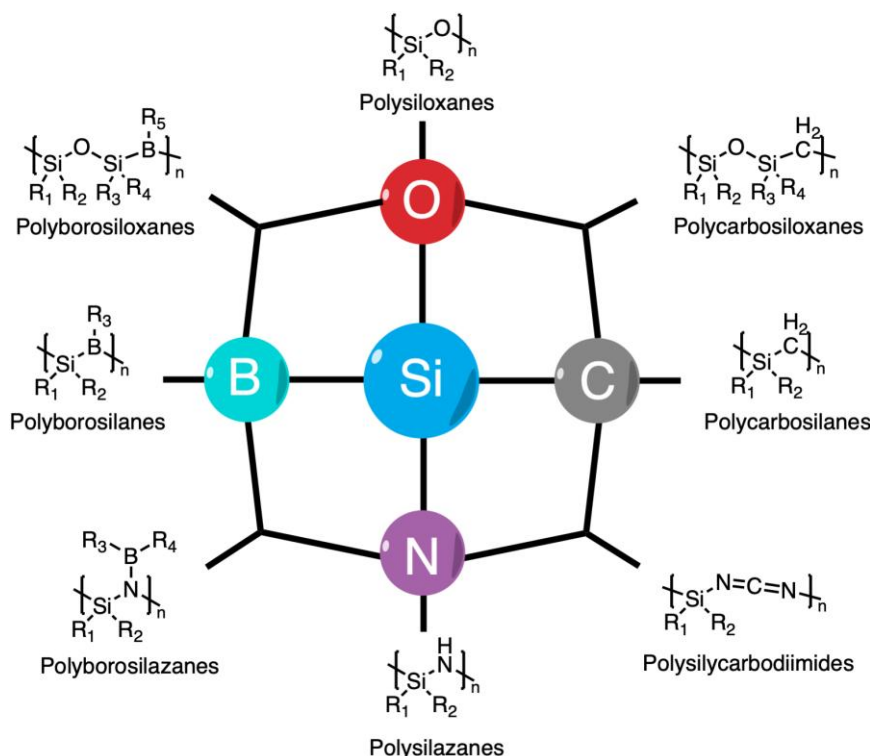


Figura 2: principali classi di polimeri preceramici a base di silicio [15]

I polisilani ($-R^1R^2Si-$) rappresentano la classe più semplice, poiché hanno uno scheletro monodimensionale unicamente composto da Si.

Le notevoli proprietà opto- e fotoelettriche, dovute alla coniugazione σ che si forma grazie alla delocalizzazione degli elettroni nei legami Si-Si, li rendono come candidati adatti per potenziali applicazioni come fotoresistori, fotoconduttori e semiconduttori [14].

I polycarbosilani ($-R^1R^2Si-C-$) sono composti da legami Si-C in catena principale. Sono più complessi dei polisilani a causa della presenza di catene carboniose ramificate, come gruppi metilenici, vinilidenici, fenilenici.

Per questo motivo, alcuni tipi di polycarbosilani possiedono una disposizione alternata di unità π -coniugate, e vengono definiti insaturi.

Ad oggi, i polycarbosilani sono ampiamente utilizzati come conduttori elettrici e fotoconduttori, fotoresist e materiali per ottica non lineare, oltre che come precursori preceramici per la produzione di fibre, polveri, whisker, compositi e nanomateriali a base di SiC [[3], [16]].

I polisilossani ($-R^1R^2Si-O-$), comunemente noti come siliconi, sono la classe di polimeri preceramici più diffusa e studiata, in virtù delle eccellenti proprietà chimiche, fisiche ed elettriche, oltre al loro costo minimo e alla grande varietà di tipologie disponibili in commercio. La bassa forza intermolecolare dei legami silicio-ossigeno-silicio (Si-O-Si) conferisce al polimero una elevata flessibilità, che si traduce in una bassa temperatura di transizione vetrosa

(T_g). Inoltre, i polisilossani presentano una buona resistenza alle alte temperature e all'ozono, una bassa tensione ed energia superficiale, e una elevata permeabilità ai gas. Vengono utilizzati in numerosi settori, quali elettronico, chimico-tessile e medico [17].

Esistono poi altre classi di polimeri, come le polisilicarbodiimmidi ($-R^1R^2Si-N=C=N-$) e i poliborosilazani ($-R^1R^2Si-N(R^3R^4B)-$) che vengono utilizzati come precursori di ceramici a base di, rispettivamente, SiCN e SiCBN.

I polisilazani, utilizzati in questa tesi di ricerca, verranno descritti in modo più approfondito nel paragrafo seguente.

I prodotti della conversione termica da polimero a ceramico sono osservabili in Fig. 3.

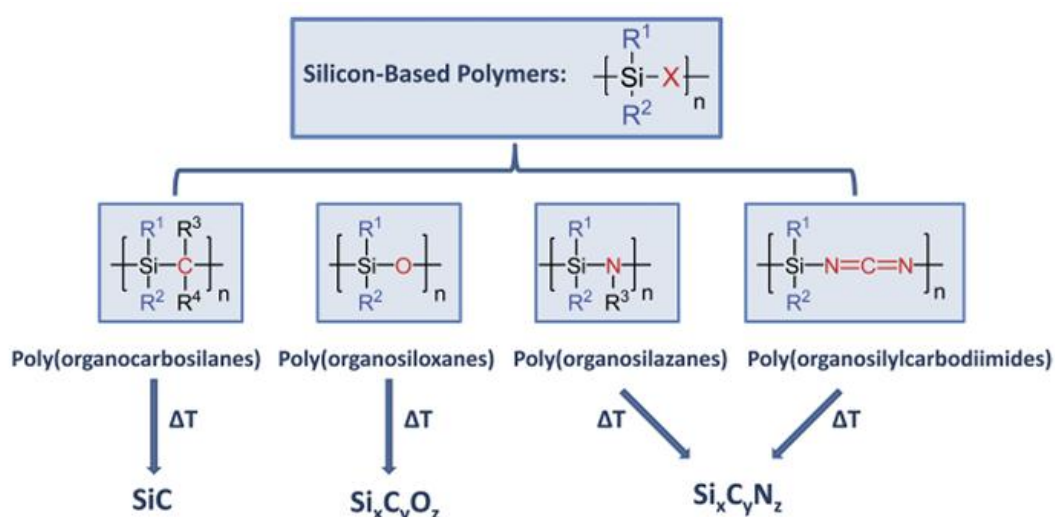


Figura 3: principali prodotti ceramici in seguito a trattamenti termici [3]

2.1.1 Polisilazani

I polisilazani, come già accennato prima, sono una delle famiglie più importanti e promettenti dei polimeri organosilici. Sono costituiti, come osservabile in Fig. 4, da uno scheletro di legami Si-N e la loro formula generale può essere espressa come $(R^1R^2Si-NR^3)_n$, dove le R rappresentano i gruppi sostituenti, da atomi di idrogeno a gruppi metilici, vinilici o altri sostituenti carboniosi.

A seconda della natura di tali gruppi R, i polisilazani possono essere divisi in inorganici (ad esempio il PHPS, peridropolisilazano, composto da soli atomi di idrogeno come gruppi laterali) oppure organopolisilazani, che presentano maggiore processabilità.

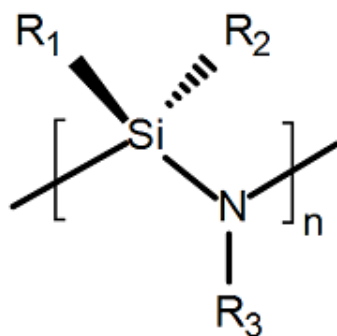


Figura 4: struttura generica polisilazano [18]

La ricerca sui polisilazani è in continua crescita (Fig. 5), a partire dai primi studi condotti da *Krüger e Rochow* nel 1964, che sintetizzarono il primo polisilazano, il PHPS (il più semplice) tramite ammonolisi. Dal '64 ai primi anni 2000 sono stati brevettati numerosi nuovi metodi di sintesi, che hanno contribuito ad un cambiamento di parametri, condizioni di reazione e metodi di sintesi, espandendo così il campo di applicazioni possibili.

I polisilazani e i loro derivati si sono dimostrati particolarmente vantaggiosi nella produzione di materiali ceramici, tra cui nitruro di silicio (Si_3N_4), carburo di silicio (SiC), leghe $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, leghe $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{carbonio}$ ed eventuali miscele. Questi materiali ceramici, noti per la loro elevata resistenza, durezza, stabilità strutturale in condizioni ambientali estreme e per le loro diverse proprietà elettromagnetiche, sono ampiamente utilizzati in rivestimenti protettivi, materiali elettronici e componenti strutturali.

Inoltre, con il passare degli anni, si è prestata attenzione alla struttura porosa in seguito a conversione in ceramico, stimolando studi sulle loro proprietà come membrane o film-barriera per gas. Una svolta significativa si ebbe nel 2005, quando furono scoperte le proprietà anticorrosive dei polisilazani, portando a nuovi sviluppi e studi sull'utilizzo come coating protettivi [19].

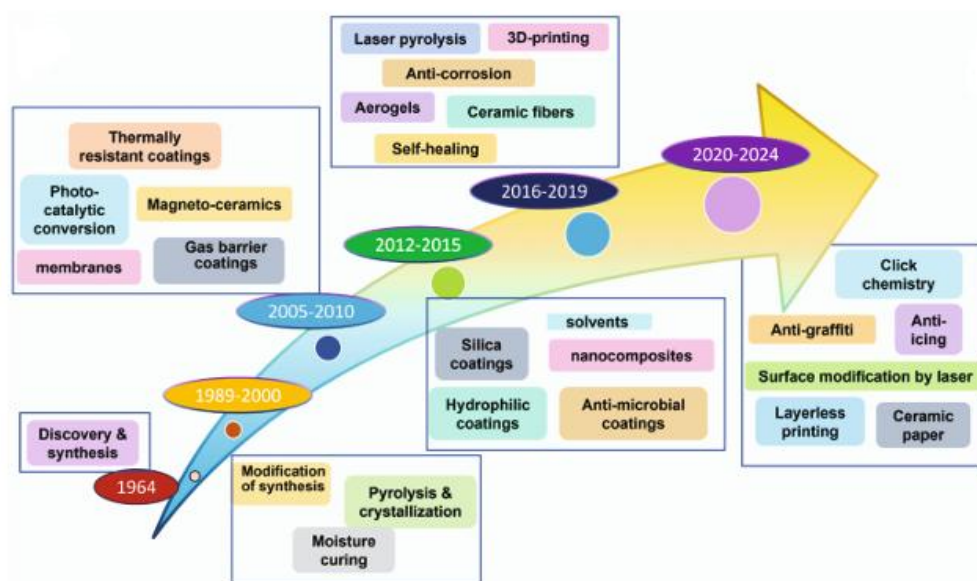


Figura 5: schema evoluzione polisilazani negli anni [19]

Dal punto di vista applicativo, vengono utilizzati principalmente come precursori ceramici nel campo elettronico, aerospaziale, e in ingegneria meccanica come coating di metalli e leghe leggere, finalizzati alla protezione da agenti chimici aggressivi e dall'ossidazione, oppure da processi ad elevate temperature. Questi rivestimenti agiscono come barriere superficiali dense e aderenti, migliorando la durabilità e affidabilità dei componenti [20].

Un settore emergente è quello biomedicale e dei biomateriali, nel quale i polisilazani e i materiali ceramici SiCN da essi derivati sono oggetto di numerosi studi e di un crescente interesse, dovuto alla stabilità chimica e bioinerzia [12], oltre alla porosità controllabile e alla possibile funzionalizzazione con nanoparticelle per poter rendere il prodotto finale, ad esempio, antifouling o antibatterico.

2.2 Caratteristiche principali PDC

I PDC, come già riportato sopra, rappresentano un'alternativa più efficiente ed economica rispetto ai processi di produzione tradizionali tramite polveri, possedendo inoltre proprietà uniche:

- Il design dei polimeri precursori (struttura, composizione e processi di preparazione) può essere facilmente modificato per ottenere una variazione delle caratteristiche e della microstruttura del ceramico.
- I polimeri precursori hanno un'ottima lavorabilità, che permette l'ottenimento di ceramici con forme complesse, come fibre ceramiche monodimensionali, rivestimenti bidimensionali, nonché MEMS (sistemi micro-elettro-meccanici) tridimensionali e compositi ceramici.
- Bassa temperatura di produzione: i processi termici di conversione avvengono in un range di 800°-1000° C, al più 1100°C, rispetto ai 1600°C-2000°C dei processi di sinterizzazione delle polveri. Inoltre, non necessitano di additivi.
- Eccellenti prestazioni ad alta temperatura: data l'assenza di additivi si ottiene una matrice ad elevata purezza, e, di conseguenza, elevata stabilità termica e proprietà quali resistenza alla corrosione, all'ossidazione, e allo scorrimento viscoso (creep).

Tuttavia, questa tipologia di materiali non è esente da criticità, una su tutte il problema dello shrinkage: durante i trattamenti termici avviene il rilascio dei gas e la rimozione delle componenti organiche (gruppi R), generando una marcata contrazione oltre ad un aumento della densità. La riduzione di volume può arrivare fino al 70% del volume totale, causando quindi porosità indesiderate e la formazione di cricche [16].

Un ulteriore aspetto critico è rappresentato dalla formazione di bolle, dovuta alla vaporizzazione del precursore liquido; l'entità di questo fenomeno dipende da parametri quali la temperatura di reticolazione, la velocità di riscaldamento, la pressione ambiente e la viscosità del polimero [21].

Tali problematiche possono essere risolte, o meglio arginate, inserendo dei filler all'interno della matrice polimerica prima della conversione in ceramico.

L'introduzione dei filler, che possono essere di diverse tipologie a seconda del risultato

desiderato, porta ad una riduzione significativa dello shrinkage, migliorando quindi la stabilità e minimizzando la formazione di cricche (Fig. 6)

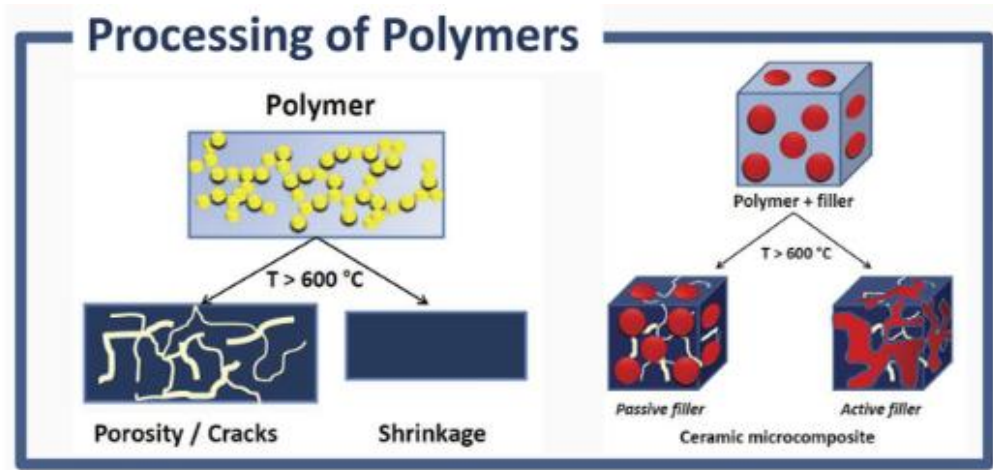


Figura 6: schema del comportamento del polimero in seguito a trattamenti termici, con e senza aggiunta di filler [3]

2.3 Produzione del PDC

Il processo di produzione di un ceramico derivato da polimeri, osservabile in Fig. 7, si articola in cinque passaggi chiave: sintesi del polimero, formatura, cross-linking, trattamenti termici (pirolisi) e infine cristallizzazione (non sempre necessaria).

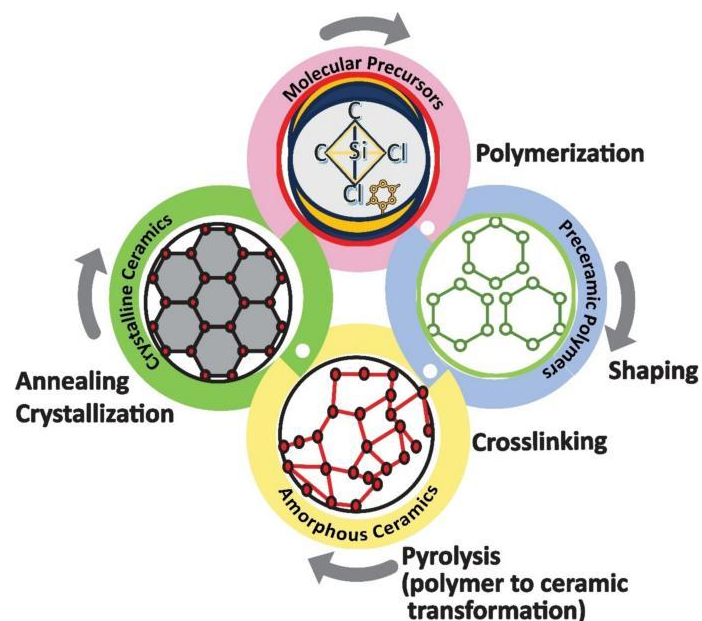


Figura 7: principali passaggi di produzione di un PDC [21]

Di seguito, vengono riportati e descritti tali passaggi:

- I. Sintesi del polimero precursore: piccole molecole organiche vengono utilizzate per ottenere precursori con specifici pesi molecolari mediante metodi di sintesi organica. Il precursore può essere quindi modulato in base alla scelta delle molecole di partenza. In altri casi, come in questo lavoro di tesi, questo passaggio può non avvenire direttamente, in quanto è possibile acquistare polimeri preceramici disponibili in commercio.
- II. Formatura: i polimeri possono essere modellati attraverso una grande varietà di tecniche, come elettrospinning, estrusione o tecniche di Additive Manufacturing (stampa 3D), permettendo un controllo sul modello più preciso rispetto alle pratiche convenzionali [14].
- III. Cross-linking: è il processo mediante il quale le catene polimeriche si collegano tra loro, formando una rete tridimensionale. È fondamentale per la produzione di PDC poiché consente al precursore di passare da uno stato termoplastico a uno stato di rigidità e insolubilità, garantendo il mantenimento della forma durante i passaggi successivi [16]. Il cross-linking può avvenire per via termica o fotoindotta: la via termica si basa generalmente sull'utilizzo di agenti reticolanti che, ad una determinata temperatura (in genere dai 100°C ai 250°C), inducono la polimerizzazione dei polimeri precursori. Per quanto riguarda la via fotoindotta, invece, il polimero viene addizionato con un agente fotoreticolante, che permette la polimerizzazione a seguito di esposizione a radiazioni ad un determinato range di lunghezze d'onda [6].
- IV. Trattamenti termici (pirolisi): processi durante il quale i gruppi organici del polimero precursore vengono rimossi progressivamente, permettendo una conversione completa da polimero a ceramico amorfo; questi processi avvengono a circa 800°C-1000°C. È di fondamentale importanza una scelta attenta dei parametri quali la velocità di riscaldamento, l'atmosfera di reazione (inerte o reattiva), la temperatura finale e il tempo di dwell, poiché influenzano la composizione di fase e la microstruttura del prodotto finale.
- V. Cristallizzazione: aumentando ulteriormente la temperatura di processo, la struttura disordinata amorfa si riarrangia con rottura dei legami chimici, evolvendo verso una struttura cristallina; la fase amorfa cristallizza progressivamente nell'intervallo 1200°-1800°C.
In questo studio, anche questo passaggio non è stato considerato, in quanto ci si è focalizzati maggiormente sull'ottenimento di un ceramico a fase amorfa.

3 Stato dell'arte dei PDCs in ambito biomedico

Attualmente, l'utilizzo dei PDC in ambito biomedico si trova ancora in una fase prevalentemente esplorativa e di ricerca preclinica. Ad oggi, non risultano articoli o studi che documentino effettive applicazioni cliniche (a differenza di altri biomateriali ben più famosi). Anche per quanto riguarda gli studi in vitro esistono, ad oggi, pochi articoli e non si hanno ancora informazioni sul comportamento a lungo termine.

Nonostante ciò, i polimeri contenenti silicio, e in particolare i polisilossani e i polisilazani, hanno suscitato notevole interesse grazie alle loro eccellenti prestazioni in ambienti aggressivi, alla loro stabilità termica e alla durezza superficiale, proprietà strettamente correlate alle caratteristiche fisiche e meccaniche del materiale.

In uno studio del 2015, condotto da *Grossenbacher et al.*, è stata documentata la biocompatibilità di queste due tipologie di PDC: per il polisilazano si è utilizzato il Ceraset, come polisilossano il SMP10. Una volta convertiti ed analizzati, sono stati eseguiti i test di citotossicità, utilizzando una linea cellulare di mioblasti murini C2C12.

Questa linea risulta consolidata ed è ampiamente impiegata negli studi di citotossicità, inclusi quelli mirati al tessuto cardiaco, nonché nella valutazione di nuovi materiali.

È stato osservato che i materiali testati mostravano biocompatibilità simili a quelle dei materiali impiantabili [22].

Considerata la scarsità di studi sui possibili utilizzi in ambito biomedico dei polisilazani, nelle sottosezioni successive verranno prese in esame alcune applicazioni di ceramici derivati da essi, ma anche da polimeri organosilici affini, come i polisilossani e i polisilani. Sebbene questi materiali presentino delle caratteristiche chimico-strutturali differenti, presentano delle proprietà comuni già discusse nelle sezioni precedenti.

Alla luce di ciò, è possibile ipotizzare che strategie analoghe possano essere esplorate, ovviamente previa validazione biologica, anche per futuri scenari applicativi di ceramici derivati da precursori polisilazanici.

3.1 Coating

Nonostante quanto detto precedentemente, l'interesse nello sviluppo di una varietà di rivestimenti resistenti alla corrosione per impianti medicali a partire da precursori polimerici è cresciuto negli ultimi anni per tre motivi: in primo luogo la necessità di sviluppare materiali stabili in ambienti ossidativi o chimicamente aggressivi, come quelli del nostro organismo; in secondo luogo il desiderio di ottenere nuovi rivestimenti compositi ceramico/polimerici bioattivi con proprietà (bio)funzionali e meccaniche modulabili; infine l'interesse nel modellare e formare rivestimenti in geometrie e forme complesse [23].

Sebbene alcuni studi sulla corrosione di rivestimenti superficiali a base di polisilazani abbiano evidenziato un'eccellente resistenza alla corrosione e all'ossidazione, le prestazioni in vitro di tali rivestimenti per applicazioni biomedicali non sono ancora completamente comprese. *Hoffmann et al.* hanno studiato un coating derivato da precursori del sistema Si-C-N(Ti), applicati su leghe medicali (Ti6Al4V e Co28Cr6Mo), valutandone la biocompatibilità e la capacità di limitare il rilascio di ioni tossici dalle leghe metalliche. I test di citocompatibilità in vitro, condotti mediante coltura di cellule osteoblastiche MC3T3-E1 per diversi periodi, hanno

mostrato un miglioramento sia della vitalità cellulare sia del numero di cellule nei substrati rivestiti rispetto a quelli non rivestiti [24].

Uno degli studi più recenti è stato quello condotto da *Lu et al.*, in cui sono stati sviluppati coating ceramici SiCNO a partire da precursori polisilazanici. I coating sono stati depositati su substrati metallici a base di Ti6Al4V, opportunamente pretrattati per garantire l'adesione, per poi essere sottoposti a pirolisi tra 700° e 900°C, ottenendo film ceramici di spessore 2-5 µm. Lo studio era finalizzato alla mitigazione dei fenomeni di corrosione dovuta a scorrimento nelle interfacce modulari delle protesi d'anca, una delle principali cause di rilascio di detriti metallici e conseguente fallimento implantare. I risultati hanno evidenziato una significativa riduzione della tribocorrosione (interazione sinergica tra usura e corrosione) e un miglioramento della stabilità superficiale del substrato, dimostrando il potenziale dei coating PDC come rivestimenti protettivi per componenti ortopedici ad elevata sollecitazione meccanica [25].

3.2 Impianti e scaffold per rigenerazione ossea

Uno dei campi maggiormente investigati riguarda la realizzazione di scaffold porosi per la rigenerazione del tessuto osseo.

Un esempio significativo è riportato da *Bernardo et al.*, che hanno sviluppato un materiale ceramico ottenuto dalla pirolisi di miscele costituite da polisilsesquiossano, CaCO₃ e idrossiapatite, sottoposte a trattamento termico a 900 °C. Lo studio ha evidenziato che i materiali ottenuti supportano efficacemente crescita e proliferazione di osteoblasti umani (HOB), dimostrando la possibilità di ottenere scaffold bioattivi mediante approccio PDC. La presenza di filler attivi e passivi ha consentito di modulare la formazione di fasi ceramiche biofunzionali, rendendo il sistema promettente per applicazioni di rigenerazione ossea [26]

Un ulteriore esempio è fornito dallo studio di *Fiocco et al.*, che hanno realizzato scaffold tridimensionali a base di calcite legata da silice mediante direct ink writing (DIW) a partire da paste contenenti polimero siliconico e polveri minerali. Gli scaffold ottenuti presentavano porosità interconnessa compresa tra il 56% e il 64%, resistenza a compressione tra 2.9 e 5.5 MPa e buona biocompatibilità nei confronti di cellule stromali midollari, risultando idonei come sostituti per difetti di osso spugnoso [27].

Nel 2025 *Karamzadeh et al.* hanno utilizzato un precursore polisilossanico, realizzando uno scaffold poroso tramite stampa 3D integrato con nanofiller per la rigenerazione del tessuto osseo (Fig. 8). I risultati hanno evidenziato, oltre alle eccellenti proprietà meccaniche (simili al tessuto osseo trabecolare), un'elevata vitalità e proliferazione cellulare, rilevando quindi una bassa citotossicità e un'ottima adesione cellulare, caratteristiche fondamentali per la rigenerazione tissutale [28].

Questi risultati dimostrano come la versatilità di processo tipica dei PDC consenta la progettazione di scaffold con architettura e proprietà meccaniche controllate.

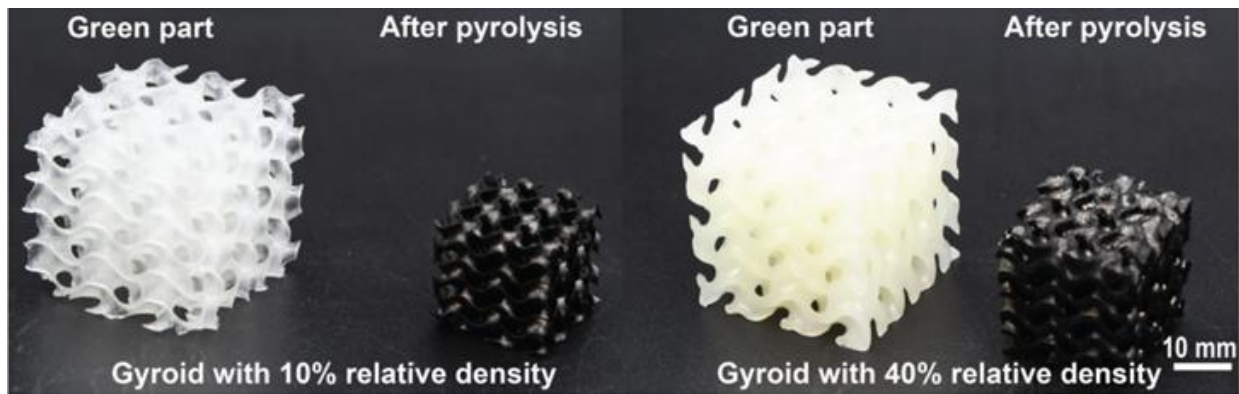


Figura 8: Esempi scaffold 3D (giroidi) [28]

3.3 Altre possibili applicazioni

I PDC risultano inoltre promettenti per la produzione di microdispositivi biomedicali e Bio-MEMS, per esempio come elettrodi del pacemaker.

In uno studio del 2019, condotto da *Pradeep Vallachira Warriam Sasikumar et al.*, prodotti degli elettrodi impiantabili, ottenuti come PDC a base di SiOC a partire da un polisilossano e successivamente modificati tramite l'aggiunta di filler a base di titanio.

I risultati hanno evidenziato un'ottima citocompatibilità ed eccellenti proprietà meccaniche ed elettriche, suggerendo la possibilità di impiego di questi materiali in future applicazioni di questo tipo [29].

Ulteriori evidenze provengono da uno studio pubblicato da *Hagelüken et al.*, in cui sono state ottenute microstrutture ceramiche 3D di tipo SiCN, ottenute da un polisilazano, il Durazane 1800. È stato seguito un approccio innovativo che combina la two-photon polymerization (2PP), per generare lo stampo, e il casting, succeduto da conversione ceramica, per la produzione del pezzo (Fig. 9). Durante la preparazione del polimero sono stati aggiunti divinilbenzene (DVB), per migliorare il contenuto di carbonio libero e le proprietà elettriche, e il dicumilperossido (DCP).

I ricercatori hanno dimostrato la possibilità di modulare le proprietà finali del materiale attraverso la variazione dei parametri di pirolisi e della composizione del precursore, ottenendo un'ottima conducibilità elettrica ed elevata resistenza alla flessione.

Parallelamente, le prove biologiche in vitro hanno evidenziato una buona citocompatibilità, con adeguata adesione e vitalità cellulare, confermando la compatibilità del materiale con ambienti biologici. Nel complesso, tali risultati evidenziano come i PDC a base SiCN, in combinazione con l'elevata libertà geometrica e con l'alta risoluzione offerte dalla tecnica di microfabbricazione multiscala impiegata, possano costituire una piattaforma estremamente promettente per lo sviluppo di bio-MEMS e biosensori miniaturizzati [30].

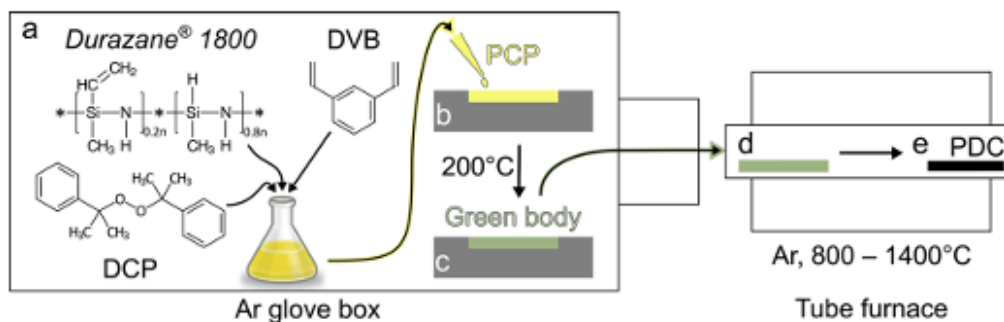


Figura 9: schema di produzione PDC a base di Durazane 1800 [30]

Un'altra applicazione di crescente interesse riguarda lo sviluppo di sistemi per drug delivery e rilascio controllato di molecole bioattive.

Sebbene la maggior parte delle evidenze sperimentali disponibili riguardi ancora matrici silconiche non completamente ceramizzate, diversi studi suggeriscono che le caratteristiche intrinseche dei polymer-derived ceramics, descritte nelle sezioni precedenti, possano renderli idonei alla realizzazione di piattaforme avanzate per il trasporto e rilascio localizzato di farmaci. In particolare, la possibilità di progettare matrici porose ad elevata area superficiale consentirebbe il caricamento di antibiotici, fattori di crescita osteoinduttivi o molecole antinfiammatorie, con cinetiche di rilascio controllabili attraverso modifiche della composizione e delle condizioni di ceramizzazione.

Un esempio significativo è rappresentato dallo studio di *Liu et al.*, in cui sono stati prodotti dei coating mediante la tecnica layer-by-layer, alternando strati di polisilossano con strati di gentamicina e di acido poliacrilico. I risultati hanno mostrato un rilascio prolungato dell'antibiotico per circa 17 giorni e una marcata attività antibatterica nei confronti di batteri *Staphylococcus aureus* [31].

Ulteriori prospettive emergono nel settore del wound healing e della rigenerazione dei tessuti molli, dove alcuni sistemi derivati da silicio hanno mostrato proprietà biologiche particolarmente favorevoli.

La review di *Adel Francis* evidenzia come materiali SiOC amorfi presentino elevata compatibilità cellulare, stabilità meccanica, comportamento non coagulante e possibilità di funzionalizzazione con biomolecole e nanoparticelle, rendendoli potenzialmente adatti come matrici temporanee per la guarigione avanzata delle ferite [23].

4 Additive Manufacturing

L'Additive Manufacturing, comunemente noto come stampa 3D, comprende un insieme di tecnologie per la fabbricazione di un ampio range di materiali, come polimeri, metallici o ceramici. È un settore della fabbricazione che ha subito un'evoluzione esponenziale a partire dalle prime applicazioni negli anni 80, che ha permesso di passare da semplice strumento di prototipazione rapida a mezzo di produzione per le più svariate applicazioni [32].

A differenza dei processi sottrattivi, che creano oggetti rimuovendo materiale da un blocco iniziale tramite lavorazioni meccaniche, i processi additivi consentono di realizzare l'oggetto a partire da un modello digitale 3D, depositando materiale uno strato alla volta, facendoli aderire tra loro, fino al completamento del pezzo desiderato [33].

Ciò permette di limitare gli sprechi di materiale e i costi di produzione, garantendo una maggiore efficienza, oltre a permettere la creazione di complesse geometrie tridimensionali con elevata precisione, spesso non ottenibili utilizzando processi convenzionali [34].

Per tali motivi, le varie tecniche di Additive Manufacturing hanno assunto un ruolo di grande rilevanza in settori come quello biomedicale (Fig. 10), dove può essere usata per la produzione di protesi e impianti personalizzabili [35], scaffold porosi per rigenerazione dei tessuti [36], dispositivi medicali su misura e numerose altre applicazioni.

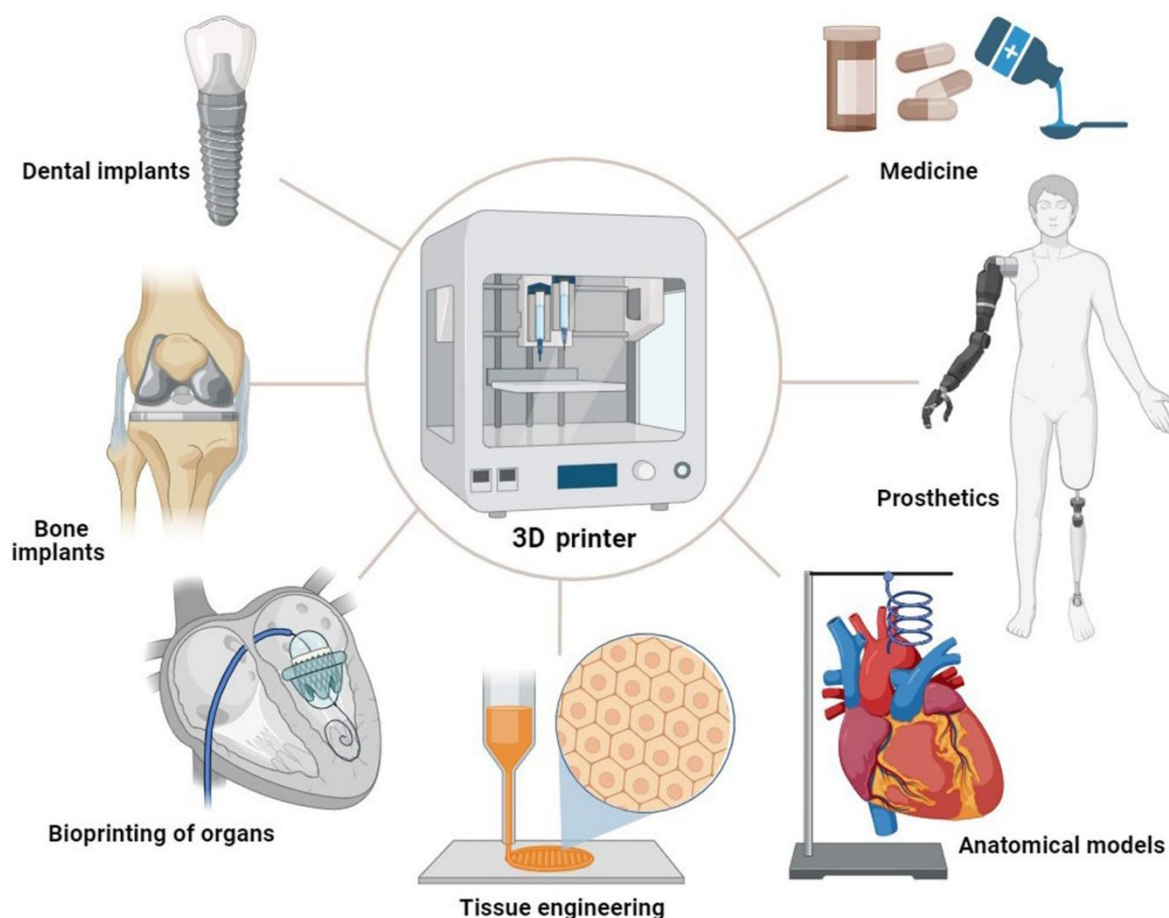


Figura 10: possibili impieghi stampa 3D in ambito biomedico [37]

Nonostante i numerosi vantaggi, le tecniche di Additive Manufacturing presentano ancora delle criticità:

- Costo elevato dei macchinari e dei materiali di partenza;
- Tempi lunghi, specie nella produzione di oggetti di grande volume, quindi poco adatte per produzioni di massa;
- Scarsità di materiali adatti per la stampa 3D, quindi è necessaria un'ottimizzazione preliminare;
- Per alcuni oggetti possono essere necessarie operazioni di post-processing, che potrebbero portare a proprietà meccaniche anisotropiche [32];

Il processo di stampa 3D è composto da una serie di passaggi (Fig. 11):

- I. Creazione del modello 3D: il processo ha inizio con la progettazione del pezzo tramite software di Computer-Aided Design (CAD), che permette di pianificare accuratamente la forma, le dimensioni e i dettagli strutturali.
- II. Conversione a file STL: una volta creato il modello 3D, esso viene convertito in file STL (Standard Triangulation Language o Stereolitografia). Questo passaggio è cruciale, poiché fa da ponte tra la realizzazione digitale e quella fisica.
Il formato STL consente di semplificare il modello in tanti piccoli triangoli, definiti dalle coordinate spaziali dei propri vertici e dal vettore normale associato, orientato verso l'esterno e perpendicolare alla superficie. Ciò permette la traduzione di geometrie anche molto complesse in un linguaggio uniforme e interpretabile dai sistemi di stampa 3D.
- III. Slicing: il file STL viene ulteriormente elaborato attraverso software specializzati, chiamati slicer, che lo dividono in tanti sottili strati orizzontali.
L'output principale di questo passaggio è la generazione del G-code, ovvero il linguaggio di programmazione standard utilizzato dai sistemi a controllo numerico computerizzato (CNC), comprese le stampanti 3D. Il G-code contiene istruzioni estremamente dettagliate relative ai movimenti della macchina, definendo con precisione il percorso dell'ugello o della sorgente energetica, la velocità di deposizione o scansione e la sequenza di costruzione strato per strato. Questo insieme di comandi rende possibile la trasformazione del progetto da digitale a fisico.
Il processo di slicing consente inoltre la personalizzazione dei parametri di stampa, i quali influenzano in maniera significativa la qualità, la precisione dimensionale, la resistenza meccanica e l'aspetto superficiale del componente finale.
- IV. Preparazione del materiale e dei parametri della stampante: Una volta generato il G-code, è necessario predisporre accuratamente la stampante e il materiale di partenza al fine di garantire condizioni operative ottimali. Le modalità di preparazione variano in funzione della tecnologia di stampa utilizzata.
Una fase particolarmente importante è rappresentata dalla calibrazione del piano di stampa, operazione necessaria per garantire una corretta adesione del primo strato, da cui dipende in larga misura la stabilità dell'intero processo. Tale operazione può essere

eseguita manualmente oppure automaticamente, a seconda delle funzionalità integrate nella macchina.

Successivamente si procede all'impostazione dei parametri operativi, tra cui temperatura del piano e dell'estrusore (nei sistemi termoplastici), intensità e tempo di esposizione (nelle tecnologie fotopolimeriche), velocità di deposizione e condizioni ambientali di processo.

- V. Stampaggio: Completata la fase preparatoria, la stampante avvia il processo di fabbricazione seguendo le istruzioni contenute nel G-code. Durante questa fase, l'ugello di deposizione, il laser o il proiettore luminoso esegue con precisione i percorsi programmati, realizzando il pezzo attraverso una costruzione progressiva strato su strato.

Il principio di funzionamento rimane comune a tutte le tecnologie di additive manufacturing: il materiale viene depositato, consolidato o polimerizzato selettivamente fino a formare il componente finale. Tuttavia, le modalità operative possono variare significativamente.

- VI. Eventuale post-processing: Al termine della stampa, si possono effettuare una serie di trattamenti finalizzati al miglioramento delle proprietà meccaniche, funzionali ed estetiche. Questa fase, nota come post-processing, rappresenta spesso un passaggio indispensabile per rendere il componente idoneo all'applicazione prevista.

Le operazioni più comuni comprendono la rimozione delle strutture di supporto e trattamenti di finitura superficiale, finalizzati a migliorare rugosità e qualità estetica.

Nel caso di materiali fotopolimerici, può essere richiesta una fase di post-curing UV, necessaria per completare la reticolazione e conferire al manufatto le proprietà meccaniche definitive.

Nei PDCs il post-processing assume un ruolo particolarmente critico, poiché include generalmente la fase di conversione in ceramico attraverso trattamenti termici.

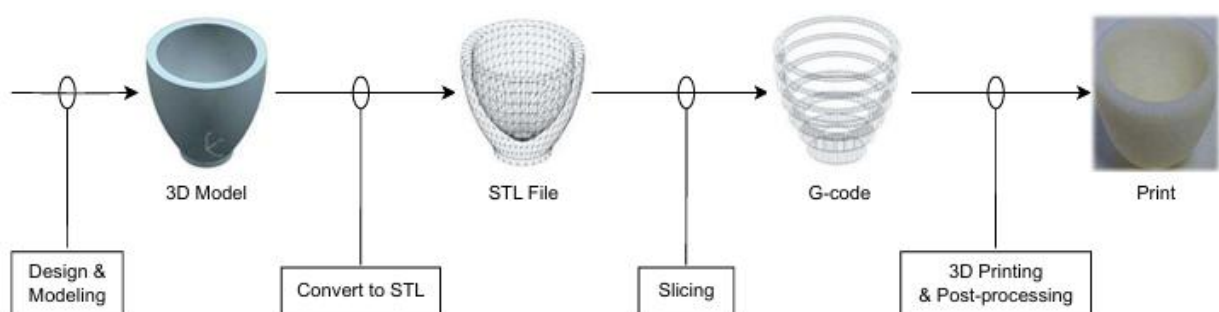


Figura 11: schema processo di stampa [32]

4.1 Additive Manufacturing di PDC

Negli ultimi anni, la produzione di materiali ceramici tramite Additive Manufacturing (AM) ha attirato sempre più interesse, principalmente a causa dell'elevato consumo energetico, e quindi dei costi elevati, associati alle tecnologie ceramiche tradizionali, oltre alle note difficoltà legate alla formatura dei materiali ceramici. L'AM consente infatti la realizzazione di nuovi componenti ceramici leggeri, caratterizzati da geometrie complesse e altamente personalizzabili, superando molte delle limitazioni imposte dai processi convenzionali.

In questo contesto, la tecnologia basata sui PDCs offre vantaggi particolarmente significativi per la fabbricazione additiva di oggetti tridimensionali. Rispetto ai sistemi convenzionali, consente infatti un processo completamente basato su precursori liquidi, garantendo un maggiore controllo sulla microstruttura e sulla composizione, e una maggiore flessibilità nella scelta della tecnologia di stampa.

La combinazione tra PDC e Additive Manufacturing rappresenta pertanto una potenziale soluzione alle principali criticità associate alla sintesi e alla lavorazione convenzionale dei ceramici avanzati, configurandosi come una delle più rilevanti frontiere tecnologiche nel settore (Fig. 12).

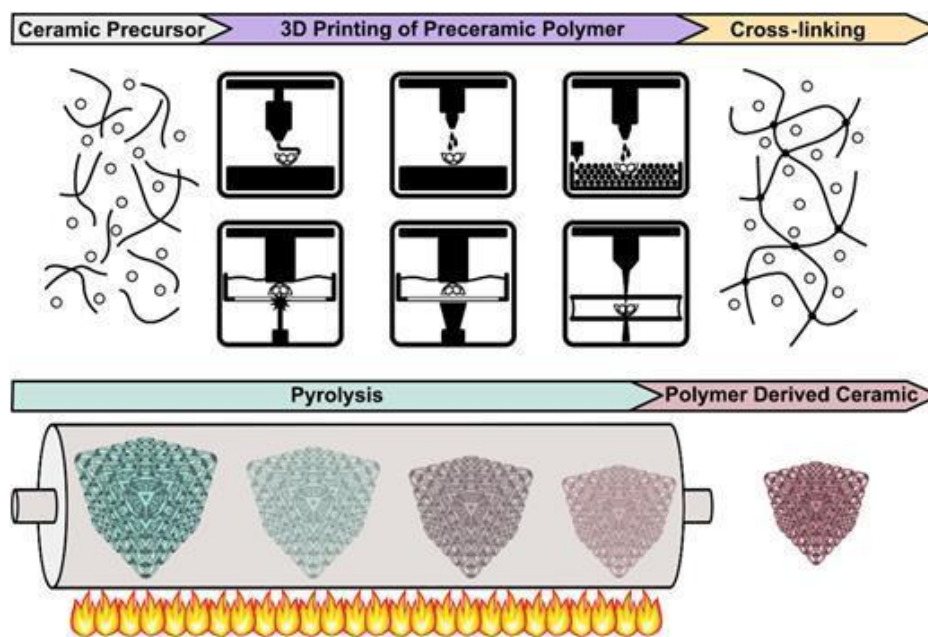


Figura 12: schema produzione PDC tramite AM [38]

Secondo lo standard internazionale ISO/ASTM International 52900, i processi di Additive Manufacturing sono classificati in sette categorie principali: binder jetting (BJ), directed energy deposition (DED), material extrusion, material jetting, powder bed fusion, sheet lamination e vat photopolymerization (Fig. 13) [39].

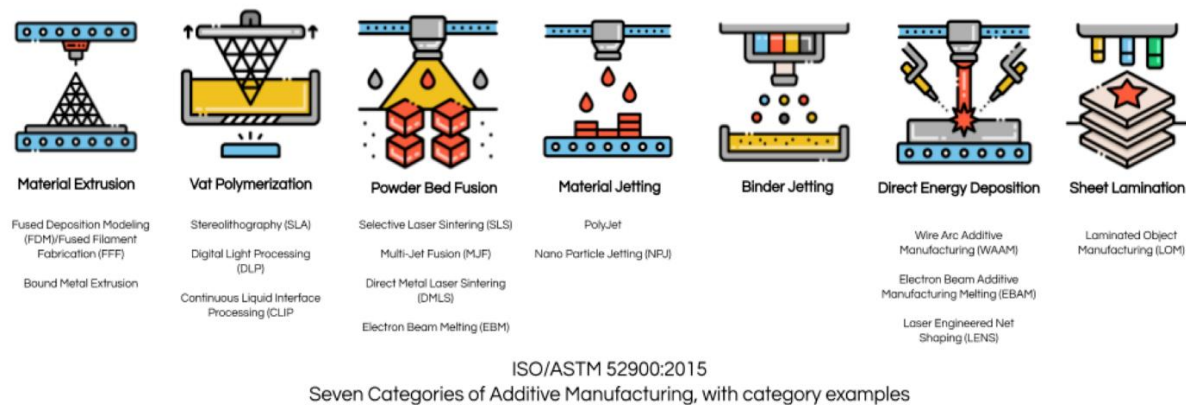


Figura 13: Categorie AM ISO/ASTM 52900 [40]

Per quanto riguarda i polymer-derived ceramics (PDCs), la selezione della tecnologia additiva più appropriata non dipende esclusivamente da parametri quali risoluzione, accuratezza geometrica o scalabilità del processo, ma risulta fortemente influenzata anche dalle proprietà intrinseche del preceramico iniziale, in particolare dalle sue caratteristiche termiche, chimiche e reologiche.

La natura dei materiali di partenza riveste infatti un ruolo centrale nel determinare la stampabilità, la risoluzione ottenibile e la fedeltà strutturale dei componenti ceramici prodotti. Affinché un precursore preceramico possa essere efficacemente processato mediante una determinata tecnica di Additive Manufacturing, esso deve soddisfare specifici requisiti imposti dal processo. Tuttavia, tali precursori polimerici possono essere opportunamente modificati mediante l'aggiunta di:

- fotoiniziatori;
- solventi;
- filler attivi o passivi;
- agenti reticolanti;
- elementi funzionali.

Queste modifiche consentono di adattare il materiale alle specifiche esigenze della tecnologia di stampa selezionata e di modulare, al contempo, le proprietà finali del componente ceramico. Tra le categorie di AM più utilizzate e maggiormente compatibili con i PDC vi è sicuramente la fotopolimerizzazione (vat photopolymerization), per via dell'elevata risoluzione e finitura superficiale [39].

Per tali motivi, nelle sezioni successive verrà approfondito il principio di funzionamento di questa tecnologia, insieme a una tecnica specifica appartenente alla stessa famiglia e impiegata nel presente lavoro di tesi.

4.2 Vat photopolymerization

Tra le diverse tecnologie additive disponibili, le tecniche di stampa più usate e interessanti sono quelle di fotopolimerizzazione indotta da radiazione ultravioletta (vat photopolymerization).

La vat photopolymerization (VPP) è una tecnica di Additive Manufacturing in cui materiali fotosensibili vengono sottoposti a un'irradiazione controllata (luce o radiazione UV) in modo da indurre la polimerizzazione selettiva strato per strato. La progressiva sovrapposizione di questi strati consente la costruzione di un oggetto tridimensionale complesso.

Tuttavia, l'applicabilità di questa tecnologia è limitata ai materiali in grado di polimerizzare sotto l'esposizione luminosa, come fotopolimeri e resine specificamente formulate per questo tipo di processo [41].

Per soddisfare tali requisiti, i polimeri preceramici vengono frequentemente funzionalizzati con gruppi fotoreticolabili, quali acrilati o metacrilati, che migliorano la solubilità, il controllo del processo di curing e l'uniformità degli strati durante la stampa [39].

La possibilità di combinare geometrie altamente complesse con funzionalità progettate a livello di materiale rende la vat photopolymerization una tecnologia chiave nel panorama dei PDC, rappresentando uno dei principali abilitatori per la fabbricazione di ceramici avanzati mediante Additive manufacturing.

Le tecniche di fotopolimerizzazione più utilizzate sono:

- Stereolithography (SLA);
- Digital Light Processing (DLP);
- Liquid Crystal Display (LCD);
- Two-Photon Polymerization (TPP);

Negli ultimi anni, numerosi studi hanno dimostrato l'efficacia di questi approcci con i PDC. In particolare, nel 2015, *Zanchetta et al.* hanno riportato per la prima volta l'applicazione dell'Additive Manufacturing ai PDC per la fabbricazione di microcomponenti ceramici ad alte prestazioni in SiOC. Tali materiali sono stati ottenuti mediante stereolitografia a partire da un precursore preceramico fotosensibile appositamente ingegnerizzato [42].

Successivamente, altri contributi hanno consolidato l'efficacia della vat photopolymerization per la realizzazione di strutture ceramiche complesse, confermando il ruolo centrale di questa tecnologia nella produzione di ceramici microstrutturati.

4.2.1 Digital Light Processing (DLP)

La Digital Light Processing (DLP), come accennato in precedenza, è una tecnologia di Additive Manufacturing appartenente alla famiglia della vat photopolymerization.

Al giorno d'oggi è tra le tecniche più diffuse per la produzione di componenti ad elevata precisione geometrica grazie alla combinazione di rapidità di processo, alta risoluzione e buona qualità superficiale [43].

Il principio di funzionamento della DLP, osservabile in Fig. 14, si basa sulla fotopolimerizzazione selettiva di una resina liquida fotosensibile mediante esposizione controllata a radiazione luminosa, generalmente ultravioletta. La sorgente luminosa viene modulata attraverso un sistema ottico digitale, tipicamente costituito da un Digital Micromirror Device (DMD), ovvero una matrice di microspecchi orientabili individualmente che consente di proiettare un pattern luminoso bidimensionale sulla superficie della resina.

Quando la radiazione colpisce la resina, i fotoiniziatori presenti nella formulazione assorbono energia luminosa e innescano la reazione di polimerizzazione.

In questo modo, l'intera sezione trasversale del layer viene solidificata simultaneamente, formando uno strato solido aderente a quello precedentemente stampato. Terminata l'esposizione, la piattaforma di costruzione si sposta verticalmente di una distanza corrispondente allo spessore del layer, consentendo il riflusso della resina liquida e la successiva esposizione.

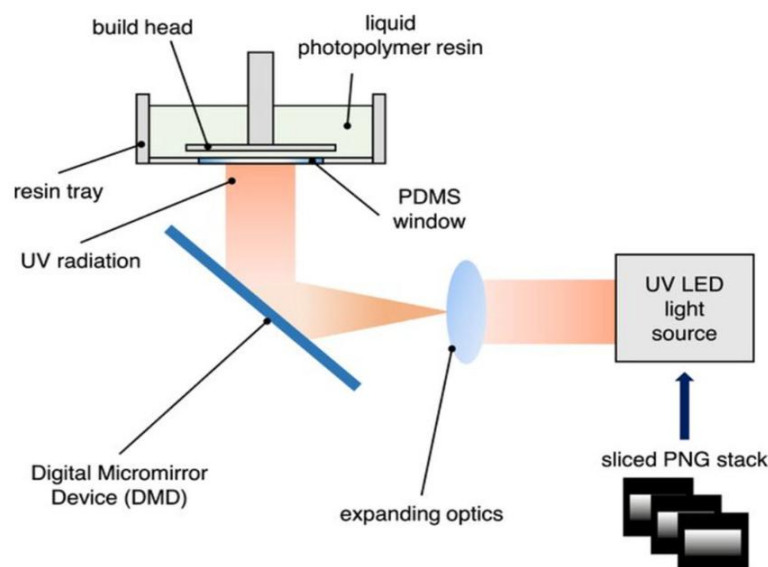


Figura 14: rappresentazione schematica DLP [44]

A differenza della stereolitografia (SLA), in cui la polimerizzazione avviene mediante scansione puntuale di un fascio laser lungo la geometria dello strato, nella DLP l'intero layer viene fotopolimerizzato in un'unica esposizione. Questa caratteristica consente una significativa riduzione dei tempi di fabbricazione e una maggiore uniformità di reticolazione, migliorando la riproducibilità del processo e rendendo la tecnologia particolarmente adatta alla produzione di strutture complesse.

Le due configurazioni geometriche principali, riportate in Fig. 15, sono:

- Bottom-up: la piattaforma di costruzione è immersa parzialmente nella vasca contenente la resina, mantenendo una distanza dal fondo trasparente pari allo spessore desiderato del layer. La sorgente luminosa UV, posta al di sotto della vasca, attraversa il fondo trasparente e proietta il pattern digitale sul sottile strato di resina intrappolato tra la base della vasca e la piattaforma. Dopo un determinato tempo di esposizione, lo

strato polimerizzato aderisce alla piattaforma di costruzione. Successivamente, quest'ultima si solleva consentendo il distacco dello strato solidificato dalla base e permettendo il riflusso di nuova resina liquida, necessaria per la formazione del layer successivo. Questa configurazione richiede un utilizzo minore di resina, quindi è preferibile per la produzione di piccoli oggetti e per la ricerca in laboratorio.

- Top-down: la sorgente luminosa è collocata al di sopra della vasca, mentre la piattaforma di costruzione risulta completamente immersa nella resina. La piattaforma viene posizionata a una profondità corrispondente allo spessore dello strato da realizzare, lasciando al di sopra di essa un sottile film di resina che viene irradiato e polimerizzato. Una volta completata la solidificazione, la piattaforma si abbassa di una distanza pari allo spessore del layer, mentre un sistema di recoating provvede a distribuire uniformemente un nuovo strato di resina liquida [43]

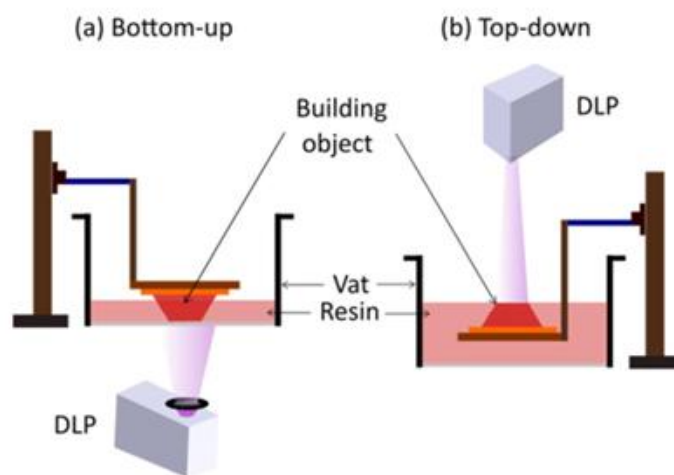


Figura 15: diverse configurazioni DLP [43]

Le prestazioni della DLP dipendono anche da alcuni parametri fondamentali, tra cui la cure depth. Essa rappresenta un parametro critico in quanto definisce la profondità di polimerizzazione indotta dalla luce all'interno della resina. Un valore troppo elevato può compromettere la risoluzione verticale, mentre un valore insufficiente può causare scarsa adesione tra strati e difetti strutturali.

Tra i principali vantaggi della tecnologia si possono quindi evidenziare l'elevata risoluzione laterale, l'ottima qualità superficiale, la rapidità di produzione e la possibilità di realizzare geometrie complesse con dettagli micrometrici, proprietà funzionali per la produzione di PDC.

Alla luce di queste considerazioni, il presente lavoro di tesi si propone di sviluppare e caratterizzare sistemi a base di polimeri preceramici processabili mediante stampa 3D, con particolare attenzione alla loro conversione in materiali ceramici per potenziali applicazioni in ambito biomedicale.

5 Materiali e metodi

Il processo di preparazione è stato suddiviso in quattro passaggi principali:

1. la preparazione della pasta, quindi la misurazione della “cure depth”;
2. l’operazione di stampa;
3. trattamenti termici per la conversione in ceramico;
4. operazioni di caratterizzazione dei pezzi;

Tali procedimenti verranno illustrati nel dettaglio nelle sottosezioni seguenti.

5.1 Materiali

Per la formulazione della pasta da stampare tramite stampa DLP, è stato utilizzato un polimero precursore polisilazanico, disponibile in commercio, denominato Durazane 1800 (Merck KGaA).

5.1.1 Durazane 1800

Il Durazane 1800 (Merck KGaA) appartiene alla famiglia degli organopolisilazani. In particolare, è una resina liquida trasparente, caratterizzata da bassa viscosità e dall’assenza di solventi [49]. Le sue ottime proprietà di adesione, durezza, idrorepellenza e di barriera, lo rendono particolarmente utile nei rivestimenti di substrati metallici, offrendo vantaggi come la protezione da graffi, da ossidazione ad alte temperature, e dalla corrosione.

Come osservabile in Fig. 16, ha una catena principale composta da atomi di Si e N, funzionalizzata con gruppi laterali idrogeno, metilici (CH_3) e vinilici ($\text{CH}=\text{CH}_2$). La presenza di eventuali gruppi organici laterali ne riduce la reattività.

Il Durazane può essere mescolato a freddo con qualsiasi altra resina o composto senza che si verifichino reazioni chimiche tra i reagenti. La reticolazione del polimero avviene principalmente attraverso reazioni di idrolisi e policondensazione, con la formazione di gruppi silanolo. Tale reazione può avvenire in atmosfera inerte o in aria, e le proprietà del rivestimento finale dipenderanno in parte da questa scelta. La trasformazione in silice del polimero avviene anche quando riscaldato a temperature superiori a 450°C .

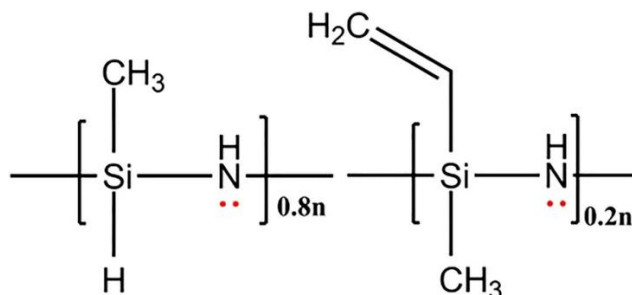


Figura 16: struttura chimica semplificata Durazane 1800 [50]

5.2 Produzione della pasta

Per produrre la pasta da stampare si è seguito il protocollo riportato nell'articolo "*High strength and microwave-absorbing polymer-derived SiCN honeycomb ceramic prepared by 3D printing*" di Pan et al [45]. I materiali utilizzati per produrre la pasta, oltre al Durazane 1800, sono il monomero TMPTA (triacrilato di trimetilolpropano) e il fotoiniziatore BAPO (bis-(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfin ossido).

Il TMPTA è un monomero acrilato trifunzionale ampiamente utilizzato nella stampa UV-3D per via della presenza di tre gruppi acrilati reattivi, che consentono la formazione di reti polimeriche altamente crosslinkate mediante polimerizzazione radicalica. Viene impiegato principalmente per la sua elevata reattività, la rapida velocità di curing, la capacità di migliorare le proprietà meccaniche del materiale finale e la riduzione della viscosità delle formulazioni resinose [[46], [47]].

Il BAPO, invece, è un fotoiniziatore di tipo I che, quando irradiato con luce UV o visibile, subisce un processo di α -cleavage (scissione omolitica del legame adiacente al gruppo carbonilico) generando radicali liberi altamente reattivi, responsabili dell'avvio della polimerizzazione radicalica delle resine acrilate. È ampiamente utilizzato nelle formulazioni fotopolimerizzabili grazie alla sua elevata efficienza di generazione radicalica e all'ampio spettro di assorbimento. Tali caratteristiche lo rendono particolarmente adatto alle applicazioni di fotopolimerizzazione e ai processi di stampa 3D basati su stereolitografia e sorgenti LED a 405 nm [48].

Per alcuni test sulla cure depth, inoltre, è stato sostituito il TMPTA con l'HDDA (1,6-esandiolo diacrilato), un monomero acrilato bifunzionale anch'esso molto diffuso per la stampa 3D (Sigma Aldrich).

Il metodo di produzione della pasta, unico per tutte le formulazioni oggetto di test, si articola nei seguenti passaggi:

1. Pesatura delle quantità di Durazane 1800 e del monomero TMPTA, a seconda delle proporzioni prestabilite (1:1, 2:1, 3:1).
2. Mixing della soluzione attraverso il miscelatore Thinky Mixer a 800 rpm per 15 minuti, a temperatura ambiente. L'utilizzo del mixer è stato sostituito in seguito da un agitatore magnetico, sempre con gli stessi parametri, in quanto i due componenti sono entrambi in fase liquida;
3. Pesatura e aggiunta del fotoiniziatore BAPO. Le quantità sono state pesate in percentuale del peso del monomero (wt%) ma verranno riportate in percentuale rispetto al peso della miscela;
4. Ulteriore fase di mixing con il miscelatore Thinky Mixer, a 800 rpm per 15 minuti e conservazione con fogli d'alluminio per evitare reazioni indesiderate dovute alla luce ambientale. Questa volta è stato utilizzato il mixer poiché il BAPO ha fase solida, in polvere. La quantità di BAPO è stata modulata per evitare una polimerizzazione eccessiva della pasta. Infatti, un aumento della concentrazione di fotoiniziatore non comporta necessariamente un incremento del grado di polimerizzazione; al contrario, oltre una certa soglia può determinare un effetto opposto, riducendo l'efficacia del processo [51].

Volendo evitare una pre-reticolazione indesiderata della pasta, sono state eseguite delle prove per valutare eventuali reazioni: le prime sono state eseguite osservando 3 miscele di Durazane 1800 e TMPTA, ottenute facendo variare la quantità di polimero, rispettando le dovute proporzioni con il monomero.

La prima miscela è quindi composta da 1g di Durazane e TMPTA (rapporto 1:1), la seconda da 2g di Durazane (rapporto 2:1) e infine la terza da 3g di Durazane (3:1).

Tali miscele sono state osservate per 100 minuti, con step di osservazione ogni 10 minuti, per valutare eventuali reazioni.

Durante i 100 minuti non sono stati rilevati cambiamenti, come visibile ad esempio nelle Figure 17a e 17b, corrispondenti a 10 minuti e 40 minuti di osservazione. È stato dedotto, di conseguenza, che Durazane e TMPTA non reagiscono tra di loro nel breve termine.

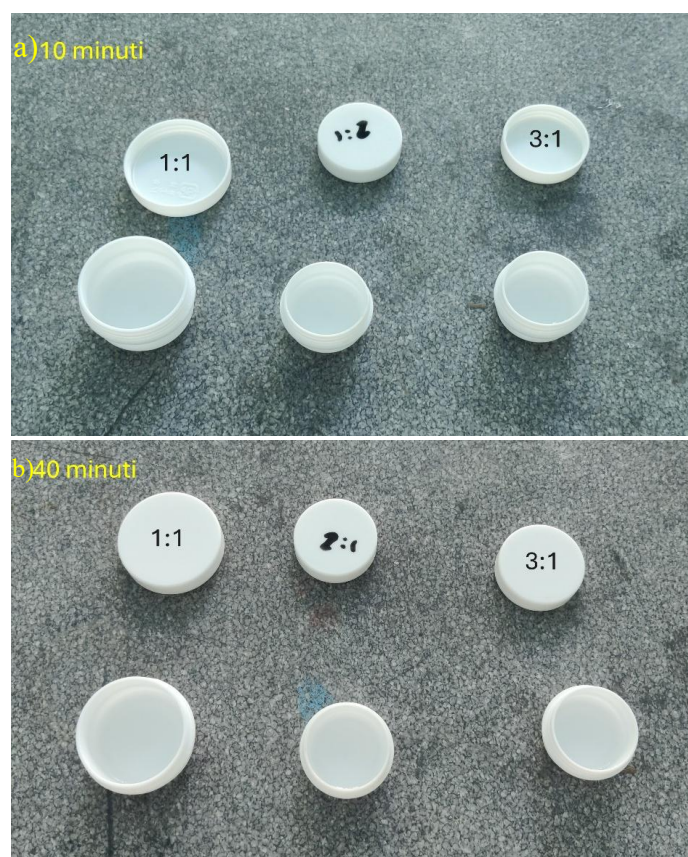


Figura 17: foto scatoline per test di reazione Durazane TMPTA dopo (a)10 min e (b)40 min

Una volta effettuata questa prima verifica, ne è stata eseguita una seconda aggiungendo 10 mg di fotoiniziatore BAPO (1 wt% rispetto al TMPTA) per ogni formulazione.

Anche in questo caso l'osservazione è durata 100 minuti, con step di 10 minuti per ogni controllo. Per quanto riguarda la miscela 1:1, è stato notato un inizio di polimerizzazione dopo circa 20 minuti, poi completata a 90 minuti.

La miscela 2:1 ha presentato segni di inizio polimerizzazione dopo 30 minuti, sebbene al termine dei 100 minuti risultasse ancora liquida, segno di una reticolazione parziale.

Infine, in merito alla terza miscela (3:1), non sono state riscontrate reazioni di polimerizzazione per tutta la durata del test.

Come ultima verifica, sono state testate possibili reazioni tra Durazane e BAPO considerando due ambienti diversi: all'interno della stampante, quindi schermata dalla luce esterna e

all'esterno.

Dopo 100 minuti di osservazione, sempre con step di 10 minuti, non è stata riscontrata alcuna reazione, per cui si è assunto che la formulazione Durazane/BAPO non sia reattiva.

Questo test ha permesso di individuare le misure precauzionali necessarie per evitare la polimerizzazione prematura della pasta prima della stampa, oltre a definire in quale fase della preparazione tali accorgimenti dovessero essere adottati. Considerata l'elevata reattività osservata dopo l'aggiunta del fotoiniziatore, i contenitori sono stati sistematicamente avvolti in fogli di alluminio, in modo da prevenire qualsiasi reazione indotta dalla luce prima della stampa.

5.3 Prove Cure Depth

In seguito ai passaggi descritti nella sezione precedente, sono state quindi effettuate numerose prove di misurazione della cure depth.

La cure depth rappresenta, infatti, un parametro fondamentale per la stampa 3D, ed è definita come lo spessore che viene polimerizzato in seguito ad una singola esposizione luminosa.

È esprimibile tramite l'equazione di Jacobs, basata sulla legge di Lambert-Beer:

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

dove D_p corrisponde alla profondità di penetrazione, E_c all'energia critica, ovvero la minima energia necessaria per poter avere una polimerizzazione stabile ed E_{max} all'energia luminosa effettivamente ricevuta durante l'esposizione.

La cure depth deve essere adeguatamente regolata considerando lo spessore di layer desiderato. Questo aiuta a prevenire il deterioramento delle prestazioni di stampa, come il fallimento dell'adesione tra layer oppure un fenomeno di eccesso di polimerizzazione, nel quale l'area polimerizzata aggiuntiva si estende oltre i limiti geometrici previsti [52].

Se infatti il valore di cure depth è simile a quello dello spessore del layer potrebbe occorrere il cosiddetto fenomeno di delaminazione, cioè la mancata adesione tra strati adiacenti.

Viceversa, se il valore di cure depth è molto maggiore possono verificarsi fenomeni di sovrapolimerizzazione con una perdita di risoluzione.

Occorre, quindi, trovare un valore di cure depth che sia maggiore dalle 2 alle 4/5 volte lo spessore del layer desiderato: nel caso di questo lavoro di tesi, il valore desiderato di cure depth variava in un range tra 400 e 450 μm , per ottenere spessori del layer pari a 100 μm .

Per ogni formulazione sono state eseguite prove multiple, seguendo sempre lo stesso iter: la pasta viene prelevata in piccole quantità e sparsa con forma circolare su un vetrino; il vetrino viene quindi adagiato all'interno della stampante, e irradiato per tempi e potenze stabiliti in precedenza.

Una volta effettuata la polimerizzazione, il vetrino viene rimosso dalla stampante e lavato con isopropanolo e un pennellino, per la rimozione della pasta non reticolata.

Infine, viene misurato lo spessore del campione polimerizzato tramite un micrometro di precisione. Ogni operazione di misurazione è stata effettuata in triplicato.

La variazione di potenze e di tempi in questo lavoro di ricerca non ha seguito una sequenza precisa per ogni formulazione: per ogni prova, infatti, questi parametri sono stati modificati in funzione degli spessori ottenuti e della consistenza del materiale.

Ad esempio, se il pezzo ottenuto avrà uno spessore troppo basso o troppo fragile, la prova seguente verrà effettuata aumentando la potenza o il tempo, non superando i 10 secondi.

5.3.1 Prove 1:1 Durazane/TMPTA

La formulazione 1:1, utilizzando 1g di Durazane 1800 e 1g di TMPTA, è stata la prima oggetto di testing. Le prove effettuate sono riportate nella Tabella 1, dove si può osservare la variazione dei parametri di polimerizzazione (tempo e potenza), oltre alla modifica della quantità di BAPO. Le condizioni evidenziate sono quelle poi selezionate per il processo di stampa. I risultati di queste prove verranno discussi nella sezione 6.

Tabella 1: prove con formulazione 1:1 Durazane:TMPTA

<i>Rapporto</i>	<i>BAPO (wt%)</i>	<i>Potenza (mW/cm²)</i>	<i>Tempo (s)</i>
<i>1:1</i>	0,5% (10 mg)	12 (50%)	10
			5
			1
	10		
	5		
	3		
	0,99% (20 mg)	7.1 (30%)	10
			5
			3
		4.5 (20%)	10
			5
			3
	1,23% (25 mg)	4.5 (20%)	2
			1
			5
		2.4 (10%)	3
			2
3			

5.3.2 Prove rapporto 2:1 Durazane/TMPTA

Tabella 2: prove con formulazione 2:1 Durazane:TMPTA

Rapporto	BAPO (wt%)	Potenza (mW/cm²)	Tempo (s)
2:1	0,33% (10 mg)	12 (50%)	10
			5
	0,66% (20 mg)	4.5 (20%)	10
			5
	0,83% (25 mg)	2.4 (10%)	10
		12 (50%)	10
		4.5 (20%)	10
		2.4 (10%)	5

5.3.3 Prove rapporto 3:1 Durazane/TMPTA

La formulazione 3:1 (Tabella 3) non è stata testata molto poiché, come si vedrà anche dai risultati nella sezione successiva, l'eccessiva presenza di Durazane ostacola la polimerizzazione e di conseguenza la pasta reticolata presenta delle proprietà meccaniche non adeguate al processo di stampa. Per questi motivi, in questo lavoro di tesi ci si è focalizzati su formulazioni con quantità di Durazane minori.

Tabella 3: prove con formulazione 3:1 Durazane:TMPTA

Rapporto	BAPO (wt%)	Potenza (mW/cm²)	Tempo (s)
3:1	0,25% (10 mg)	12 (50%)	10
			5
			4
			2

5.3.4 Prove rapporto 1:1 Durazane/HDDA

Come già accennato in precedenza, sono stati effettuati dei test anche sostituendo il monomero di partenza, passando quindi da TMPTA a HDDA (esandiolo diacrilato).

Anche in questo caso sono state utilizzate 3 diverse formulazioni, con la medesima quantità di BAPO utilizzata in precedenza, ovvero l'1 % in peso rispetto al monomero.

La principale differenza rispetto ai test con il TMPTA consiste nel fatto che, per ogni

composizione, non è stata modificata la quantità di Durazane, ma la quantità di monomero, per poter verificare le proprietà meccaniche, in quanto una maggiore quantità di monomero porta ad una polimerizzazione maggiore e, di conseguenza, valori di cure depth e durezza maggiori, anche a basse potenze.

Le prove con le 3 diverse formulazioni sono quindi elencate di seguito, la composizione 1:1 nella Tabella 4 osservabile di seguito, mentre per quelle 1:1,5 e 1:2 rispettivamente nelle Tab. 5 e 6 delle sottosezioni seguenti.

Tabella 4: prove con formulazione 1:1 Durazane:HDDA

Rapporto	Potenza (mW/cm²)	Tempo (s)
1:1	12 (50%)	10
		8
		7
		5
	7.1 (30%)	10
		8
		7
		5
	15.9 (70%)	7
		6
		5

È stato inoltre osservato che, dopo due ore di prove, non sono avvenute reazioni spontanee all'interno del contenitore, e che quindi non si ha reattività, quantomeno nel breve termine.

5.3.5 Prove rapporto 1:1,5 Durazane/HDDA

Tabella 5: prove con formulazione 1:1,5 Durazane:HDDA

Rapporto	Potenza (mW/cm²)	Tempo (s)
1:1,5	12 (50%)	10
		7
		5
	7.1 (30%)	10
		5
	4.5 (20%)	10
		5

5.3.6 Prove rapporto 1:2 Durazane/HDDA

Tabella 6: prove con formulazione 1:2 Durazane:HDDA

Rapporto	Potenza (mW/cm²)	Tempo (s)
1:2	12 (50%)	10
		5
		4
	7.1 (30%)	10
		8
		7
		10
	4.5 (20%)	9
		8
		7
		5

5.3.7 Prove con grafite

Ulteriori prove, al fine di migliorare le proprietà meccaniche e ridurre la cure depth, sono state effettuate inserendo un filler solido, la grafite. L'aggiunta è avvenuta al termine delle procedure standard, pesando in percentuale rispetto al monomero, come per il fotoiniziatore, ed è stato effettuato un altro passaggio di mixing all'interno del Thinky Mixer per 15 minuti a 800 rpm. Sono state utilizzate due composizioni, entrambe caratterizzate dallo stesso rapporto Durazane:TMPTA, pari a 2:1, e dalla stessa quantità di BAPO, 1 wt% rispetto al monomero. L'unica variazione è data dalla quantità di grafite, prima al 3,2 wt% (100mg) e successivamente al 1,6 wt% (50 mg).

Anticipando brevemente i risultati, riportati nella sezione 6.1.7, non sono state effettuate ulteriori prove oltre a quelle elencate nella Tabella 7, in quanto l'aggiunta della componente solida ha impedito quasi totalmente la polimerizzazione e quindi l'ottenimento di un risultato.

Tabella 7: prove con grafite (2:1 Durazane:TMPTA, 1 wt% BAPO)

Grafite (wt%)	Potenza (mW/cm²)	Tempo (s)
3,2 (100 mg)	12 (50%)	10
		5
	15,9 (70%)	10
	21,6 (90%)	10
	24 (100%)	10
1,6 (50 mg)	12 (50%)	10
	15,9 (70%)	10
	21,6 (90%)	10
	24 (100%)	10

5.4 Stampa 3D

L'effettiva stampa è avvenuta a valle della selezione delle due ricette che presentavano un equilibrio ottimale tra solidità e cure depth desiderata.

La prima composizione, chiamata Ricetta 1, evidenziata nella sezione 5.3.1, è composta da un rapporto 1:1 tra Durazane e TMPTA, e dal 1,23 wt% di BAPO.

Per quanto riguarda la seconda composizione, Ricetta 2 (sezione 5.3.2), è stata scelta una composizione 2:1 Durazane:TMPTA, con il 0,83 wt% di BAPO.

Entrambe le ricette sono state testate, e quindi stampate, con una potenza pari a 4.5 W (20%), ma con tempi diversi: per la 1 il tempo di esposizione è uguale a 3s, per la 2 invece 5s.

Per le operazioni di stampa sono state quindi preparate le ricette secondo l'iter precedentemente descritto nella sezione 5.2, ma in quantità maggiori: per la ricetta 1 sono stati pesati 20g di Durazane e 20g di TMPTA, quindi 0,5g di BAPO; per l'altra 30g di Durazane e 15 di TMPTA, con 0,375g di BAPO. Le due ricette sono state riassunte nella Tabella 8:

Tabella 8: ricette selezionate per la stampa

<i>Ricetta</i>	<i>Rapporto Dur:TMPTA</i>	<i>BAPO</i>	<i>Potenza (mW/cm²)</i>	<i>Tempo (s)</i>
1	1:1 (20g:20g)	1,23 wt% (0,5g)	4.5 (20%)	3
2	2:1 (30g:15g)	0,83 wt% (0,375g)		5

È stato quindi preparato il file STL, contenente dei cilindri di dimensione 10,05 x 10,05 x 3,6 mm, e dei giroidi di dimensione 11,26 x 11,26 x 8 mm, impostando accuratamente i parametri di stampa.

Tra i parametri principali vi sono sicuramente lo spessore del layer, settato a 100 µm, il tempo di esposizione e la potenza. Questi due parametri sono stati selezionati a seconda della ricetta utilizzata per il processo di stampa: come già riportato precedentemente, 3s per la ricetta 1 e 5s per la ricetta 2. Per il burn-in, sono stati scelti tempi di esposizioni doppi, al fine di garantire un'adesione maggiore dei primi strati alla piattaforma di stampa.

Il burn-in infatti rappresenta la fase iniziale del processo di stampa DLP in cui i primi layer del manufatto vengono esposti alla radiazione luminosa, o meglio sovraesposti, per un tempo maggiore rispetto ai successivi strati di stampa. Lo scopo principale di questa procedura è quello di garantire una forte adesione tra il pezzo stampato e la piattaforma di costruzione, creando una base stabile su cui far crescere correttamente l'intera struttura.

Al termine dell'operazione di stampa, ai campioni sono state rimosse eventuali impurità mediante isopropanolo, e sono stati successivamente inseriti in un dispositivo per il post-curing per 180 s (Asiga Flash Cure Box).

5.5 Trattamenti termici

I campioni stampati sono stati successivamente sottoposti a trattamenti termici controllati al fine di promuovere la conversione del polimero in materiale ceramico. I cicli termici sono stati eseguiti in forno (Carbolite 1300) seguendo rampe di riscaldamento progressive.

I parametri di tali cicli termici sono stati stabiliti a seguito di analisi TGA (ThermoGravimetric Analysis), descritte brevemente nella sezione 5.6 e i cui risultati verranno discussi nella 6.3, che hanno evidenziato una perdita netta di massa fino a 800°C.

Sono stati eseguiti due differenti trattamenti termici (Fig. 18), entrambi in aria, che differiscono principalmente per la temperatura finale: entrambi i trattamenti prevedevano una prima fase di riscaldamento da temperatura ambiente fino a 190 °C con una velocità di 18 °C/h e un dwell di 1 h. Successivamente, il riscaldamento tra 190 e 450 °C è stato effettuato con una rampa più lenta (12 °C/h) e un dwell di 3 h, intervallo particolarmente critico per i processi di decomposizione organica e per l'evoluzione dei prodotti gassosi derivanti dalla degradazione dei gruppi acrilati e del fotoiniziatore. Una ulteriore fase di trattamento tra 450 e 625 °C, eseguita a 18 °C/h con un dwell di 2 h, ha favorito l'avanzamento della ceramizzazione del polisilazano.

Da 625 °C in poi i due trattamenti termici divergono: nel primo caso, i campioni sono stati ulteriormente riscaldati fino a 1100 °C, con una rampa di 18 °C/h fino a 800 °C e successivamente di 60 °C/h fino alla temperatura finale; nel secondo trattamento, invece, il ciclo è stato arrestato a 800 °C, sempre con rampa di 18°C/h, per poi mantenere un dwell di 2 h. A seguito di quest'ultimo periodo di dwell, per entrambi i trattamenti termici è stato previsto un raffreddamento fino a temperatura ambiente, con rampa decrescente pari a 240 °C/h.

Le differenti temperature finali sono state selezionate per valutare l'influenza del trattamento termico sul grado di ceramizzazione, sulla stabilità strutturale e sull'evoluzione delle proprietà del materiale ottenuto.



Figura 18: schema trattamenti termici

5.6 Tecniche di caratterizzazione

Al fine di valutare l'evoluzione chimica, strutturale e morfologica dei campioni ottenuti, sono state impiegate diverse tecniche di caratterizzazione, ognuna scelta per analizzare specifiche proprietà o aspetti del prodotto finale.

5.6.1 Analisi termiche

Le analisi termiche sono state eseguite per selezionare il tipo di trattamento termico al quale sottoporre le strutture stampate e per studiare il comportamento del materiale al variare della temperatura. Permettono quindi di investigare fenomeni quali transizioni termiche, decomposizione, stabilità termica e variazioni di massa associate ai trattamenti termici.

Le tecniche utilizzate sono state:

- **TGA:** l'analisi termogravimetrica è una tecnica utilizzata per monitorare la variazione di massa di un campione in funzione della temperatura, durante un trattamento termico controllato. Nel corso dell'analisi, il campione viene riscaldato secondo una specifica rampa termica in atmosfera controllata, mentre una bilancia ad alta sensibilità registra continuamente le variazioni di massa. Questa tecnica è stata fondamentale per strutturare i trattamenti termici;
- **DSC:** la calorimetria differenziale a scansione è una tecnica termoanalitica utilizzata per misurare il flusso di calore associato ai processi fisici o chimici che avvengono nel materiale durante i trattamenti termici controllati. Fornisce informazioni quantitative sulla fusione, sulla cristallizzazione e sulle transizioni vetrose, rendendolo particolarmente adatto allo studio delle miscele di polimeri. Il principio di funzionamento si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e un riferimento, tutti e due sottoposti al medesimo programma termico.

5.6.2 Analisi fisico-chimiche

Le analisi fisico-chimiche sono state utilizzate per studiare la composizione chimica, la struttura interna e le caratteristiche cristallografiche dei campioni. Tali tecniche consentono di ottenere informazioni fondamentali riguardanti l'evoluzione del materiale durante i processi di polimerizzazione e trattamento termico, oltre a permettere la valutazione della qualità strutturale dei campioni ottenuti.

Tra questa tipologia di analisi, in questo lavoro di tesi sono state utilizzate:

- **FTIR:** la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è basata sulla misurazione dello spettro di assorbimento in seguito ad irraggiamento con luce nella banda infrarossa media (tra 400 e 4000 cm^{-1}) [53].

Permette quindi di identificare i principali gruppi funzionali presenti nel materiale e monitorare eventuali variazioni chimiche dovute ai processi di polimerizzazione e trattamento termico;

- **XRD:** la diffrazione a raggi X è una tecnica di analisi non distruttiva utilizzata per investigare la struttura cristallina dei materiali. Il principio di funzionamento si basa sull'interazione dei raggi X con la struttura atomica per ottenere informazioni strutturali e di stato tensionale, oltre a identificare le fasi cristalline;
- **CT-SCAN:** La microtomografia computerizzata a raggi X è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva che consente di ottenere immagini tridimensionali della struttura interna del campione tramite l'acquisizione di una serie di radiografie a raggi X da differenti angolazioni. Si basa sulla diversa attenuazione dei raggi X da parte dei materiali attraversati, permettendo la ricostruzione tridimensionale della geometria interna del campione.

6 Risultati

All'interno di questa sezione viene riportata l'analisi dei risultati ottenuti, descrivendo prima quelli relativi agli spessori dopo le prove di cure depth, poi quelli sui pezzi post-stampa 3D, infine la caratterizzazione completa dei campioni in seguito ai trattamenti termici.

6.1 Prove Cure Depth

Per quanto riguarda la misurazione degli spessori in seguito alle prove di cure depth, i diversi test sono stati divisi a seconda della composizione della pasta.

Per quanto riguarda l'effettiva riuscita di questi test, le paste realizzate hanno dimostrato ottima fotoreattività, in alcuni casi anche eccessiva.

Nelle prime due prove (1:1 e 2:1 con 1 wt% di BAPO rispetto al monomero), infatti, la pasta ha presentato segni di reticolazione dopo tempi relativamente brevi, intorno ai 10/20 minuti, rendendo impossibili ulteriori misurazioni. Ciò può essere dovuto anche ad esposizione involontaria alle radiazioni luminose.

6.1.1 1:1 Durazane:TMPTA

Il grafico riportato in Figura 19 mostra gli esiti delle prove di cure depth, ponendo in risalto l'influenza della concentrazione di BAPO sullo spessore ottenuto facendo polimerizzare la formulazione 1:1 Durazane 1800:TMPTA, al variare del tempo di esposizione e della potenza UV.

I risultati evidenziano come per potenze pari al 50% (12 mW/cm^2), le due formulazioni contenenti 0,5 wt% e 0,99 wt% di BAPO hanno mostrato spessori troppo elevati. In particolare, il campione con 0,99 wt% ha raggiunto valori intorno a $1100 \mu\text{m}$, per 10 s di esposizione, mentre il sistema con 0,5 wt% si è attestato intorno ai $650\text{--}700 \mu\text{m}$. Inoltre, con bassi tempi di esposizione la formulazione con 0,5 wt% non ha mostrato una polimerizzazione sufficiente, generando un campione particolarmente fragile al minimo contatto.

Per questo motivo è stato deciso di proseguire solo con quantità maggiori di BAPO e riducendo la potenza: al 30% (7.1 mW/cm^2) si osserva una diminuzione generale dello spessore polimerizzato, con valori compresi tra circa 580 e $860 \mu\text{m}$ (0,99 wt% BAPO). Questi spessori sono stati ritenuti ancora elevati, nonostante le buone proprietà meccaniche, per cui è stata ridotta ulteriormente la potenza.

Al 20% (4.5 mW/cm^2), la formulazione con il 0,99 wt% di BAPO ha mostrato un'ulteriore riduzione degli spessori. Tuttavia, per valori di tempo compresi tra 10 e 3s, i valori ottenuti non sono stati ritenuti ancora sufficienti, nonostante quelli relativi a quest'ultimo valore di tempo si avvicinassero particolarmente (intorno ai $480 \mu\text{m}$).

Riducendo ulteriormente il tempo di esposizione, si sono però ottenuti dei campioni eccessivamente fragili.

Per quanto riguarda la formulazione con il 1,23 wt% di BAPO, sempre alla medesima potenza, i risultati ottenuti per 3s di esposizione sono stati ottimi, sia in termini di dimensioni, pari a

circa 410 μm , che di stabilità meccanica. Per questi motivi, tale composizione è stata selezionata per la fase di stampa successiva (Ricetta 1).

Per tempi inferiori, i prodotti ottenuti sono risultati eccessivamente fragili, al punto da compromettere parzialmente la misurazione.

Infine, alla potenza del 10% (2.4 mW/cm^2) sono stati ottenuti spessori bassi, compresi tra circa 280 e 530 μm in funzione del tempo di esposizione. Per entrambe le formulazioni, ai tempi di esposizione più brevi i campioni hanno mostrato proprietà meccaniche non adeguate alla stampa, risultando fragili. Questi aspetti sono visibili anche in Fig. 20, dove alcuni campioni appaiono non completi o in forma gelatinosa, ad eccezione per le prove con il 20% della potenza per 3s di esposizione. Tutti i campioni presentano un diametro pari a 14mm, avendo impostato uno spot radius pari a 7mm.

L'incremento del contenuto di BAPO ha quindi consentito di migliorare non solo la cure depth, ma anche la stabilità meccanica dei green body. Tuttavia, un ulteriore aumento al 1,234 wt% non ha portato a un incremento proporzionale dello spessore, mostrando in diversi casi valori inferiori rispetto alla formulazione al 0,99 wt%.

Tale comportamento può essere associato a fenomeni di eccessivo assorbimento della radiazione UV da parte del fotoiniziatore, che induce una polimerizzazione superficiale più rapida, limitando quella degli strati successivi. Inoltre, la relazione tra la concentrazione del fotoiniziatore e l'efficienza della polimerizzazione non è lineare, per cui oltre una certa quantità ottimale il processo risulta maggiormente disordinato e difficilmente controllabile [51].

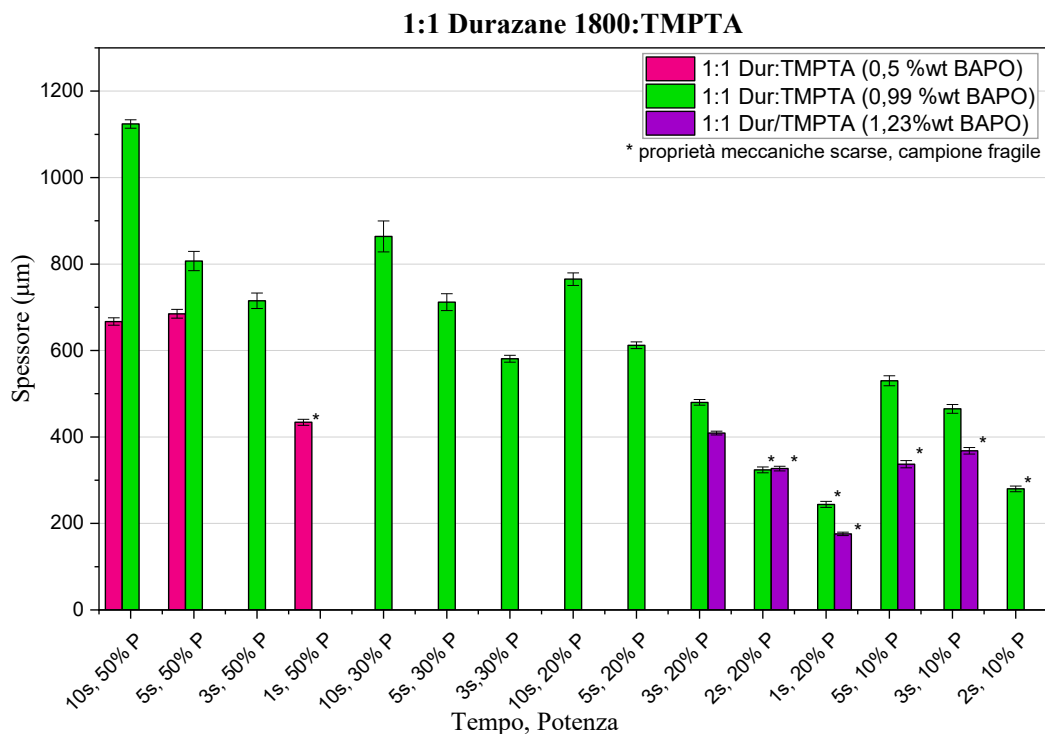


Figura 19: risultati prove cure depth 1:1 Durazane:TMPTA



Figura 20: campioni prove cure depth 1:1 Dur:TMPTA

6.1.2 2:1 Durazane:TMPTA

I risultati della formulazione 2:1 Durazane 1800:TMPTA sono stati riportati in Figura 21.

Alle condizioni di 50% di potenza UV, la formulazione contenente 0,33 wt% di BAPO ha mostrato spessori di circa 500 μm sia a 10 s che a 5 s di esposizione; tuttavia, i campioni ottenuti presentavano proprietà meccaniche non sufficienti e risultavano eccessivamente delicati. Incrementando la concentrazione di BAPO al 0,83 wt%, lo spessore polimerizzato aumenta sensibilmente, raggiungendo circa 800 μm a 10 s di esposizione.

Riducendo la potenza al 20%, gli spessori ottenuti diminuiscono progressivamente. In particolare, con 0,66 wt% di BAPO si osservano valori di circa 670 μm a 10 s e circa 520 μm a 5 s. La formulazione con 0,83 wt% di BAPO mostra invece uno spessore leggermente inferiore a 10 s, pari a circa 630 μm , mentre a 5 s si registra una riduzione più marcata fino a circa 430 μm . Quest'ultimo valore è stato ritenuto ottimale per i passaggi successivi, quindi selezionato per il processo di stampa (Ricetta 2).

Ad una potenza pari al 10%, analizzata unicamente per il tempo di esposizione di 10 s, la formulazione contenente 0,66 wt% di BAPO ha mostrato uno spessore di circa 460 μm , ma mentre quella al 0,83 wt% ha raggiunto valori prossimi a 670 μm .

Nel complesso, gli spessori ottenuti risultano inferiori rispetto alla formulazione 1:1, evidenziando una minore risposta del sistema alla fotopolimerizzazione, probabilmente legata al maggiore contenuto di polisilazano all'interno della miscela.

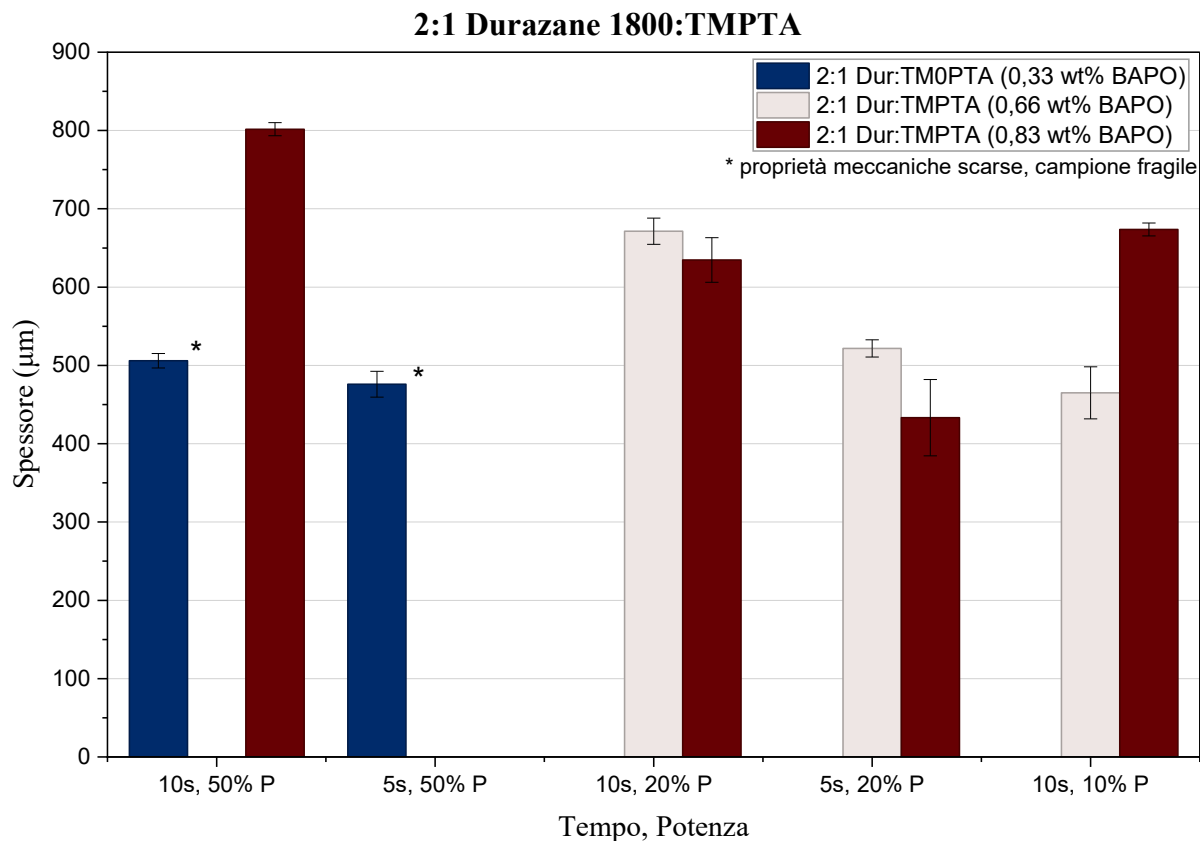


Figura 21: grafico spessori prove cure depth 2:1 Durazane:TMPTA

6.1.3 3:1 Durazane:TMPTA

Per quanto riguarda quest'ultima formulazione, in Fig. 22 sono osservabili i risultati: il campione esposto per 10 s raggiunge circa 415 µm di spessore, che si riduce a circa 375 µm per 5 s e 300 µm per 4s. Tali campioni hanno però presentato esigue proprietà meccaniche, complicando la corretta misurazione.

Come già accennato nella sottosezione 5.3.3, il motivo principale di questa fragilità è riconducibile all'eccessiva presenza di Durazane, che può limitare l'efficienza della reticolazione fotopolimerica.

Per questi motivi, questa formulazione è stata messa da parte, ponendo maggiore attenzione su altri tipi di formulazioni con quantità inferiori di Durazane.

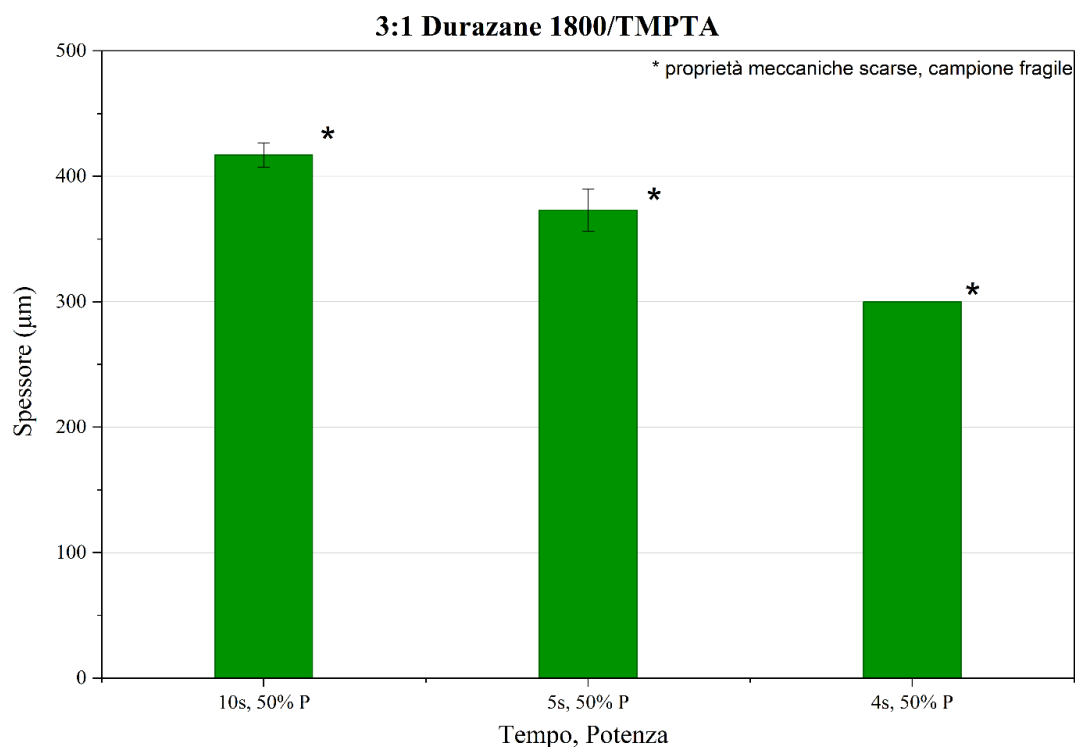


Figura 22: grafico risultati prove cure depth 3:1 Durazane:TMPTA

6.1.4 1:1 Durazane:HDDA

Il grafico in Fig. 23 mostra l'andamento dello spessore ottenuto per la formulazione 1:1 Durazane:HDDA : si può osservare che, al 50%, i campioni esposti per 10 s e 8 s mostrano spessori molto simili, rispettivamente intorno a 660 µm e 650 µm, mentre una riduzione ulteriore del tempo determina un calo progressivo fino a circa 580 µm per 7 s e circa 255 µm per 5 s.

Per quanto riguarda i test a 30% P, il campione esposto per 10 s raggiunge uno spessore elevato, intorno a 580 µm. Riducendo il tempo di esposizione a 8 s e 7 s, lo spessore diminuisce rispettivamente a circa 355 µm e 430 µm, evidenziando comunque una certa variabilità nei risultati sperimentali.

Nel caso della potenza al 70%, si osservano spessori relativamente elevati anche per tempi più brevi: circa 620 µm a 7 s e circa 580 µm a 6 s. Tuttavia, riducendo ulteriormente il tempo a 5 s, lo spessore cala fino a circa 480 µm.

I campioni contrassegnati con l'asterisco presentano proprietà meccaniche scarse e risultano fragili. Questo comportamento suggerisce che, nonostante alcuni parametri consentano di ottenere spessori elevati, il grado di reticolazione non sia sempre sufficiente a garantire una buona integrità meccanica.

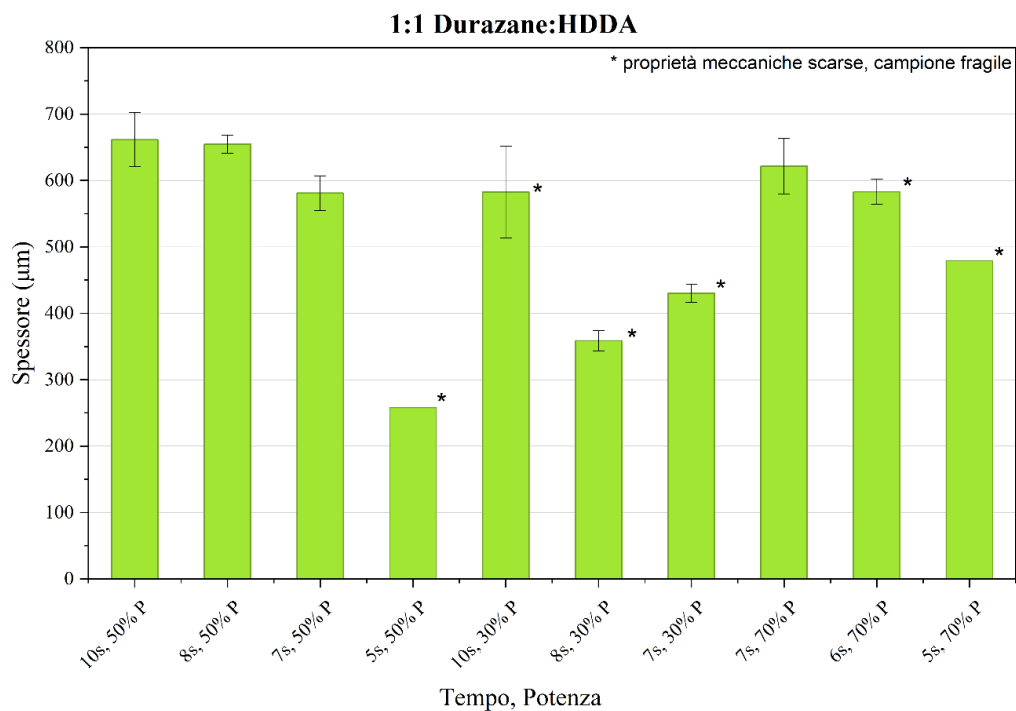


Figura 23: grafico risultati cure depth 1:1 Durazane:HDDA

6.1.5 1:1,5 Durazane:HDDA

In Fig. 24 sono stati graficati gli spessori ottenuti per la formulazione 1:1,5 Durazane:HDDA al variare del tempo di esposizione e della potenza di irraggiamento.

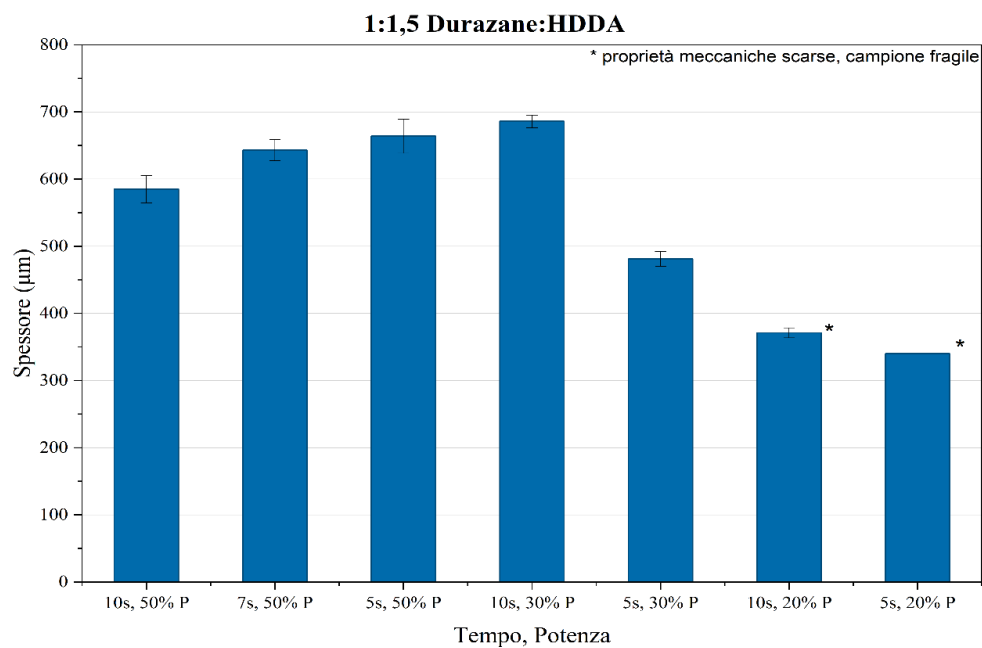


Figura 24: grafico risultati cure depth 1:1,5 Durazane:HDDA

Ad una potenza pari al 50%, si osserva un incremento dello spessore al diminuire del tempo di esposizione: il campione ottenuto a 10 s presenta uno spessore di circa 585 μm , che aumenta a circa 640 μm per 7 s e raggiunge circa 660 μm per 5 s.

Al 30% di potenza, il campione esposto per 10 s mostra uno spessore elevato, circa 685 μm , valore che si riduce a seguito di esposizione per 5s.

Abbassando ulteriormente la potenza al 20%, gli spessori risultano inferiori rispetto agli altri casi analizzati, con valori di circa 370 μm per 10 s e circa 340 μm per 5 s, con evidenti problematiche di tipo meccanico.

6.1.6 1:2 Durazane:HDDA

Per quanto riguarda quest'ultima formulazione, i risultati osservabili in Fig. 25 evidenziano spessori elevati per qualsiasi potenza o tempo di esposizione, esclusa la prova a 5 s utilizzando il 20% della potenza. In tale prova è stato misurato un ottimo spessore, pari a 376 μm , ma il campione è risultato eccessivamente fragile, al punto da rompersi al solo contatto con il micrometro.

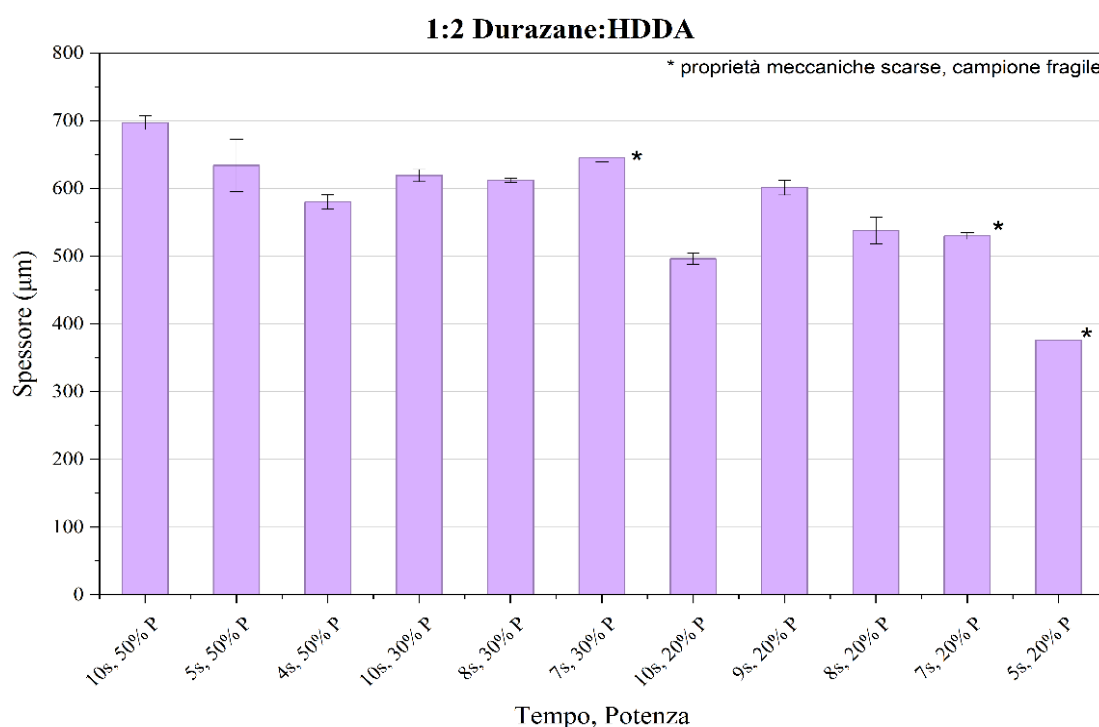


Figura 25: grafico risultati prove cure depth 1:2 Durazane:HDDA

Alla luce di questi risultati, unitamente a quelli ottenuti nelle prove precedentemente descritte, si è deciso di non proseguire con l'impiego del monomero HDDA. Sebbene tale monomero abbia consentito di raggiungere elevate profondità di cura, i valori ottenuti risultavano frequentemente superiori allo spessore target di 400 μm e, in diversi casi, erano associati a proprietà meccaniche non soddisfacenti. Per questo motivo, l'utilizzo del TMPTA è stato ritenuto più idoneo per il proseguimento dello studio.

6.1.7 Risultati prove con grafite

L'introduzione della grafite nelle formulazioni investigate ha influenzato significativamente il processo di fotopolimerizzazione. In particolare, sia nel caso dell'aggiunta del 3,2 wt% (100 mg) sia nel caso del 1,6 wt% (50 mg), non è stato possibile ottenere campioni sufficientemente polimerizzati da consentire la misurazione dello spessore.

Durante le prove sperimentali, i campioni ottenuti presentavano infatti una scarsa consistenza, rendendo impossibile la misurazione della cure depth. La mancata reticolazione suggerisce che la presenza della grafite abbia interferito con il processo di polimerizzazione, limitandone l'efficacia.

L'effetto è stato osservato per entrambe le concentrazioni investigate, indicando che anche il contenuto più basso di grafite utilizzato risulta sufficiente a compromettere il corretto avanzamento della reazione fotopolimerica nelle condizioni sperimentali adottate.

Di conseguenza, non è stato possibile effettuare un confronto tra le due formulazioni né proseguire con ulteriori valutazioni basate sullo spessore dei campioni ottenuti.

6.2 Stampa

In questa sezione verranno discussi i risultati delle prove di stampa. In Figura 26 è possibile osservare i risultati della prima prova di stampa, effettuata con la Ricetta 1.

Sono stati realizzati unicamente cilindri di altezza ridotta, privi di supporti per la rimozione dalla piattaforma di stampa. Nell'operazione di rimozione alcuni cilindri hanno mostrato fragilità e sono andati incontro a rottura. Tuttavia, come visibile in Figura 26b e 26c, quattro cilindri sono stati rimossi con successo, senza subire danni, e sono stati successivamente sottoposti a operazioni di post-curing.

I risultati ottenuti hanno consentito di verificare la stampabilità della formulazione in esame. Sulla base delle criticità riscontrate durante la rimozione dei campioni, il modello 3D è stato successivamente modificato aumentando le dimensioni dei cilindri. Inoltre, sono stati introdotti delle strutture giroidi, con l'obiettivo di valutare anche la possibilità di riprodurre geometrie caratterizzate da una maggiore complessità strutturale.

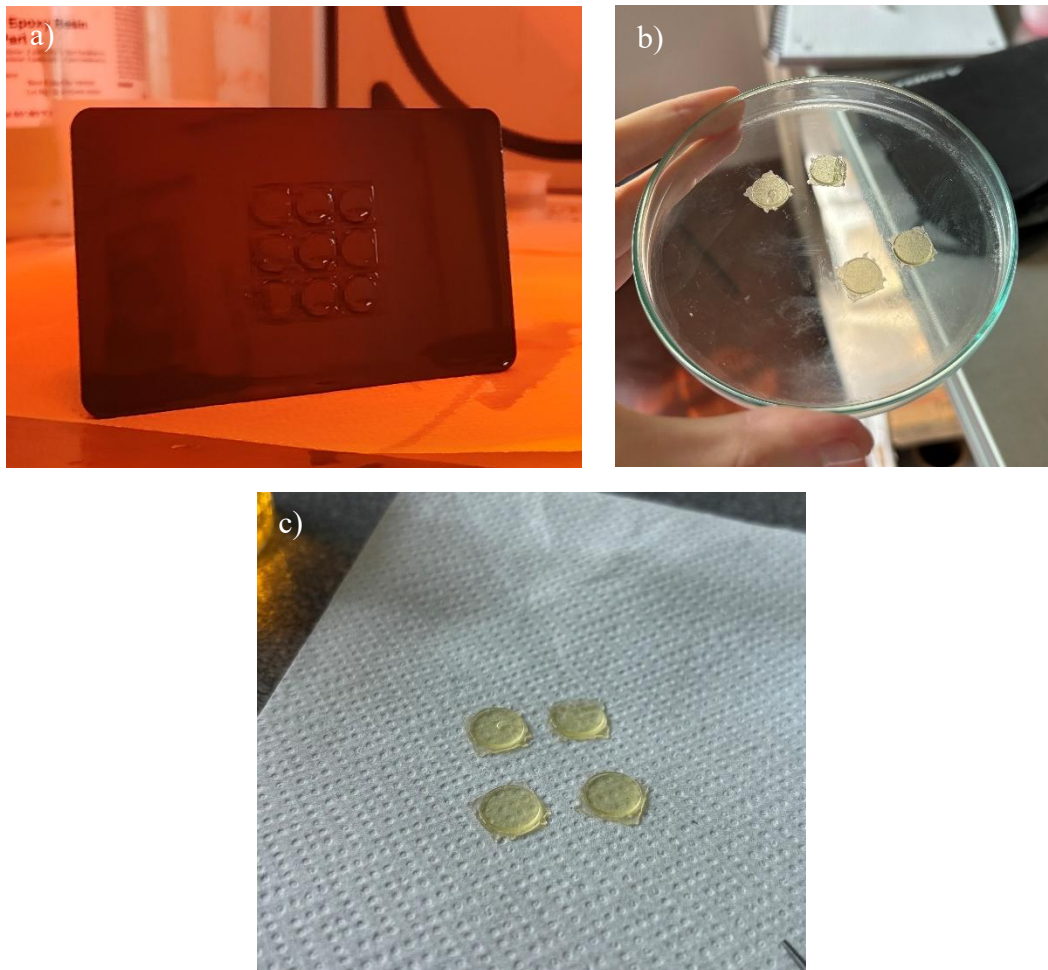


Figura 26: (a) supporto con modello 3D post stampa, (b) cilindri appena rimossi dal supporto, (c) cilindri post-processati

Analogamente, si è reso necessario aumentare l'altezza dei cilindri poiché i campioni ottenuti con la Ricetta 1 risultavano difficili da rimuovere dalla piattaforma di stampa senza subire danneggiamenti. In una prima fase è stato valutato l'impiego di supporti per agevolare tale operazione; tuttavia, anche la loro rimozione si è rivelata problematica. I supporti mostravano infatti un'elevata adesione al campione, rendendo complessa la separazione delle due parti senza compromettere l'integrità dei cilindri.

Per superare queste criticità, le successive prove di stampa sono state effettuate a partire da un modello 3D con i cilindri alti circa 4 volte quelli di partenza.

Le stampe ottenute con queste configurazioni hanno evidenziato un'ottima stampabilità per entrambe le ricette, consentendo una rimozione rapida dalla piattaforma di stampa, senza riscontrare fenomeni di rottura.

In Figura 27 sono riportate le fotografie dei cilindri relativi alla Ricetta 1 dopo la stampa e il successivo trattamento di post-curing. È possibile osservare qualitativamente come i campioni presentino una struttura compatta e una corretta riproduzione delle caratteristiche geometriche previste. Inoltre, non si osservano difetti macroscopici evidenti, quali crepe, delaminazioni o deformazioni significative, a conferma della corretta riuscita del processo di stampa e della successiva operazione di post-curing.

L'analisi dimensionale effettuata sui campioni ha evidenziato un diametro medio pari a 9,88 mm e un'altezza media pari a 3,88 mm, a fronte di valori nominali del modello CAD pari rispettivamente a 10,05 mm e 3,60 mm. Le ridotte differenze riscontrate confermano una buona accuratezza dimensionale del processo di stampa e la capacità della formulazione di riprodurre fedelmente la geometria progettata.

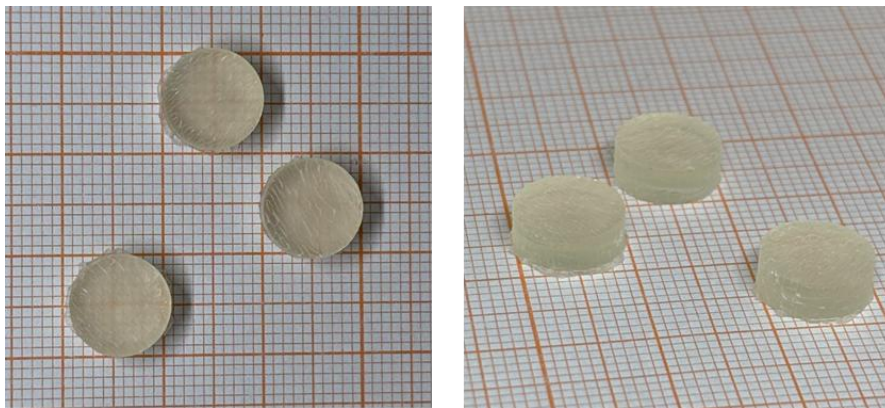


Figura 27: cilindri stampati ricetta 1

Per quanto riguarda la Ricetta 2 (Fig. 28), è possibile effettuare considerazioni analoghe a quelle riportate per la Ricetta 1. A seguito della stampa, infatti, non emergono differenze macroscopiche tra le due formulazioni, che presentano geometrie regolari e un aspetto superficiale simile.

L'analisi dimensionale effettuata sui campioni ha evidenziato un diametro medio pari a 9,90 mm e un'altezza media pari a 3,89 mm, evidenziando anche in questo caso fedeltà al modello progettato. Il lieve incremento dell'altezza rispetto al valore nominale può essere attribuito a

fenomeni di overcuring durante la fotopolimerizzazione, favoriti dall'elevato rapporto tra cure depth e spessore del layer utilizzato.

Sono tuttavia osservabili, in entrambe le formulazioni, lievi irregolarità localizzate in corrispondenza della base di alcuni cilindri, attribuibili alle fasi iniziali del processo di stampa o alle operazioni di rimozione dalla piattaforma, senza che queste compromettano l'integrità complessiva dei campioni.

Le numerose prove di stampa effettuate (con entrambe le ricette) hanno evidenziato inoltre una buona riproducibilità del processo di stampa, in quanto i campioni realizzati utilizzando i medesimi parametri di processo mostrano caratteristiche dimensionali e morfologiche comparabili.

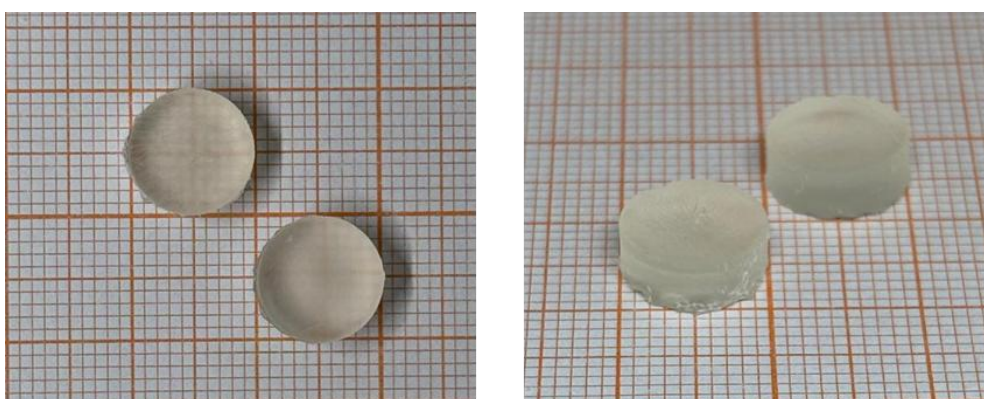


Figura 18: campioni stampati ricetta 2

Considerando i giroidi, invece (Fig. 29) entrambe le formulazioni hanno consentito la realizzazione di campioni nei quali la geometria complessiva del modello CAD risulta chiaramente riconoscibile. In entrambi i casi, il canale centrale appare distinguibile e la struttura tridimensionale prevista in fase di progettazione risulta sostanzialmente conservata, indicando che sia la Ricetta 1 sia la Ricetta 2 sono compatibili con il processo di stampa DLP.

Dal confronto qualitativo delle immagini non emergono differenze marcate tra i campioni ottenuti; in aggiunta, non mostrano fenomeni di collasso o di occlusione completa delle cavità interne. Come per i cilindri, sono osservabili delle piccole irregolarità superficiali localizzate, che comunque non pregiudicano l'integrità del campione.

È stata inoltre effettuata una valutazione dimensionale dei campioni stampati. Il modello CAD di riferimento presenta dimensioni pari a 11,26 mm in diametro e 8,00 mm in altezza.

La ricetta 1 ha prodotto campioni con un diametro di circa 11,00 mm e un'altezza di 7,92 mm, mentre per la ricetta 2 sono stati misurati rispettivamente 11,13 mm e 8,24 mm. Le dimensioni evidenziano una buona accuratezza del processo, con scostamenti dimensionali rispetto al modello contenuti.

Sulla base della sola osservazione e delle misurazioni effettuate, non è tuttavia possibile attribuire con certezza una qualità morfologica superiore a una delle due composizioni, sia per quanto riguarda i cilindri sia per i giroidi.

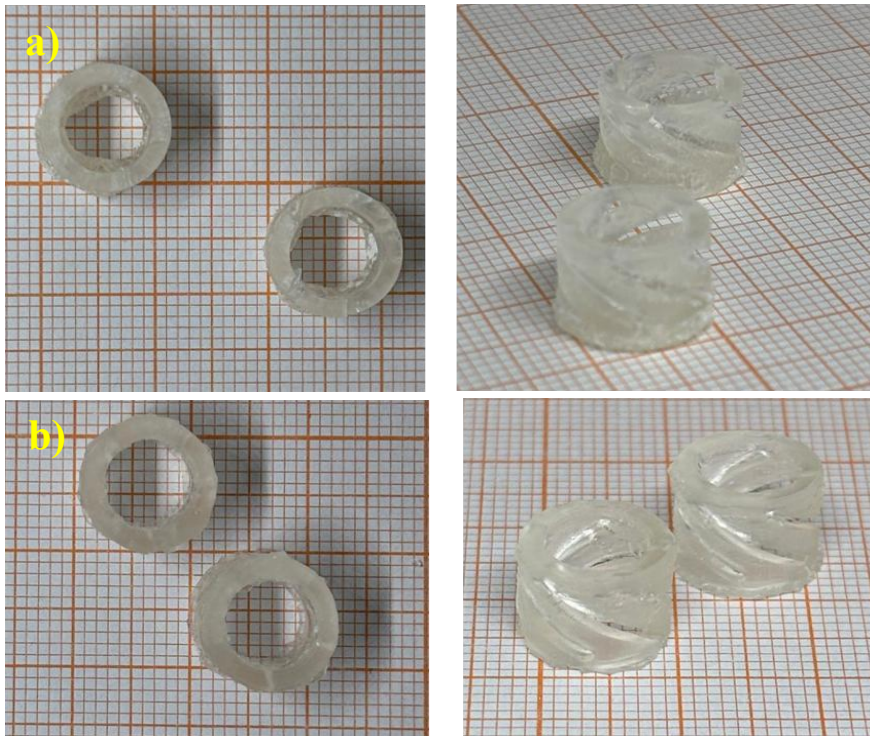


Figura 29: (a) giroidi ricetta 1 stampati; (b) giroidi ricetta 2

6.3 Analisi termiche

Per comprendere come i campioni si trasformino da polimero a ceramico durante un trattamento termico, le miscele reticolate di Durazane 1800 e TMPTA sono state analizzate tramite TGA e DSC fino a 1100°C. I risultati, per poter eseguire un'analisi più approfondita, sono stati riportati in Figura 30. Si può osservare come la degradazione avvenga in più stadi e dipenda anche dalla quantità di monomero utilizzato nelle due ricette.

Nello specifico, il comportamento termico è divisibile in quattro fasi principali:

- I. Tra 0°C e 350°C: Si nota una prima, leggera perdita di massa (sotto il 10%);
- II. Tra 350 °C e 500 °C: è l'intervallo più critico dell'intero processo di conversione, poiché si concentra la principale perdita di massa osservata nelle curve TGA. In tale intervallo avviene la decomposizione della componente organica della formulazione, in particolare del TMPTA, accompagnata dal rilascio di numerose specie volatili generate dalla rottura dei legami organici. Questo comportamento trova riscontro anche nelle curve DSC, nelle quali si osservano evidenti eventi termici associati alle reazioni di degradazione e ossidazione della matrice organica. Il picco principale (relativo alla derivata prima della TGA), centrato intorno a 450 °C, indica che la decomposizione del reticolo polimerico avviene in modo particolarmente intenso in questo intervallo di temperatura. La Ricetta 1 (1:1) mostra un segnale più pronunciato e una perdita di massa più elevata rispetto alla Ricetta 2 (2:1), in accordo con il maggiore contenuto di componente organica presente nella formulazione.
- III. Tra 500°C e 750°C: in questo intervallo avviene la vera e propria ceramizzazione del Durazane 1800. Il polimero si riorganizza chimicamente rilasciando gas leggeri e inizia a formare la struttura inorganica del ceramico. I picchi esotermici visibili sulla DSC intorno a 650°C-700°C confermano l'energia rilasciata da questo riarrangiamento dei legami chimici.
- IV. Sopra gli 800°C: la perdita di massa diventa pressoché trascurabile e le curve raggiungono un plateau, indice del completamento della conversione termica. La massa residua finale risulta pari al 32% per la Ricetta 1 e al 54% per la Ricetta 2, confermando che un maggiore contenuto di Durazane comporta una più elevata quantità di fase inorganica al termine del trattamento.

Sulla base di queste curve sperimentali, sono stati scelti e programmati due diversi trattamenti termici per i campioni:

1. Trattamento termico 1 (TT1) (1100°C): questo ciclo è stato eseguito fino alla temperatura massima delle prove, da letteratura;
2. Trattamento termico 2 (TT2) (800°C): la temperatura finale è stata scelta perché i grafici dimostrano che a temperature maggiori la perdita di peso diventa trascurabile,

raggiungendo infatti un plateau. Un trattamento a 800°C permette quindi di completare la transizione polimero-ceramico ottimizzando i tempi e i consumi energetici del forno.

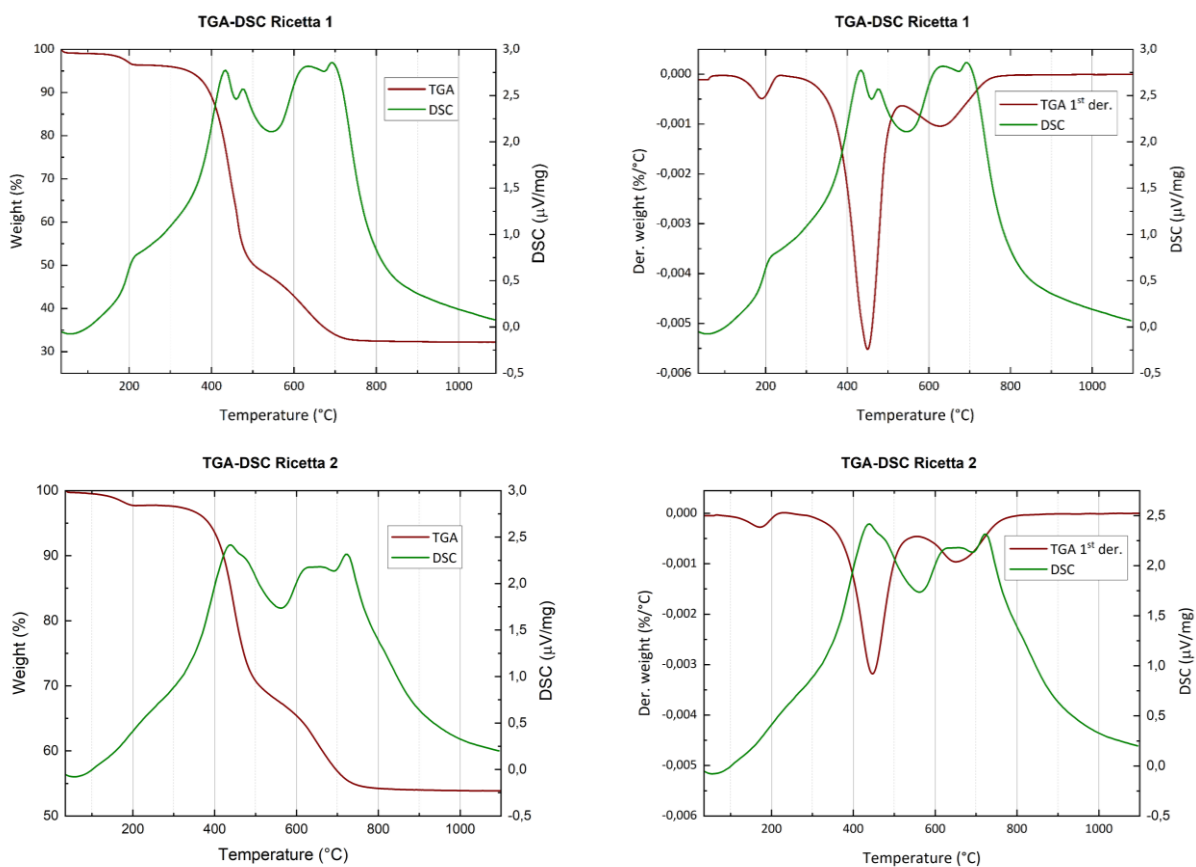


Figura 30: grafici TGA-DSC per entrambe le formulazioni

6.4 Trattamenti termici

Come descritto nella sezione 5.5, per entrambe le ricette sono stati effettuati due tipologie di trattamenti termici, differenti esclusivamente per la temperatura di fine processo.

In Figura 31 sono stati riportati i campioni a seguito del trattamento termico 1, effettuato fino a una temperatura finale pari a 1100° C. Per questo procedimento sono stati trattati solamente cilindri relativi alle due ricette.

I campioni hanno mantenuto la geometria cilindrica, senza deformazioni macroscopiche; sono inoltre assenti crepe o collassi strutturali. Si può inoltre osservare un cambiamento di colorazione verso il bianco, compatibile con l'avvenuta conversione del polimero a ceramico amorfo, che verrà discussa nella sezione 6.5 tramite analisi FTIR e XRD.

Per quanto riguarda le dimensioni dei campioni dopo il trattamento, è evidente, anche a livello qualitativo, che i campioni abbiano subito un ritiro volumetrico: le misure dimensionali effettuate dopo il trattamento termico 1 hanno infatti evidenziato una contrazione significativa per entrambe le formulazioni. In particolare, i cilindri della Ricetta 1 sono passati a valori rispettivamente pari a 7,14 mm e 2,75 mm, corrispondenti a un ritiro volumetrico pari a circa il 63%. I campioni della Ricetta 2 hanno invece mostrato una riduzione più contenuta, passando da 9,90 mm a 8,06 mm in diametro e da 3,89 mm a 2,96 mm in altezza, con un ritiro pari a circa 49,6%.

Tali risultati indicano una maggiore stabilità dimensionale della Ricetta 2 durante il processo di conversione ceramica, coerentemente con il maggiore contenuto di Durazane 1800 presente nella formulazione, che potrebbe favorire una più elevata resa ceramica e limitare la contrazione associata alla trasformazione del precursore polimerico.

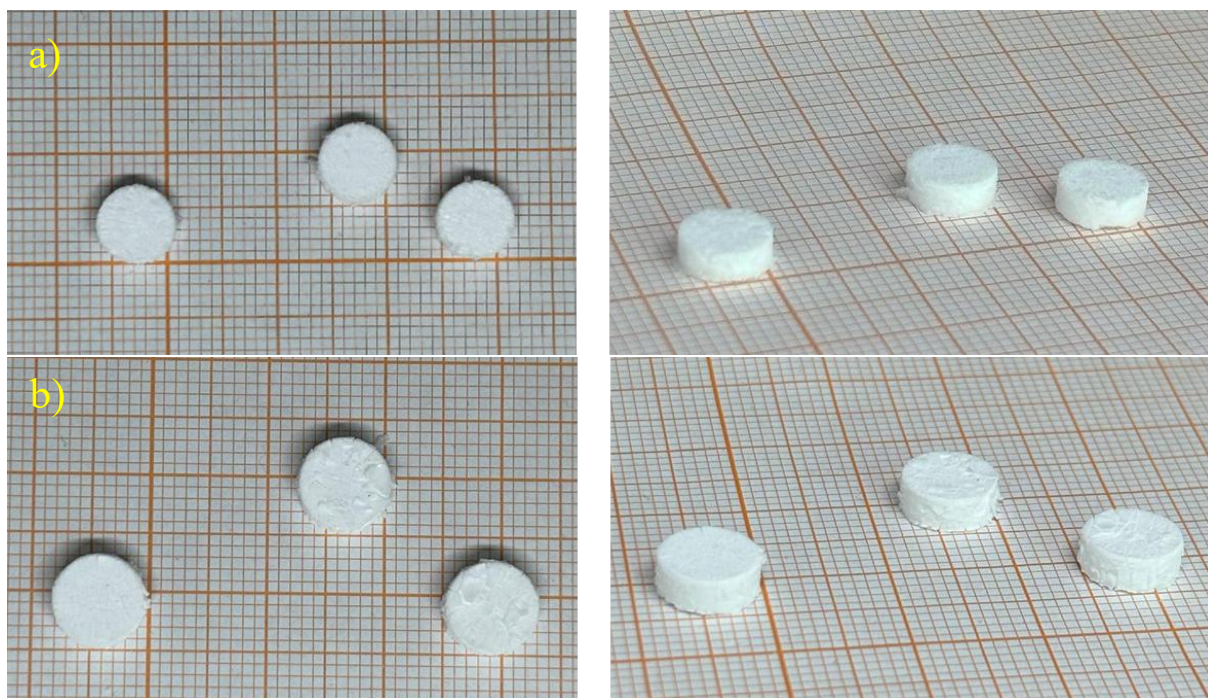


Figura 31: cilindri a seguito di trattamento termico 1: (a) ricetta 1, (b) ricetta 2

In merito al trattamento termico 2, fino ad una temperatura pari a 800°C, sono stati sottoposti a tale processo sia cilindri che giroidi per entrambe le formulazioni.

I risultati sono osservabili in Fig. 32: come per il precedente trattamento i campioni appaiono compatti e non sembrano essere presenti difetti macroscopici superficiali.

Le misure dimensionali effettuate hanno confermato una significativa contrazione per entrambe le formulazioni. In particolare, i cilindri della Ricetta 1 hanno raggiunto un diametro medio di 7,49 mm e un'altezza media di 2,78 mm, equivalenti ad un ritiro di circa il 58,8% rispetto al volume iniziale. Per la Ricetta 2 sono stati invece misurati un diametro medio di 7,76 mm e un'altezza media di 2,96 mm, e di conseguenza un ritiro pari a circa 53,25%. Anche in questo caso la Ricetta 2 ha evidenziato una migliore stabilità dimensionale durante il processo di conversione ceramica. I giroidi non sono stati misurati in quanto eccessivamente fragili, per cui sono andati incontro a rottura.

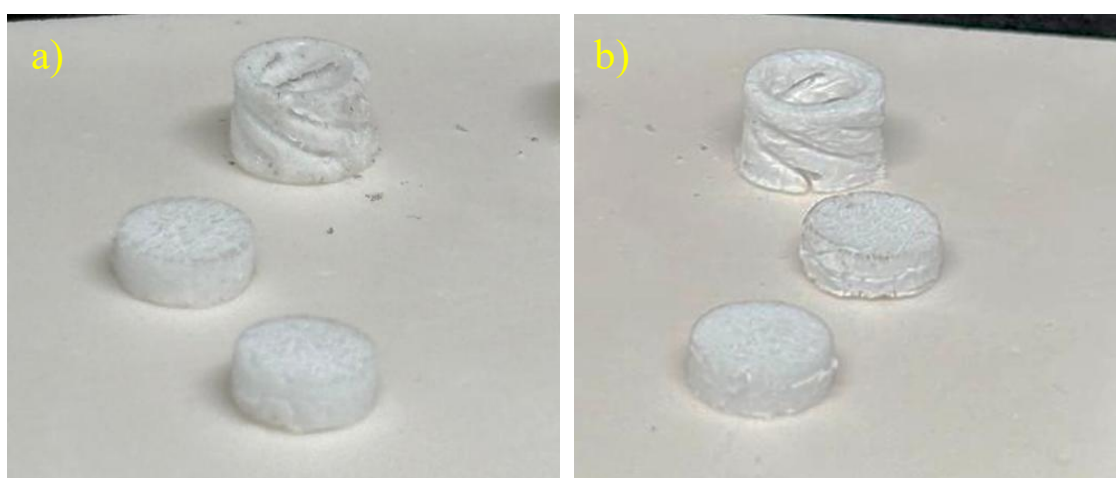


Figura 32: cilindri e giroidi a seguito di trattamento termico 2: (a) ricetta 1, (b) ricetta 2

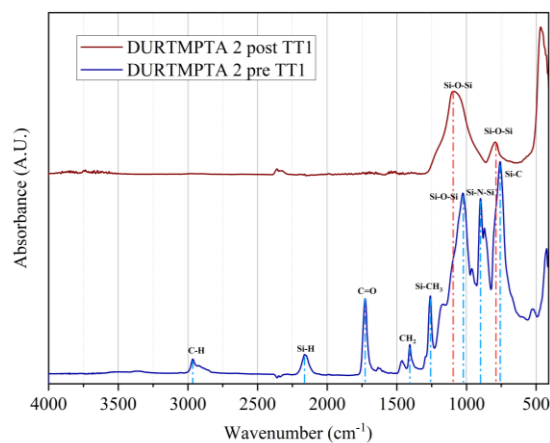
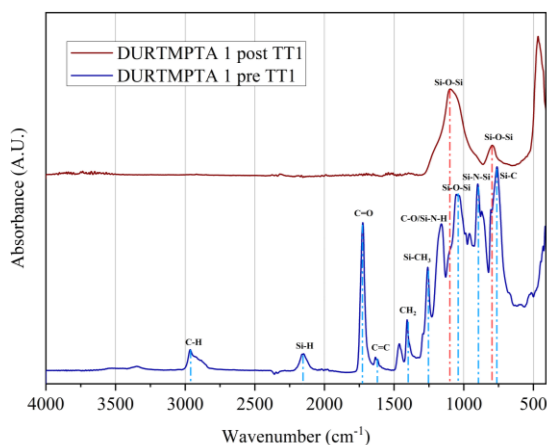
6.5 Analisi fisico-chimiche

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) è stata impiegata per tracciare l'evoluzione dei gruppi funzionali e confermare l'avvenuta transizione polimero-ceramico a seguito dei trattamenti termici in aria a 1100°C (TT1) e 800°C (TT2). I risultati sono mostrati in Figura 33.

Gli spettri dei campioni reticolati prima del trattamento termico (curve blu) mostrano la natura ibrida del sistema, in cui coesistono le bande tipiche del Durazane 1800 e del TMPTA. Nello specifico, si distinguono chiaramente le vibrazioni di stretching dei legami C-H ($\sim 2950\text{ cm}^{-1}$), Si-H ($\sim 2150\text{ cm}^{-1}$), del carbonile C=O ($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$) e del doppio legame residuo C=C ($\sim 1635\text{ cm}^{-1}$) [[54], [55], [56]]. Un'eccellente dimostrazione della differenza di contenuto di monomero tra le due formulazioni emerge dall'analisi delle bande a $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$, associate rispettivamente allo stretching del carbonile C=O e del legame singolo C-O delle funzioni esteree. Nella Ricetta 1, tali picchi risultano estremamente intensi, rispetto alla Ricetta 2 dove l'abbassamento della percentuale di TMPTA produce un drastico calo dell'intensità del segnale. È possibile osservare infatti come il primo picco citato sia all'incirca dimezzato, mentre il secondo è quasi del tutto assente.

A seguito dei trattamenti termici (curve rosse), sia a 800°C che a 1100°C, si assiste alla completa scomparsa di tutte le bande di assorbimento superiori a 1300 cm^{-1} (C-H, Si-H, C=O) e del picco di deformazione del Si-CH₃ a $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$. Ciò conferma la completa rimozione delle componenti organiche relative al precursore e al monomero. Poiché la pirolisi è stata condotta in atmosfera ossidante (aria), l'ossigeno va a sostituire l'azoto presente nelle unità silazaniche (Si-N-Si). Nel trattamento termico 2 si nota, inoltre, in entrambi gli spettri un piccolo picco isolato a circa 2340 cm^{-1} : il segnale è attribuibile alla CO₂ atmosferica residua presente nella camera d'analisi al momento della misurazione, e pertanto non è associabile a modifiche strutturali del materiale.

Il successo del processo di conversione è quindi verificato dalla comparsa dei picchi della silice amorfa (SiO₂), relativi al legame Si-O-Si, e centrati a $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 790\text{ cm}^{-1}$. Tali picchi si presentano più intensi nel primo trattamento termico, probabilmente a causa della temperatura finale maggiore che permette alla silice di densificarsi ulteriormente.



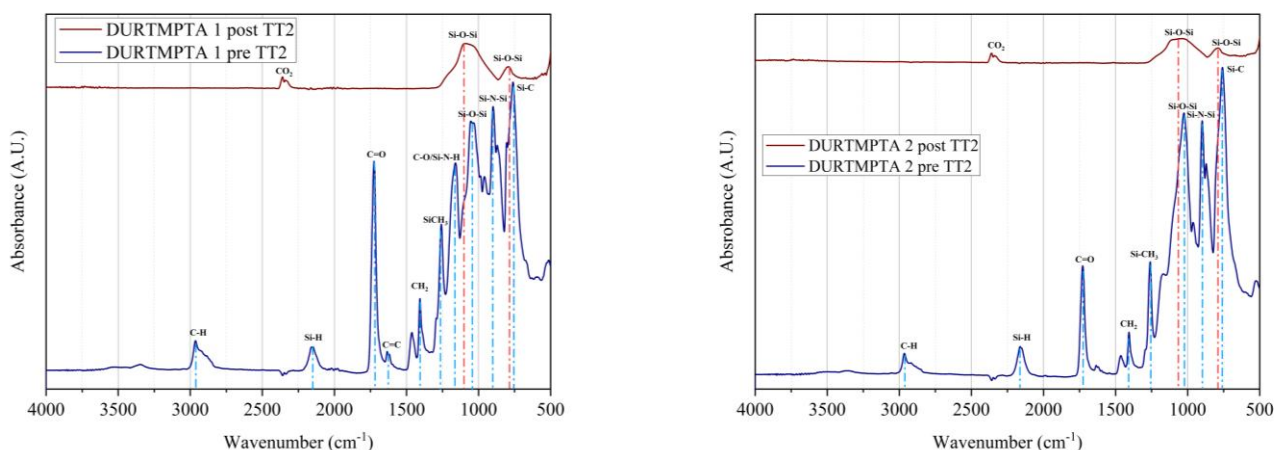


Figura 33: spettri FTIR campioni analizzati, suddivisi per ogni ricetta e trattamento termico

I pattern di diffrazione a raggi X (XRD) relativi ai campioni preparati secondo la Ricetta 1 e la Ricetta 2, sottoposti ai trattamenti termici TT1 e TT2, sono riportati in Figura 34.

L'analisi dei campioni ottenuti dalle due formulazioni e sottoposti ai trattamenti termici TT1 (1100 °C) e TT2 (800 °C) non evidenziano la presenza di picchi stretti e definiti nell'intervallo analizzato (20–90°), tipici delle fasi cristalline. Tutti i campioni mostrano infatti un andamento continuo con la presenza di un alone al di sotto dei 30° (2θ), indice della presenza di una struttura prevalentemente amorfa [57].

Il confronto tra i campioni sottoposti ai due differenti trattamenti termici mostra profili sostanzialmente sovrapponibili. In particolare, il passaggio da 800 °C a 1100 °C non determina variazioni significative nella forma dei profili né la comparsa di nuove riflessioni attribuibili a processi di cristallizzazione.

Analogamente, il confronto tra le due formulazioni non evidenzia differenze strutturali apprezzabili. I profili di diffrazione, infatti, mantengono caratteristiche molto simili indipendentemente dalla formulazione iniziale, indicando che la variazione del rapporto tra i componenti non influenza in modo significativo l'ordine strutturale sviluppato durante la conversione ceramica.

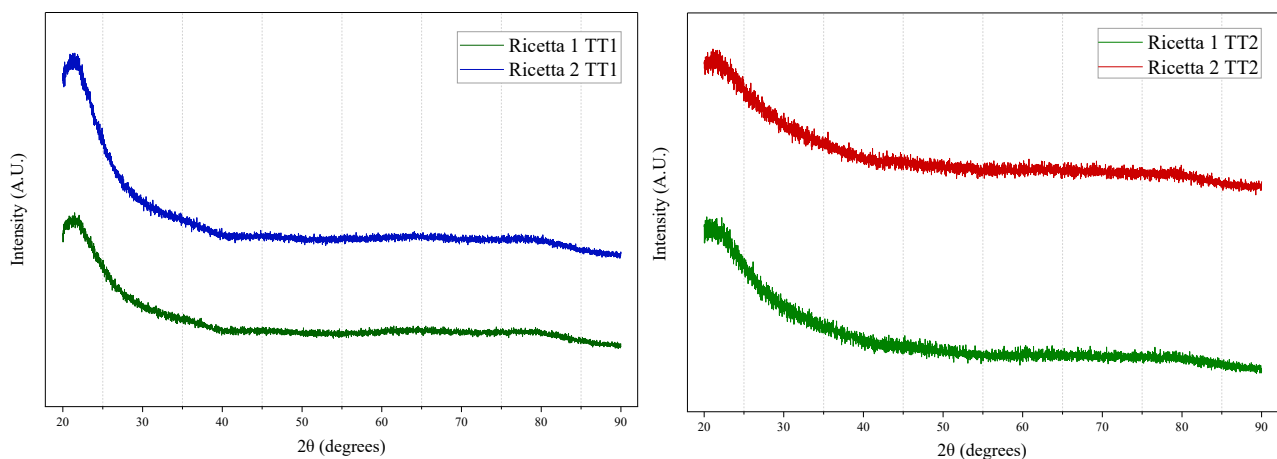


Figura 34: profili XRD dei campioni analizzati

L'integrità dei campioni e la presenza di eventuali porosità e cricche sono state investigate tridimensionalmente tramite micro-tomografia computerizzata (micro-CT). In Figura 35 e 36 sono riportate le ricostruzioni dei campioni ottenuti dalle due formulazioni dopo il Trattamento Termico 1 (TT1).

In entrambi i casi, porosità, macrovuoti e cricche risultano distribuite in maniera relativamente uniforme all'interno del volume analizzato e non si osservano vuoti particolarmente concentrati in specifiche regioni del campione.

La Ricetta 1 (Fig. 35) presenta una porosità costituita prevalentemente da difetti isolati o scarsamente interconnessi. La distribuzione è dominata da pori di dimensioni intermedie, compresi principalmente tra circa 250 e 500 μm (principalmente in verde), mentre i difetti più grandi, con diametri equivalenti compresi tra circa 600 e 750 μm , appaiono come eventi sporadici distribuiti localmente all'interno della matrice (rossi).

La Ricetta 2 (Fig. 36) mostra invece una rete porosa maggiormente sviluppata, caratterizzata da pori allungati che tendono a seguire direzioni preferenziali. In questo campione si osserva una maggiore presenza di pori appartenenti alla fascia dimensionale intermedia, rappresentati prevalentemente dalle tonalità verdi (390-460 μm). Al contrario, i pori più grandi, identificati dalle colorazioni arancioni e rosse, risultano meno frequenti rispetto alla Ricetta 1.

Il confronto suggerisce pertanto che la principale differenza tra le due formulazioni non risieda nella presenza di grandi difetti isolati, ma nella distribuzione e nell'interconnessione della porosità. La Ricetta 1 appare caratterizzata da una maggiore presenza di pori isolati di dimensioni elevate, mentre la Ricetta 2 presenta una porosità più omogenea, costituita prevalentemente da difetti di dimensioni intermedie maggiormente interconnessi. Tale comportamento potrebbe essere correlato al maggior contenuto di Durazane nella formulazione 2, che durante la conversione preceramica può influenzare i fenomeni di ritiro e l'evoluzione delle specie volatili, favorendo la formazione di una rete porosa più continua. Inoltre, per tutt'e due le formulazioni, le cricche risultano più estese all'interno dei campioni, mentre in prossimità delle superfici risultano di dimensioni inferiori. Questa osservazione suggerisce che

la progettazione di campioni con spessore ridotto potrebbe migliorare la morfologia a seguito di trattamento termico, in quanto favorisce una migliore fuoriuscita dei prodotti gassosi, oltre ad una distribuzione più omogenea delle tensioni interne.

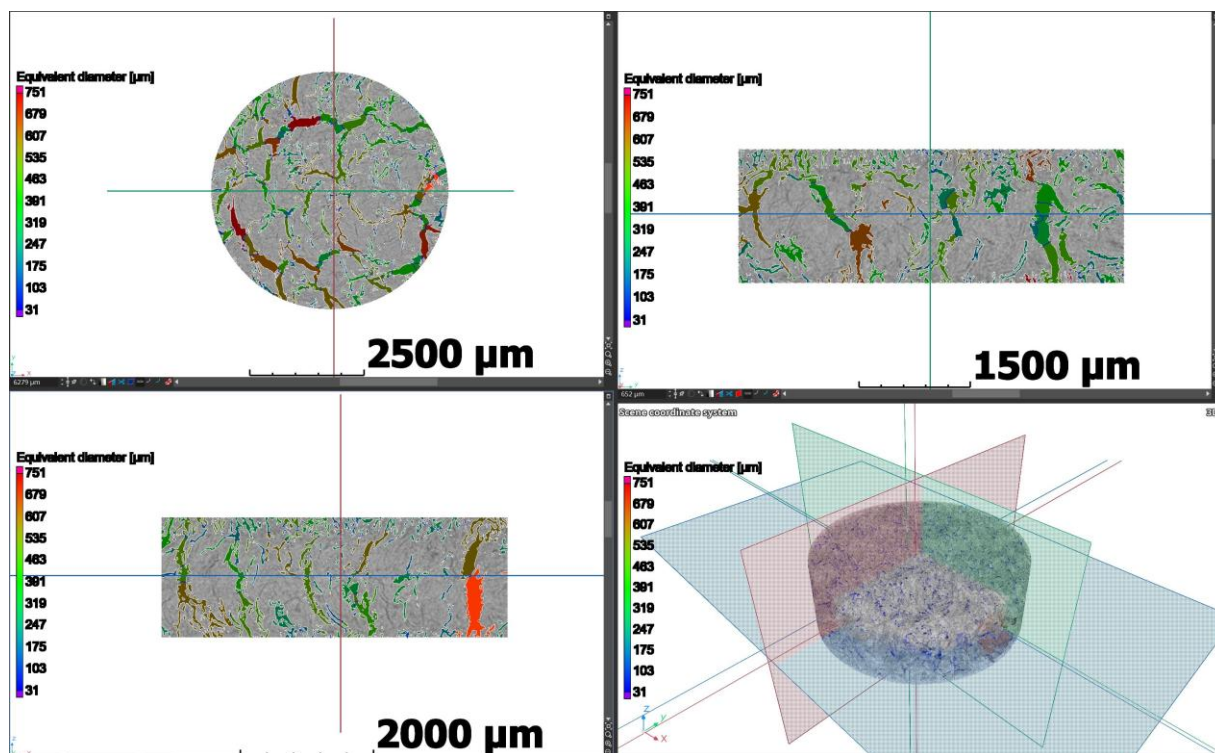


Figura 35: CT-Scan cilindro ricetta 1 TT1

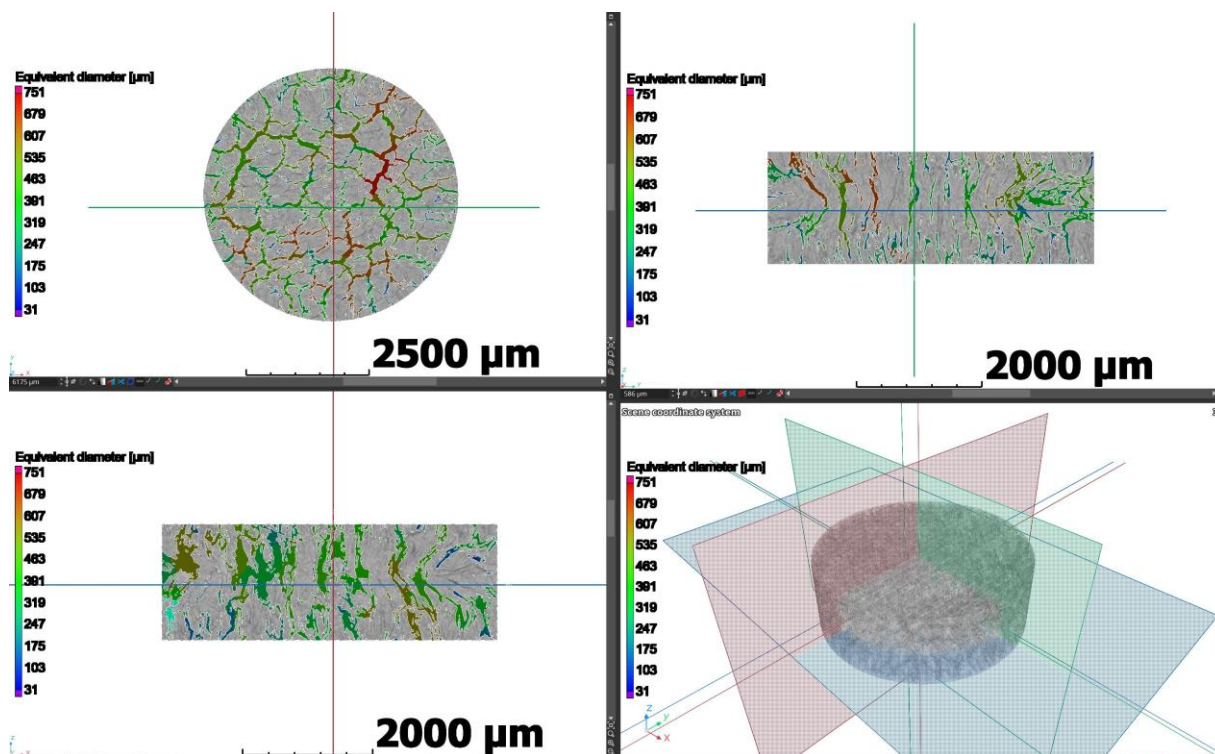


Figura 36: CT-Scan cilindro ricetta 2 TT1

In Figura 37 e 38 sono invece riportate le ricostruzioni dei campioni cilindrici ottenuti dalle due formulazioni dopo il Trattamento Termico 2 (TT2). A parità di temperatura (800 °C), il confronto evidenzia differenze significative nella morfologia e nella distribuzione della porosità residua.

La Ricetta 1 (Figura 37) è caratterizzata da una rete fitta di difetti distribuiti in maniera pressoché uniforme all'interno dell'intero volume del campione. La mappatura del diametro equivalente mostra una netta predominanza di pori e cricche con dimensioni inferiori rispetto al caso precedente, rappresentate principalmente dalle tonalità blu e azzurre, corrispondenti a diametri compresi tra circa 8 e 162 μm . Le classi dimensionali maggiori, identificate dalle tonalità verdi e gialle, risultano meno frequenti e localizzate prevalentemente nelle regioni più esterne del cilindro.

La Ricetta 2 (Figura 38) presenta invece una porosità meno diffusa ma costituita da difetti mediamente più grandi e maggiormente sviluppati. In questo caso si osserva una prevalenza di pori appartenenti alle classi dimensionali intermedie, in verde, corrispondenti a diametri equivalenti compresi indicativamente tra 260 e 450 μm . Parallelamente, la popolazione di pori e cricche più fini, associata alle colorazioni blu scure e a diametri inferiori a circa 80 μm , risulta meno abbondante rispetto a quanto osservato nella Ricetta 1.

Il confronto evidenzia quindi due differenti modalità di distribuzione della porosità: la Ricetta 1 mostra una struttura caratterizzata da numerosi difetti di piccole dimensioni uniformemente distribuiti, mentre la Ricetta 2 presenta anch'essa piccole cricche, in verde scuro, ma in numero decisamente inferiore, indice di una maggiore stabilità.

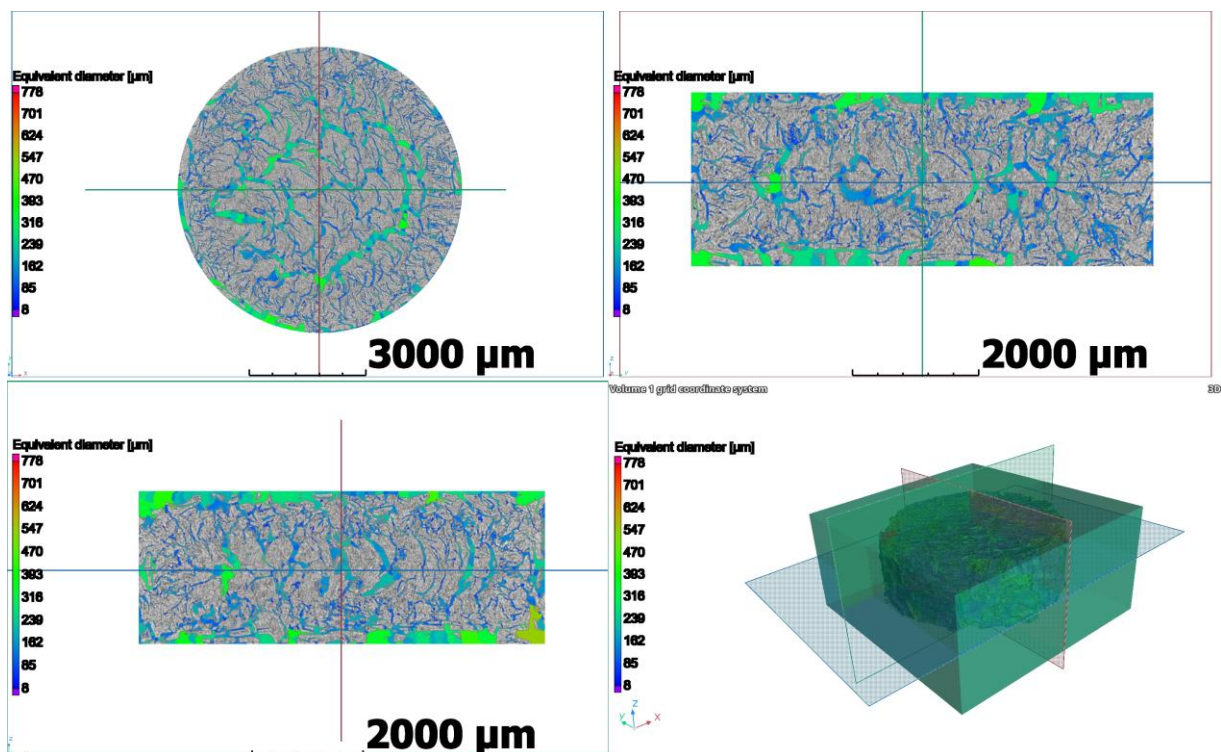


Figura 2: CT-Scan cilindro ricetta 1 TT1

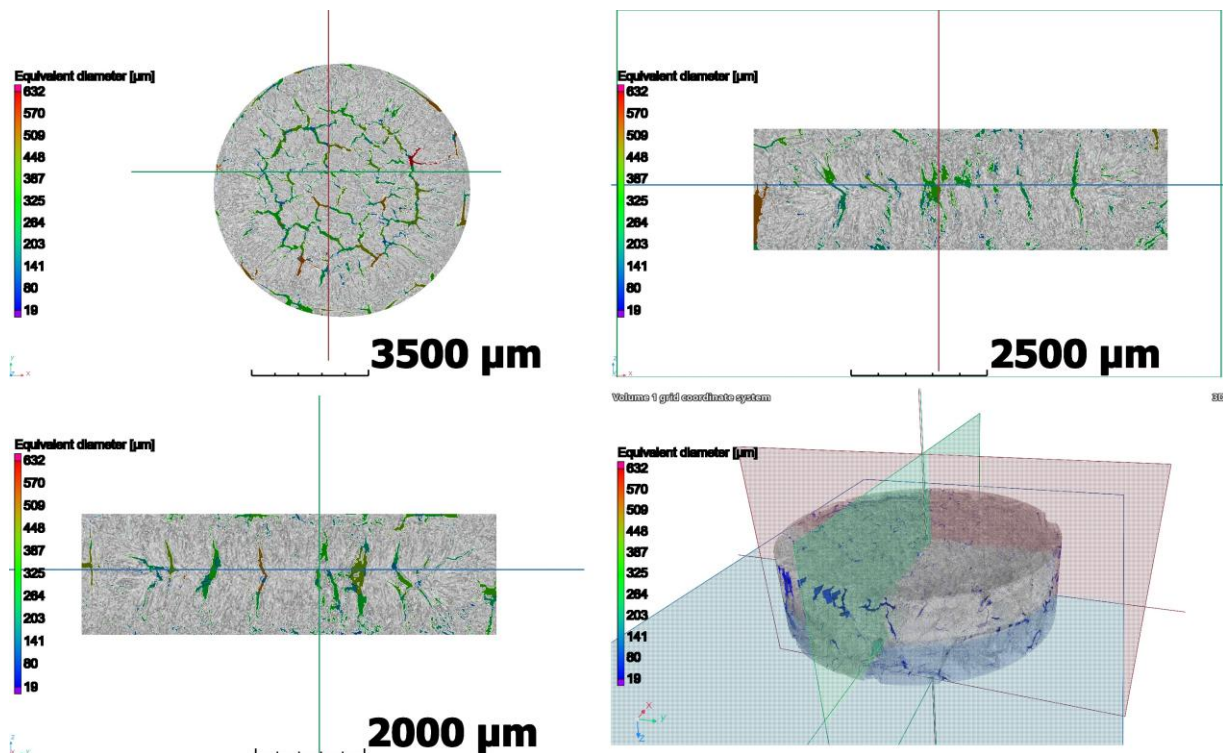


Figura 383: CT-Scan cilindro ricetta 2 TT2

Per quanto riguarda il giroide (Figura 39), l'analisi evidenzia il comportamento della Ricetta 2 sottoposta al trattamento termico 2. Le sezioni analizzate mostrano una distribuzione regolare del volume dei vuoti, che appare interamente in rosso nella scala cromatica. La distribuzione della porosità appare relativamente uniforme e non si osservano macrofratture estese o difetti localizzati tali da alterare significativamente la continuità della struttura. Analizzare la microstruttura nelle scansioni in questo caso risulta più complesso, data la presenza di vuoti dovuti al disegno stesso dello scaffold. È possibile che alcuni vuoti e cricche siano rilevati di grandezza superiore rispetto alla realtà anche per un limite dello strumento.

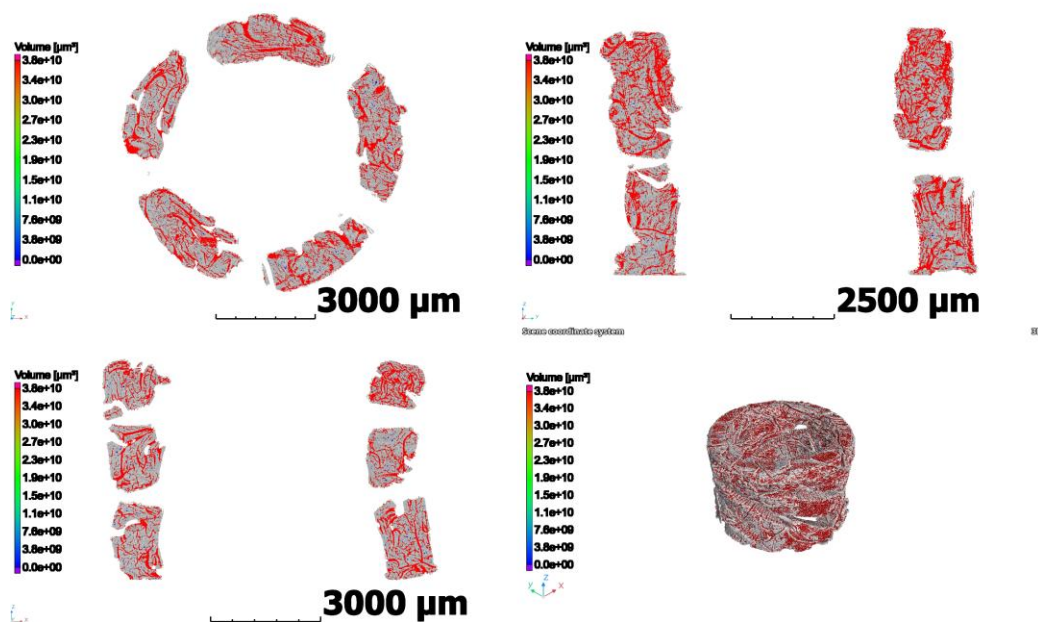


Figura 4: CT-Scan Giroide Ricetta 2 TT2

7 Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha dimostrato la fattibilità della realizzazione di strutture ceramiche mediante tecnologie di stampa 3D DLP a partire da precursori polimerici polisilazanici disponibili in commercio. I risultati ottenuti confermano il potenziale di questo approccio per la produzione di componenti ceramici con geometrie complesse, proponendo un'alternativa ai tradizionali processi basati sulla sinterizzazione di polveri e caratterizzata da temperature di processo inferiori e da una maggiore libertà progettuale.

L'intero percorso sperimentale e i principali risultati conseguiti possono essere riassunti nei seguenti punti:

- Ottimizzazione della formulazione: lo studio della cure depth ha permesso di individuare nel monomero trifunzionale TMPTA il sistema più idoneo in combinazione con il polisilazano Durazane 1800. Le prove hanno inoltre consentito di selezionare le formulazioni più adatte alla successiva fase di stampa, identificate come Ricetta 1 e Ricetta 2, caratterizzate rispettivamente da rapporti Durazane/TMPTA pari a 1:1 e 2:1.
- Stampa 3D: entrambe le formulazioni hanno mostrato una buona stampabilità, garantendo un'elevata fedeltà geometrica, una buona stabilità dimensionale e la possibilità di realizzare non solo provini cilindrici pieni, ma anche strutture giroidi, confermando l'idoneità del sistema alla produzione di geometrie tridimensionali complesse.
- Conversione da polimero a ceramico: i trattamenti termici in aria, con temperature finali di 800 °C e 1100 °C, hanno consentito la conversione dei green body in materiale ceramico. Le analisi TGA-DSC hanno evidenziato che la principale perdita di massa avviene nell'intervallo compreso tra 350 °C e 500 °C, mentre il completamento della conversione si raggiunge intorno agli 800 °C, dove la curva raggiunge un plateau.
- Caratterizzazione chimico-fisica e morfologica: le analisi FTIR e XRD hanno confermato la progressiva rimozione della componente organica e la formazione di una fase ceramica prevalentemente amorfa caratterizzata da legami Si–O–Si. Le analisi mediante CT-Scan hanno inoltre consentito di valutare in maniera non distruttiva la distribuzione della porosità e dei difetti interni, evidenziando la presenza di pori e cricche riconducibili principalmente allo shrinkage sviluppato durante la conversione termica.

La metodologia sviluppata rappresenta quindi un'alternativa promettente ai processi convenzionali di produzione dei materiali ceramici, in quanto consente la realizzazione di componenti in fase amorfa con geometrie complesse attraverso temperature di processo inferiori rispetto ai tradizionali processi di sinterizzazione, mantenendo un buon controllo della morfologia finale.

Per consolidare i risultati ottenuti e approfondire il potenziale applicativo della metodologia sviluppata, i futuri sviluppi della ricerca potrebbero concentrarsi sui seguenti aspetti:

1. Integrazione di filler: l'introduzione di filler funzionali potrebbe contribuire a ridurre ulteriormente lo shrinkage durante la conversione in ceramico, migliorando la stabilità dimensionale e le proprietà meccaniche.
2. Ottimizzazione della progettazione CAD: la riprogettazione delle geometrie, attraverso la riduzione degli spessori di parete e l'ottimizzazione delle architetture reticolari, potrebbe favorire un rilascio più uniforme delle tensioni generate durante la ceramizzazione, limitando la formazione di cricche e deformazioni. Lo studio di strutture con pareti più sottili potrebbe inoltre consentire di ridurre gli effetti dello shrinkage, preservando con maggiore efficacia l'integrità geometrica del componente finale.
3. Funzionalizzazione degli scaffold per applicazioni biomediche: l'impiego di filler bioattivi o con proprietà antibatteriche potrebbe conferire al materiale proprietà biologiche favorevoli, ampliandone le possibili applicazioni in ambito biomedicale.

Bibliografia

- [1] S. M. Kurtz, S. Kocagöz, C. Arnholt, R. Huet, M. Ueno, e W. L. Walter, «Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement», *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 31, pp. 107–116, mar. 2014, doi: 10.1016/j.jmbbm.2013.03.022.
- [2] C. Piconi e S. Sprio, «Oxide Bioceramic Composites in Orthopedics and Dentistry», *J. Compos. Sci.*, vol. 5, fasc. 8, p. 206, ago. 2021, doi: 10.3390/jcs5080206.
- [3] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, e G. D. Sorarù, «Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, fasc. 7, pp. 1805–1837, lug. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- [4] F. W. Ainger and J. M. Herbert, “The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids”; pp. 168–82 in *Special Ceramics*, Edited by P. Popper. Academic press, New York, 1960.
- [5] P. G. Chantrell and P. Popper, “Inorganic Polymers and Ceramics”; pp. 87–103 in *Special Ceramics*, Edited by P. Popper. Academic Press, New York, 1965.
- [6] J. He, M. Song, K. Chen, D. Kan, e M. Zhu, «Polymer-Derived Ceramics Technology: Characteristics, Procedure, Product Structures, and Properties, and Development of the Technology in High-Entropy Ceramics», *Crystals*, vol. 12, fasc. 9, p. 1292, set. 2022, doi: 10.3390/cryst12091292.
- [7] W. Verbeek, “Production of Shaped Articles of Homogeneous Mixtures of Silicon Carbide and Nitride”; Ger. Offen., 2218960 (Bayer AG), November 8, U.S. Patent No. 3853567, 1973.
- [8] G. Fritz and B. Raabe, “Bildung siliciumorganischer Verbindungen. V. Die Thermische Zersetzung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 286, 149–67 (1956)
- [9] S. Yajima, J. Hayashi, and M. Imori, “Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength,” *Chem. Lett.*, 4 [9] 931–4 (1975).
- [10] E. Barrios e L. Zhai, «A review of the evolution of the nanostructure of SiCN and SiOC polymer derived ceramics and the impact on mechanical properties», *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 5, fasc. 10, pp. 1606–1641, 2020, doi: 10.1039/D0ME00123F.
- [11] E. Bernardo, L. Fiocco, G. Parcianello, E. Storti, e P. Colombo, «Advanced Ceramics from Preceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review», *Materials*, vol. 7, fasc. 3, pp. 1927–1956, mar. 2014, doi: 10.3390/ma7031927.
- [12] A. Francis, «Progress in polymer-derived functional silicon-based ceramic composites for biomedical and engineering applications», *Mater. Res. Express*, vol. 5, fasc. 6, p. 062003, giu. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aacd28.
- [13] A. Francis, R. Detsch, e A. R. Boccaccini, «Fabrication and cytotoxicity assessment of novel polysiloxane/bioactive glass films for biomedical applications», *Ceram. Int.*, vol. 42, fasc. 14, pp. 15442–15448, nov. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.195.
- [14] S. Fu, M. Zhu, e Y. Zhu, «Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview», *J. Adv. Ceram.*, vol. 8, fasc. 4, pp. 457–478, dic. 2019, doi: 10.1007/s40145-019-0335-3.
- [15] «Polymer-derived ceramics», *Wikipedia*. 15 marzo 2026. Consultato: 25 maggio 2026. [Online]. Disponibile su: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Polymer-derived_ceramics&oldid=1343683263
- [16] F. Sarraf, S. V. Churakov, e F. Clemens, «Preceramic Polymers for Additive Manufacturing of Silicate Ceramics», *Polymers*, vol. 15, fasc. 22, p. 4360, nov. 2023, doi: 10.3390/polym15224360.
- [17] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, and A. Klonczynski, “Silicon-Based Polymer Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications—A review,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 114, 425–44 (2006).

- [18] R. Bertoncello, D. A. Zoleo, e D. Quinzato, «STUDIO, SINTESI E DEPOSIZIONE DI POLISILAZANI COME PRECURSORI PER FILM DI SILICE VETROSA».
- [19] A. Chatterjee, S. Sen, D. Ramakanth, S. Singh, e P. K. Maji, «Unravelling polysilazanes: Synthesis, structure-property insights and versatile coating applications», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 342, p. 103508, ago. 2025, doi: 10.1016/j.cis.2025.103508.
- [20] J. Wang *et al.*, «Recent Advances in Preceramic Polysilazane Precursors in Additive Manufacturing», *Addit. Manuf. Front.*, vol. 3, fasc. 1, p. 200119, mar. 2024, doi: 10.1016/j.amf.2024.200119.
- [21] A. Otabil, A.-R. Kharbatli, S. K. Siddique, K. Liao, e A. Schiffer, «Recent developments in the incorporation of 1D/2D nanofillers in polymer derived ceramics—a review», *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 8, fasc. 3, p. 267, giu. 2025, doi: 10.1007/s42114-025-01346-6.
- [22] J. Grossenbacher *et al.*, «Cytotoxicity evaluation of polymer-derived ceramics for pacemaker electrode applications», *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 103, fasc. 11, pp. 3625–3632, nov. 2015, doi: 10.1002/jbm.a.35477.
- [23] A. Francis, «Biological evaluation of preceramic organosilicon polymers for various healthcare and biomedical engineering applications: A review», *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, vol. 109, fasc. 5, pp. 744–764, mag. 2021, doi: 10.1002/jbm.b.34740.
- [24] B. Hoffmann, M. Feldmann, e G. Ziegler, «Sol–gel and precursor-derived coatings with cover function on medical alloys», *J. Mater. Chem.*, vol. 17, fasc. 38, p. 4034, 2007, doi: 10.1039/b707996f.
- [25] D. Lu, C. Wu, e L. Hu, «SiCNO Ceramic Coatings on Surface-Treated Ti-6Al-4V for Fretting Corrosion Protection», *Adv. Eng. Mater.*, vol. 28, fasc. 2, p. e202502194, gen. 2026, doi: 10.1002/adem.202502194.
- [26] E. Bernardo *et al.*, «Porous wollastonite–hydroxyapatite bioceramics from a preceramic polymer and micro- or nano-sized fillers», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, fasc. 2, pp. 399–408, feb. 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.010.
- [27] L. Fiocco *et al.*, «Direct ink writing of silica-bonded calcite scaffolds from preceramic polymers and fillers», *Biofabrication*, vol. 9, fasc. 2, p. 025012, mag. 2017, doi: 10.1088/1758-5090/aa6c37.
- [28] V. Karamzadeh *et al.*, «Engineering ceramics for biomedical applications through nanofiller integration and 3D printing», *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 8, fasc. 2, p. 223, apr. 2025, doi: 10.1007/s42114-025-01299-w.
- [29] P. Vallachira Warriam Sasikumar *et al.*, «In Vitro Cytocompatibility Assessment of Ti-Modified, Silicon-oxycarbide-Based, Polymer-Derived, Ceramic-Implantable Electrodes under Pacing Conditions», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, fasc. 15, pp. 17244–17253, apr. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c01465.
- [30] L. Hagelüken *et al.*, «Multiscale 2D/3D microshaping and property tuning of polymer-derived SiCN ceramics», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 42, fasc. 5, pp. 1963–1970, mag. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.044.
- [31] L. Liu *et al.*, «In vitro corrosion and antibacterial performance of polysiloxane and poly(acrylic acid)/gentamicin sulfate composite coatings on AZ31 alloy», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 291, pp. 7–14, apr. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.016.
- [32] L. Zhou *et al.*, «Additive Manufacturing: A Comprehensive Review», *Sensors*, vol. 24, fasc. 9, p. 2668, apr. 2024, doi: 10.3390/s24092668.
- [33] J. Han, C. Liu, R. L. Bradford-Vialva, D. A. Klosterman, e L. Cao, «Additive Manufacturing of Advanced Ceramics Using Preceramic Polymers», *Materials*, vol. 16, fasc. 13, p. 4636, giu. 2023, doi: 10.3390/ma16134636.
- [34] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, e D. Hui, «Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges»,

- Compos. Part B Eng.*, vol. 143, pp. 172–196, giu. 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.02.012.
- [35] R. Kumar, M. Kumar, e J. S. Chohan, «The role of additive manufacturing for biomedical applications: A critical review», *J. Manuf. Process.*, vol. 64, pp. 828–850, apr. 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2021.02.022.
- [36] C. Wu, B. Wan, A. Entezari, J. Fang, Y. Xu, e Q. Li, «Machine learning-based design for additive manufacturing in biomedical engineering», *Int. J. Mech. Sci.*, vol. 266, p. 108828, mar. 2024, doi: 10.1016/j.ijmecsci.2023.108828.
- [37] K. Pathak *et al.*, «3D printing in biomedicine: advancing personalized care through additive manufacturing», *Explor. Med.*, pp. 1135–1167, dic. 2023, doi: 10.37349/emed.2023.00200.
- [38] T. Lacelle *et al.*, «Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications», *APL Mater.*, vol. 11, fasc. 7, p. 070602, lug. 2023, doi: 10.1063/5.0151661.
- [39] S. Khuje *et al.*, «Additive manufacturing pathways for polymer-derived ceramics: processing, structure, and function», *Npj Adv. Manuf.*, vol. 3, fasc. 1, p. 8, feb. 2026, doi: 10.1038/s44334-026-00068-x.
- [40] «3D Printing Mentality Training: There are Seven different types of 3D printing processes? | Meridian Library District». Consultato: 25 maggio 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.mld.org/event/3d-printing-mentality-training-there-are-seven-different-types-3d-printing-processes-25644>
- [41] A. Al Rashid, W. Ahmed, M. Y. Khalid, e M. Koç, «Vat photopolymerization of polymers and polymer composites: Processes and applications», *Addit. Manuf.*, vol. 47, p. 102279, nov. 2021, doi: 10.1016/j.addma.2021.102279.
- [42] E. Zanchetta *et al.*, «Stereolithography of SiOC Ceramic Microcomponents», *Adv. Mater.*, vol. 28, fasc. 2, pp. 370–376, gen. 2016, doi: 10.1002/adma.201503470.
- [43] R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni, F. Mazzanti, R. Akbari, e C. Antonini, «Additive manufacturing by digital light processing: a review», *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 8, fasc. 2, pp. 331–351, apr. 2023, doi: 10.1007/s40964-022-00336-0.
- [44] K. Sekmen, T. Rehbein, M. Johlitz, A. Lion, e A. Constantinescu, «Thermal analysis and shrinkage characterization of the photopolymers for DLP additive manufacturing processes», *Contin. Mech. Thermodyn.*, vol. 36, fasc. 2, pp. 351–368, mar. 2024, doi: 10.1007/s00161-022-01137-0.
- [45] Z. Pan, D. Wang, X. Guo, Y. Li, Z. Zhang, e C. Xu, «High strength and microwave-absorbing polymer-derived SiCN honeycomb ceramic prepared by 3D printing», *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 42, fasc. 4, pp. 1322–1331, apr. 2022, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.003.
- [46] PubChem, «Trimethylolpropane triacrylate». Consultato: 26 maggio 2026. [Online]. Disponibile su: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/27423>
- [47] B. Jędrzejewska, «Factors affecting the TMPTA radical polymerization photoinitiated by phenyltrialkylborates paired with tri-cationic hemicyanine dye. Kinetic studies», *Colloid Polym. Sci.*, vol. 291, fasc. 9, pp. 2225–2236, set. 2013, doi: 10.1007/s00396-013-2964-3.
- [48] M. Navickas, E. Skliutas, J. Kölbel, R. J. Fernández-Terán, M. Malinauskas, e M. Vengris, «Uncovering the photoexcited dynamics in bis(acyl)phosphine oxide photoinitiators», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 27, fasc. 38, pp. 20592–20601, 2025, doi: 10.1039/D5CP01612F.
- [49] Merck KGaA, «Technical datasheet 214049 Durazane® 1800.»
- [50] R. Anand, B. B. Nayak, e S. K. Behera, «A novel TiO₂–TiC–TiC_{0.3}N_{0.7}–C–SiCN multiphase ceramic nanocomposite from preceramic polymer pyrolysis», *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 32, fasc. 9, pp. 3546–3555, 2022.

- [51] A. Stiles, T.-A. Tison, L. Pruitt, e U. Vaidya, «Photoinitiator Selection and Concentration in Photopolymer Formulations towards Large-Format Additive Manufacturing», *Polymers*, vol. 14, fasc. 13, p. 2708, gen. 2022, doi: 10.3390/polym14132708.
- [51] J. Nam e M. Kim, «Advances in materials and technologies for digital light processing 3D printing», *Nano Converg.*, vol. 11, fasc. 1, p. 45, nov. 2024, doi: 10.1186/s40580-024-00452-3.
- [52] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, e N. T. K. Thanh, «Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties», *Nanoscale*, vol. 10, fasc. 27, pp. 12871–12934, 2018, doi: 10.1039/C8NR02278J.
- [53] M. Lenz Leite, A. Viard, D. Galusek, e G. Motz, «In Situ Generated β -Yb₂ Si₂ O₇ Containing Coatings for Steel Protection in Extreme Combustion Environments», *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 8, fasc. 13, p. 2100384, lug. 2021, doi: 10.1002/admi.202100384.
- [54] A. Qazzazie-Hauser, K. Honnef, e T. Hanemann, «Crosslinking Behavior of UV-Cured Polyorganosilazane as Polymer-Derived Ceramic Precursor in Ambient and Nitrogen Atmosphere», *Polymers*, vol. 13, fasc. 15, p. 2424, lug. 2021, doi: 10.3390/polym13152424.
- [55] «Application Notes and Protocols for the Characterization of TMPTA Polymers».
- [56] E. Wang *et al.*, «Thermal Stereolithography of SiC-Loaded Acrylate Resins with Polymer-Derived Ceramic Infiltration», *ACS Appl. Eng. Mater.*, vol. 3, fasc. 4, pp. 947–956, apr. 2025, doi: 10.1021/acsaenm.5c00054.