

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**3D Printing polimerico: impiego del Digital  
Light Processing ad alta temperatura**



**Relatore**

prof. Marco Sangermano

**Candidato**

Gaetano Ferrentino

Dicembre 2020



*A mia nonna Consiglia  
per essere stata un esempio di vita,  
per vegliare sempre da lassù  
e che sarebbe fiera di questo traguardo*



# Indice

<b>1. Introduzione e Scopo della Tesi .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Additive Manufacturing .....</b>	<b>3</b>
2.1 Digressione storica .....	3
2.2 Ciclo di produzione .....	5
2.2.1 Fase di modellazione .....	5
2.2.2 Fase di stampa .....	6
2.2.3 Fase di rifinitura .....	7
2.3 Tecnologie di stampa 3D .....	7
2.3.1 Fused Deposition Modelling (FDM) .....	8
2.3.2 Selective Laser Sintering (SLS) .....	10
2.3.3 Stereolitografia (SLA) .....	12
<b>3. Digital Light Processing .....</b>	<b>15</b>
3.1 Processo di fotopolimerizzazione .....	15
3.1.1 Meccanismi di reazione .....	15
3.1.2 Formulazione delle fotoresine .....	17
3.1.3 Resine acriliche ed epossidiche a confronto .....	19
3.1.4 Sistemi ibridi .....	20
3.1.5 Cinetica della reazione .....	21
3.2 Principio di funzionamento e caratteristiche del DLP .....	22
3.3 Fotoresine nel DLP .....	24
3.4 Vantaggi del DLP .....	24
3.5 Problemi e sfide del DLP .....	25
<b>4. DLP ad Alta Temperatura .....</b>	<b>27</b>
4.1 Hot Lithography .....	27
4.2 Applicazione della Hot Lithography al DLP .....	28
4.3 Materiali impiegati .....	29
4.4 Configurazione della stampante DLP .....	30
4.5 Strumenti e metodi di misura .....	32
4.6 Risultati ottenuti .....	33

4.6.1 Viscosità della resina .....	33
4.6.2 Curva di lavoro della resina .....	34
4.6.3 Conversione del doppio legame .....	35
4.6.4 Analisi Meccanica Dinamica (DMA) .....	37
4.6.5 Proprietà meccaniche .....	38
4.6.6 Analisi microscopica .....	39
<b>5. Conclusioni .....</b>	<b>41</b>
<b>6. Lista delle figure .....</b>	<b>43</b>
<b>7. Lista delle tabelle .....</b>	<b>47</b>
<b>8. Bibliografia .....</b>	<b>49</b>

# 1. Introduzione e Scopo della Tesi

Il presente lavoro di tesi è incentrato sull'Additive Manufacturing e, in particolare, sugli sviluppi della Hot Lithography applicata al processo di Digital Light Processing (DLP).

L'unità di Hot Lithography permette di eseguire a temperatura elevata i processi di stampa 3D che si basano sulla fotopolimerizzazione. L'impiego dell'alta temperatura è un'innovazione che può far fronte alle problematiche che si riscontrano nel classico processo di stampa polimerica a temperatura ambiente. Al giorno d'oggi, infatti, non esiste un metodo consolidato di stampa 3D di polimeri in grado di produrre oggetti che abbiano elevate proprietà meccaniche e, al contempo, ottime caratteristiche superficiali. Per questo motivo, nel corso di questa tesi, si è voluto mettere in luce e discutere gli studi più recenti riguardo alle potenzialità della Hot Lithography, in particolare, considerando il suo impiego nella tecnologia del Digital Light Processing, essendo un'ottima alternativa alla Stereolitografia (SLA), ma ancora poco esplorata.

Per raggiungere lo scopo di questa tesi, sarà presentata, innanzitutto, una sezione incentrata sullo stato dell'arte relativo all'Additive Manufacturing, sviluppata basandosi su un'ampia ricerca di fonti di letteratura scientifica e, in secondo luogo, sarà illustrato lo studio condotto dal gruppo di ricercatori della TU Wien, l'Università Tecnica di Vienna, e saranno discussi nel dettaglio i risultati ottenuti.

Per quanto riguarda la prima parte, sarà introdotto dapprima il concetto di 3D printing e la sua evoluzione nel tempo, dopo di che saranno spiegate le principali fasi del ciclo di produzione che accomunano tutte le tecnologie di stampa 3D. Poi, sarà presentata una panoramica delle più importanti tecniche di stampa che impiegano materiali polimerici, in particolare, nell'ambito dei polimeri termoplastici sarà illustrata la tecnica del Fused Deposition Modelling (FDM), invece, nel caso delle polveri polimeriche sarà mostrato il metodo del Selective Laser Sintering (SLS) e, infine, considerando i polimeri termoindurenti, sarà descritta la Stereolitografia (SLA). Per ognuna delle sopracitate tecnologie saranno messi in evidenza il principio di funzionamento, i materiali polimerici di maggior impiego, i parametri di progetto, i vantaggi e gli svantaggi.

A seguire, il lavoro di tesi sarà focalizzato prettamente sul Digital Light Processing. Alla base di questa tecnica c'è il processo di fotopolimerizzazione del quale saranno illustrati i possibili meccanismi di reazione, in particolare, saranno trattate la polimerizzazione a radicali liberi e la polimerizzazione cationica. Segue una trattazione sulle formulazioni delle fotoresine adottate in questo processo, illustrando anche quali sono i principali fotoiniziatori utilizzati e mettendo a confronto le resine acriliche ed epossidiche. A conclusione della trattazione sulla fotopolimerizzazione, saranno mostrati i vantaggi nell'utilizzo dei sistemi ibridi acrilati-epossidi e, infine, la cinetica della reazione di fotoreticolazione. Successivamente, sarà descritta la tecnologia del Digital Light Processing, mettendo in luce il principio di funzionamento, le caratteristiche della stampante, le fotoresine più adatte, i vantaggi e, infine, le principali problematiche e sfide che si riscontrano nel DLP.

Dopo aver snocciolato quanto concerne lo stato dell'arte del 3D printing e del classico DLP, la seconda parte della tesi sarà dedicata al Digital Light Processing ad alta temperatura. In questa sezione, innanzitutto, sarà introdotto il concetto di Hot Lithography, il suo principio di funzionamento e le sue prospettive di utilizzo con i relativi benefici che ne comportano. A seguire, come detto, saranno presentati gli studi condotti sulla Hot Lithography integrata al Digital Light Processing. Lo studio riguarda la stampa ad alta temperatura di una formulazione polimerica fotosensibile a base di 2-bisfenolo-A-dimetacrilato etossilato (SR348L). Inizialmente, saranno illustrati i materiali impiegati, i parametri di progetto della stampante e gli strumenti e i metodi di misura adottati; di seguito, saranno riportati e discussi i risultati conseguiti, ponendo particolare attenzione alle differenze che si riscontrano nelle proprietà dei campioni stampati ad alta temperatura, rispetto a quelli a temperatura ambiente.

In ultima battuta, saranno tratte le conclusioni di questo lavoro di tesi, evidenziando in particolare modo quali siano i vantaggi apportati dall'impiego dell'unità di Hot Lithography e quali siano i possibili sviluppi futuri.



## 2. Additive Manufacturing

L'espressione "Additive Manufacturing" si riferisce a tutte le tecniche di produzione di oggetti tridimensionali in contrapposizione alle tecniche tradizionali. Quest'ultime sono definite sottrattive in quanto il prodotto si ottiene asportando materiale da un blocco solido in partenza più grande, come accade nelle classiche operazioni di tornitura e fresatura.

La produzione additiva, invece, si fonda sul concetto base di creare gli oggetti tramite la sovrapposizione di sottili strati di materiale e per questo motivo l'insieme di queste tecniche è solitamente denominato "stampa 3D" nella terminologia comune, oppure con il corrispettivo termine anglosassone "3D printing".

I vantaggi della stampa 3D rispetto alle operazioni sottrattive sono molteplici e giustificano il crescente interesse per questa tecnologia e di conseguenza la sua rapida evoluzione. I principali benefici includono la minimizzazione degli scarti di produzione, l'elevata flessibilità in fase di progettazione, la fabbricazione di oggetti con geometrie complesse e la possibilità di offrire ai clienti un grado di *customization* notevole nella realizzazione dei propri prodotti (Ngo *et al.*, 2018).

Purtroppo, sono presenti anche degli svantaggi. In particolare, i processi di 3D printing non sono molto convenienti su larga scala, a causa della qualità inferiore e dell'eccessivo tempo di produzione rispetto alle operazioni classiche. Altro inconveniente è l'anisotropia dei prodotti, caratteristica intrinseca alla maggior parte delle tecniche additive, dovuta proprio al tipico metodo a strati (Bhushan e Caspers, 2017).

### 2.1 Digressione storica

L'invenzione della stampa 3D è attribuita all'ingegnere Charles Hull che ha inventato la stereolitografia e ha depositato il relativo brevetto nel 1984. Egli ha definito la sua tecnologia con le seguenti parole:

"A system for generating three-dimensional objects by creating a cross-sectional pattern of the object to be formed at a selected surface of a fluid medium capable of altering its physical state in response to appropriate synergistic stimulation by impinging radiation, particle bombardment or chemical reaction" (Hull, 1984).

In seguito, Hull ha fondato a Valencia, in California, la 3D Systems Inc., la prima azienda produttrice di stampanti 3D e tuttora leader mondiale nel settore (Savini A. e Savini G.G., 2015).

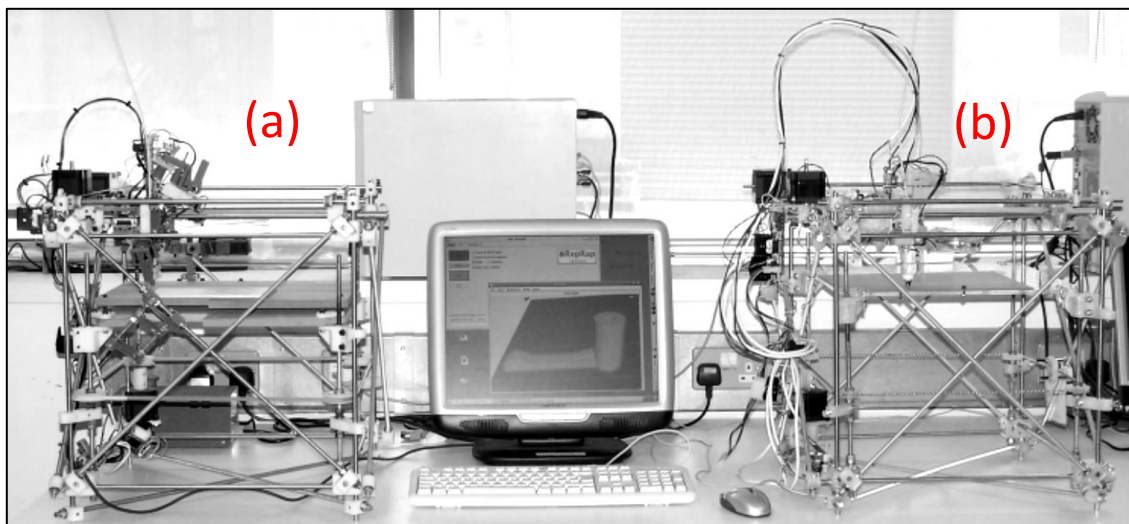
Successivamente, lo studente Carl Deckard si è dedicato allo studio delle invenzioni di Chuck Hull per la sua tesi in ingegneria meccanica e ha elaborato una nuova tecnica di stampa 3D, il Selective Laser Sintering (SLS), depositandone un primo brevetto nel 1986 (Deckard, 1986). In seguito, Deckard in collaborazione con il professore Joseph Joe Beaman ha perfezionato la

sua invenzione presentando un ulteriore brevetto nel 1989 (Beaman *et al.*, 1989). Nello stesso anno, Scott Crump ha sviluppato e brevettato la tecnica del Fused Deposition Modelling (FDM) (Crump, 1989) e nel 1992 ha fondato la Stratasys, altra importante azienda operante nel settore dell'additive manufacturing (Savini A. e Savini G.G., 2015).

Altra tecnologia sviluppata in quegli anni è il Laminated Object Manufacturing (LOM), il cui inventore Michael Feygin ne ha depositato il primo brevetto nel 1987 (Feygin, 1987). Essa consiste nel laminare insieme strati polimerici, cartacei, metallici o anche ceramici con l'ausilio di un legante, ovvero una sostanza con proprietà adesive e coesive (Ligon *et al.*, 2017).

Negli anni avvenire c'è stato un susseguirsi di brevetti e nuove tecniche di stampa. Tra quest'ultime si ricorda il Selective Laser Melting (SLM) nel 1995, che a differenza del Selective Laser Sintering produce oggetti a partire da polveri metalliche. Rimanendo nell'ambito dei metalli, agli inizi del nuovo millennio è stato sviluppato un processo di stampaggio per fusione tramite fascio di elettroni, denominato Electron Beam Melting (EBM) (Ngo *et al.*, 2018).

Dal punto di vista dell'abbassamento del costo delle stampanti 3D e di conseguenza della loro diffusione, la svolta si è avuta nel 2005 con la nascita del progetto RepRap, abbreviazione di Replicating Rapid Prototyping. Questa iniziativa, tuttora esistente e con software completamente *open source*, si basa sul concetto di stampante 3D capace di riprodurre i propri componenti (Sells *et al.*, 2009), in questo modo per la prima volta viene esteso il mercato del 3D printing anche ai singoli individui (Savini A. e Savini G.G., 2015). Nella figura 2.1 è mostrata la prima stampante RepRap e la sua fedele riproduzione ottenuta con il suo impiego.



**Figura 2.1** Prima stampante RepRap. (a) Stampante di partenza. (b) Stampante ottenuta. Figura tratta da (Sells *et al.*, 2009) con modifiche.

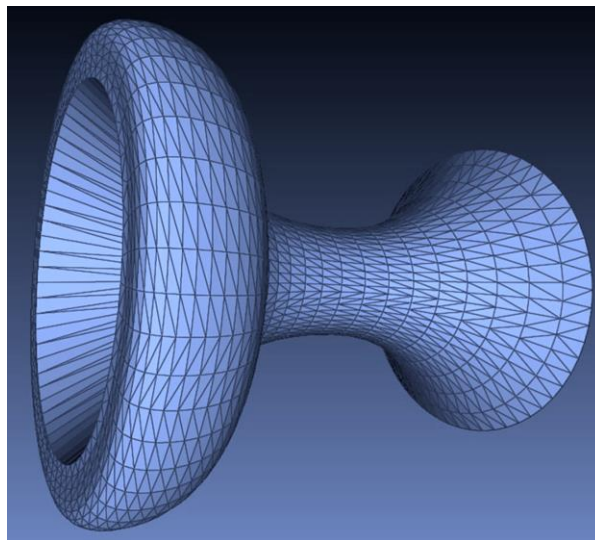
## 2.2 Ciclo di produzione

Il panorama delle tecniche esistenti del 3D printing è molto ampio, ma tutte si basano sullo stesso ciclo di produzione. Si possono distinguere tre fasi: modellazione, stampa e rifinitura.

### 2.2.1 Fase di modellazione

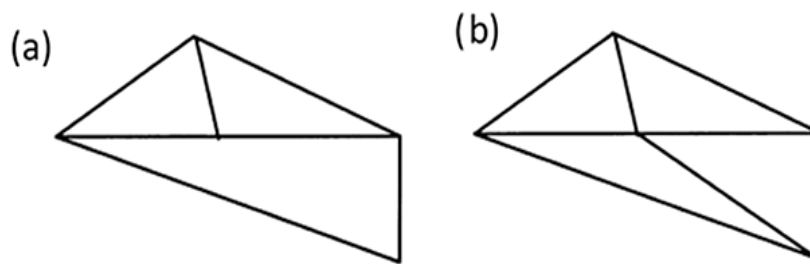
La fase di modellazione consiste nella progettazione e sviluppo di un modello dell'oggetto da fabbricare con l'utilizzo di un software 3D. I programmi più usati sono di tipo CAD (Computer Aided Design) che consentono agli utenti di sviluppare una rappresentazione tridimensionale del prodotto dettagliata in ogni sua parte. In questa fase è necessario studiare le dimensioni dell'oggetto tenendo in considerazione le limitazioni fisiche della stampante che si andrà ad utilizzare. Inoltre, è opportuno prevedere l'aggiunta di eventuali supporti indispensabili per la stampa.

Il progetto CAD poi deve essere convertito in un file in formato STL. Il termine può essere inteso come l'acronimo di *Standard Tessellation Language* (in letteratura non è raro trovarlo anche come *Standard Triangulation Language*) oppure può riferirsi alla sua origine, infatti questo formato è stato creato dall'azienda di Chuck Hull durante lo sviluppo della Stereolitografia, da cui l'abbreviazione STL. La conversione in STL è necessaria per discretizzare la superficie del modello tridimensionale in piccoli triangoli nello spazio, come mostrato in figura 2.2.



**Figura 2.2** Discretizzazione a triangoli di un modello CAD. Figura tratta da (Oropallo e Piegl, 2016) con modifiche.

Ciascun triangolo deve avere in comune con quello adiacente solo i due vertici e il relativo lato (Chen *et al.*, 1999). Un esempio esplicativo di questa regola è presente nella figura 2.3.



**Figura 2.3** Regola vertice-vertice del file STL. (a) Violazione della regola. (b) Triangolazione corretta. Figura tratta da (Chen *et al.*, 1999) con modifiche.

Il codice di un file STL è strutturato come un elenco tramite stringhe che riportano le coordinate spaziali dei vertici e il vettore normale alla superficie di ciascun triangolo (Wong e Hernandez, 2012). Questa discretizzazione di fatto è un'approssimazione e in quanto tale introduce degli errori, soprattutto nel caso di superfici curve. La presenza di questi errori comporta una perdita di risoluzione nell'oggetto prodotto, si può limitare il fenomeno usando una discretizzazione più fitta, ma conviene tener presente che è superfluo spingersi al di sotto del valore minimo di inaccuratezza intrinseco alla stampante in uso (Novakova-Marcincinova e Novak-Marcincin, 2012). Da un punto di vista prettamente informatico, il formato STL può essere rappresentato in binario oppure in ASCII, nella maggior parte dei casi si usa il primo perché è più compatto (Iancu *et al.*, 2010).

Questo file deve poi essere importato nell'ambiente di lavoro di un software di tipo CAM (Computer Aided Manufacturing), il quale permette di posizionare l'oggetto sul piano di stampa, orientarlo nella direzione di stampa più conveniente, aggiungere automaticamente gli eventuali supporti necessari e definire gli altri parametri di processo a seconda della tecnologia di stampa 3D impiegata (Mikolajczyk *et al.*, 2019). Infine, il software procede con l'esportazione di un file di tipo G-code. Quest'ultimo è un linguaggio di programmazione a controllo numerico attraverso il quale si comunica direttamente alla macchina, nel caso in esame alla stampante, i comandi da eseguire, ad esempio gli spostamenti nello spazio degli ugelli di estrusione o dei laser, la velocità, la temperatura degli ugelli e la posizione del piano di stampa (Brown e de Beer, 2013).

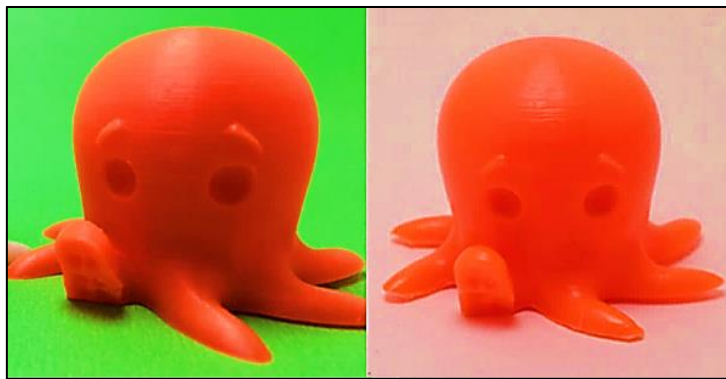
### 2.2.2 Fase di stampa

La seconda fase ha inizio con la lettura del g-code da parte della stampante che di conseguenza inizierà ad eseguire i comandi riportati. A questo punto, la creazione vera e propria dell'oggetto sarà differente in base alla tipologia di stampante impiegata e la relativa tecnica di 3D printing. Il tempo necessario per il completamento dell'operazione può variare da poche ore fino a diversi giorni e dipende da vari fattori, in particolare dalla tecnologia in uso, dalla geometria dell'oggetto e la relativa complessità e dalle dimensioni. A seguire, sono trattate le principali tecnologie di stampa 3D con materiale polimerico.

### 2.2.3 Fase di rifinitura

L'ultima fase è il post-processing, ovvero le operazioni di rifinitura da eseguire per vari scopi sul pezzo stampato. Esse dipendono non solo dal metodo di stampa ma anche dai materiali impiegati.

Nel caso di oggetti stampati tramite la modellazione a deposizione fusa (FDM), le operazioni più comuni sono la rimozione degli eventuali supporti e i trattamenti superficiali per ridurre l'effetto a strati dell'oggetto, ad esempio attraverso la finitura con acetone (Oropallo e Piegl, 2016), come mostrato in figura 2.4.



**Figura 2.4** Modello stampato con FDM prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento di finitura con acetone. Figura tratta da (Oropallo e Piegl, 2016).

Con le stampanti stereolitografiche, invece, si impiega solitamente l'isopropanolo o gli ultrasuoni per pulire i pezzi dalla resina non polimerizzata durante la fase di stampa, oppure si procede con le operazioni di post-curing del modello tramite forni a luce ultravioletta (Short *et al.*, 2015).

Per i prodotti stampati tramite la tecnica Powder Bed Fusion, ovvero a partire da polveri metalliche o ceramiche legate insieme per fusione o con un legante (Ngo *et al.*, 2018), in fase di rifinitura si ha la rimozione termica di quest'ultimo (Short *et al.*, 2015).

Altre operazioni di post-processing possono essere la lucidatura, il lavaggio, la rettifica, o anche la sabbiatura con granuli di vetro e la levigatura a mano (Ahn *et al.*, 2007).

## 2.3 Tecnologie di stampa 3D

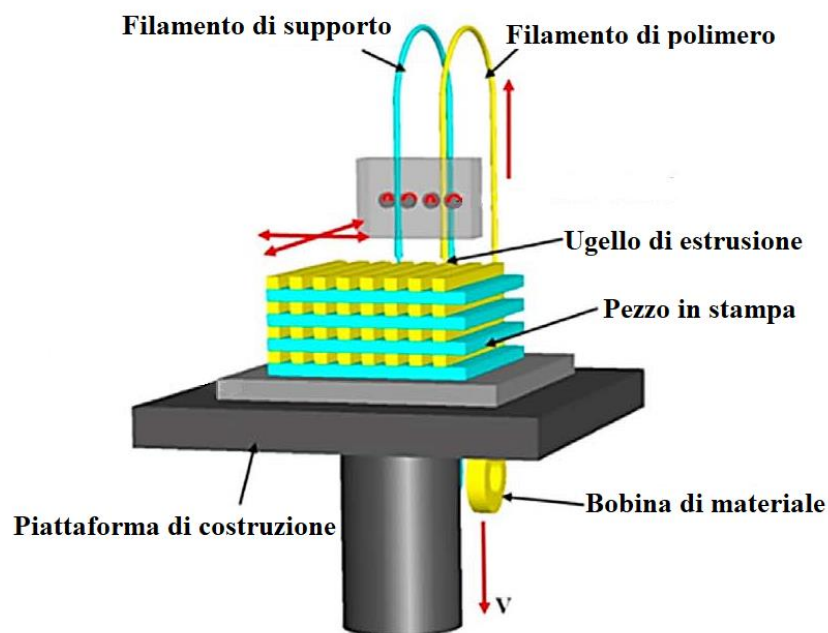
Le tecniche di 3D printing esistenti sono numerose e si distinguono per i materiali utilizzati e per la modalità di sovrapposizione degli strati. In generale, si possono impiegare materiali metallici, ceramici, polimerici, oppure con combinazioni di essi o materiali compositi. Ogni tipologia di stampante può essere idonea a lavorare con una o più categorie di materiali, in base al principio di funzionamento del processo e alle proprietà dei materiali. Per quanto riguarda

l'impiego dei materiali polimerici, le tecnologie di stampaggio più utilizzate si basano, rispettivamente, sull'estrusione di un fuso polimerico, sulla fusione di un letto di polveri e sulla fotopolimerizzazione.

### 2.3.1 Fused Deposition Modelling (FDM)

Il metodo più usato per la produzione di oggetti in materiale polimerico è il Fused Deposition Modelling (FDM), questa terminologia, però, è legata al marchio registrato dall'azienda Stratasys con il relativo brevetto e perciò non è raro trovare anche la denominazione Fused Filament Fabrication (FFF) che si riferisce alla stessa tipologia di stampanti ma *open-source*.

Il principio di funzionamento di questa tecnica si basa sulla fusione di un filamento di polimero termoplastico attraverso un ugello di estrusione riscaldato e sull'immediata deposizione del fuso, così estruso, sulla piattaforma di stampa oppure sugli strati stampati in precedenza. È indispensabile che il materiale polimerico alimentato abbia proprietà termoplastiche affinché i filamenti possano fondersi gli uni sugli altri e solidificarsi a temperatura ambiente (Ngo *et al.*, 2018). La temperatura del fuso polimerico da estrudere è mantenuta a 1 °C al di sopra del punto di fusione tramite l'impiego di radiatori che riscaldano l'ugello, in questo modo si è certi che ogni strato solidifichi istantaneamente dopo la deposizione (El Moumen *et al.*, 2019). La maggior parte delle stampanti di questa tipologia hanno l'ugello estrusore che si muove nel piano x-y depositando il materiale in base alle coordinate trasmesse dal g-code, e la piattaforma di stampaggio che, invece, si muove lungo la coordinata assiale z affinché ogni nuovo strato sia depositato sui precedenti (Novakova-Marcincinova e Novak-Marcincin, 2012). Lo spessore degli strati solitamente è di circa 0,25 mm (Wong e Hernandez, 2012). Nella figura 2.5 è presente lo schema di una stampante FDM.



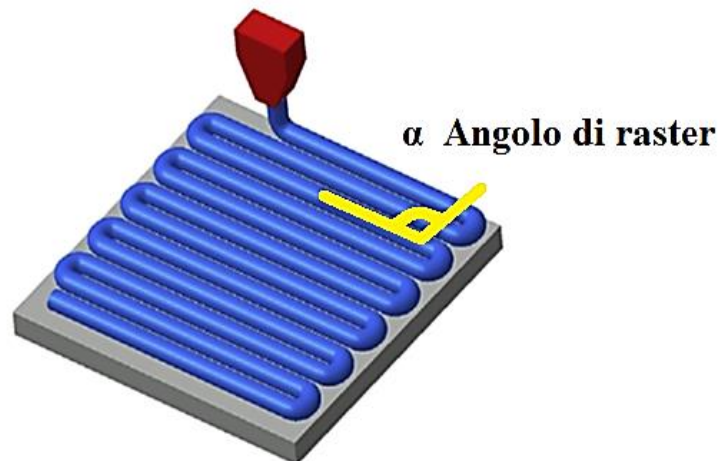
**Figura 2.5** Schema di una stampante FDM. Figura tratta da (Ngo *et al.*, 2018) con modifiche.

I principali polimeri termoplastici adoperati nel Fused Deposition Modelling sono l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), il policarbonato (PC) e le loro miscele ABS-PC, inoltre si può usare anche il polifenilsulfone (PPSF) (Wong e Hernandez, 2012). Altri materiali spesso usati sono le poliammidi (PA), ovvero il nylon, e il polipropilene (PP). Importante da ricordare è anche l'utilizzo dei polilattati (PLA), famiglia di biopolimeri largamente impiegata nel settore dell'additive manufacturing (Ligon *et al.*, 2017).

Questa tecnologia presenta diversi vantaggi, innanzitutto è un sistema economico sia dal punto di vista dei materiali che delle stampanti, inoltre quest'ultime richiedono poca manutenzione (El Moumen *et al.*, 2019). Altri aspetti positivi sono la velocità di esecuzione e la possibilità di estrarre contemporaneamente materiali diversi usando più ugelli di estrusione, in questo modo si possono progettare e stampare oggetti con caratteristiche multifunzionali (Wang *et al.*, 2017).

Gli svantaggi principali, invece, includono la bassa risoluzione degli oggetti stampati e l'aspetto a strati, per questo spesso sono richiesti trattamenti di post-processing per incrementare la qualità della superficie (Wong e Hernandez, 2012). Un altro limite del Fused Deposition Modelling è la scelta del materiale, ristretta ai polimeri termoplastici con un valore adeguato di viscosità del fuso, infatti il polimero fuso dovrebbe essere viscoso in modo tale da garantire il supporto strutturale, ma al contempo fluire senza intoppi durante l'operazione di estrusione (Wang *et al.*, 2017). Altro inconveniente tipico di questa tecnologia è la presenza dei supporti, necessari affinché l'oggetto non collassi su se stesso durante la stampa. Quando la stampa è ultimata, questi supporti devono essere rimossi e per questo motivo, di solito, per creare la struttura di supporto si impiega un materiale diverso, facilmente rimovibile, ad esempio si possono utilizzare polimeri termoplastici idrosolubili che si dissolvono immergendoli in acqua (Ligon *et al.*, 2017). Inoltre, gli oggetti stampati con questa tecnica presentano proprietà meccaniche che possono essere influenzate da molteplici fattori.

I parametri basilari di progetto sui quali possiamo agire per migliorare le proprietà degli oggetti stampati e garantire il corretto funzionamento dell'operazione sono lo spessore e l'orientamento degli strati (Ngo *et al.*, 2018), la velocità di stampaggio, la temperatura alla quale viene portato il materiale estruso e conseguentemente la sua viscosità e la temperatura della piattaforma di stampa per regolare la velocità di raffreddamento degli strati depositati (Ligon *et al.*, 2017). Si possono modulare anche parametri più specifici, ad esempio l'air gap, ovvero la distanza tra due strati depositati adiacenti, se questo valore è impostato pari a zero significa che gli strati si toccano, se invece è positivo o negativo si ha rispettivamente uno spazio o una sovrapposizione tra gli strati, ciò influisce sulla quantità di materiale estruso e di conseguenza sulla densità e sulle proprietà meccaniche dell'oggetto. Importante per la determinazione delle proprietà meccaniche è anche il cosiddetto angolo di raster, vale a dire l'angolo di orientamento di deposizione degli strati, mostrato in figura 2.6; è pratica comune impostare un'inclinazione di 45°. Infine, bisogna tener conto anche del numero di contorni, ovvero quanti perimetri si decide di stampare prima di iniziare a riempire la parte interna del pezzo, e della strategia di riempimento da adottare (Croccolo *et al.*, 2013).



**Figura 2.6** Angolo di raster di strati depositati con la tecnica del FDM. Figura tratta da (Daminabo *et al.*, 2020) con modifiche.

### 2.3.2 Selective Laser Sintering (SLS)

La sinterizzazione laser selettiva è una tecnica di stampa basata sulla deposizione di uno strato di materiale in forma di polvere fine, la sua fusione tramite un raggio laser e la deposizione del successivo strato al di sopra del precedente; il ciclo si ripete fino al completamento dell'oggetto che si vuole realizzare.

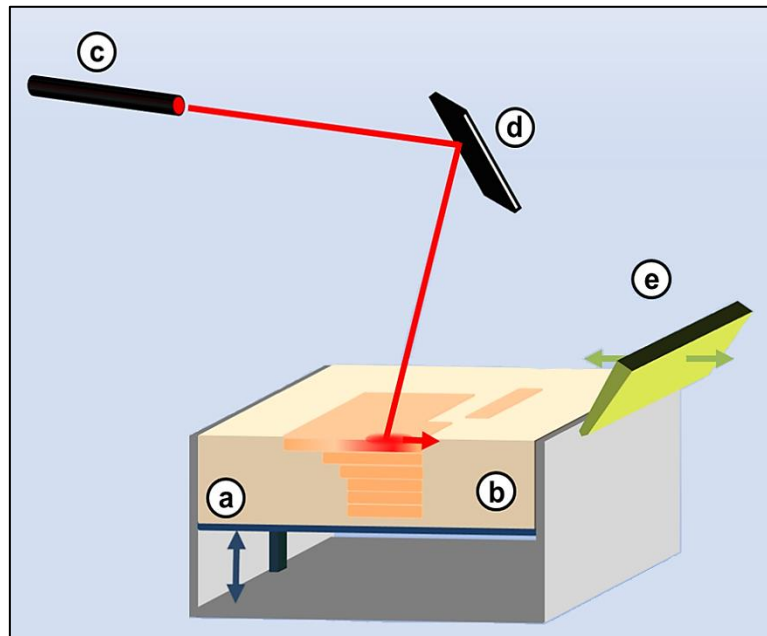
Il laser comunemente impiegato per questa operazione è del tipo ad anidride carbonica ed emette un fascio di luce infrarossa con lunghezza d'onda di 10,6  $\mu\text{m}$ . Questo laser ad alta precisione sinterizza la polvere basandosi sui dati trasmessi dal g-code, in modo da rispettare fedelmente la geometria del modello CAD. Le polveri colpite dal raggio infrarosso ne assorbono la radiazione, si ha un riscaldamento locale che causa il rammollimento e la fusione delle particelle che così si legano insieme a seguito della solidificazione. Il laser lavora solo sul piano bidimensionale, in quanto la terza dimensione è data dal movimento della piattaforma di stampa che si abbassa, per mezzo di un pistone, dell'equivalente dello spessore di uno strato per permettere la deposizione del successivo. Quest'ultima può avvenire con l'ausilio di un rullo oppure di una lama. Lo schema di una stampante SLS è mostrato in figura 2.7.

Per limitare lo sviluppo di tensioni termiche interne, il processo è interamente eseguito in una camera termostatica la cui temperatura è impostata ad un valore leggermente inferiore al punto di rammollimento delle polveri in uso, in questo modo si riducono anche i tempi di esecuzione raggiungendo più rapidamente la giusta temperatura per la fusione (Ligon *et al.*, 2017).

Per quanto riguarda i materiali idonei per questa tecnologia, è possibile utilizzare materiali di varia natura, ad esempio, polveri metalliche e di leghe, ceramiche o anche combinazioni di esse, oppure si possono impiegare polveri polimeriche e combinazioni di esse con metalli (Wong e Hernandez, 2012). Nel caso dei materiali polimerici, la scelta è un po' limitata a causa del loro meccanismo complesso di diffusione molecolare durante la sinterizzazione e del loro comportamento in fase di solidificazione (Wang *et al.*, 2017). Attualmente, i polimeri più



comunemente usati per il Selective Laser Sintering sono il polietilene (PE), le poliammidi (PA), il policaprolattone (PCL) e il polieterechetone (PEEK) (El Moumen *et al.*, 2019). Un'altra possibilità è l'impiego di materiali polimerici compositi, per esempio poliammide rinforzata con fibre di vetro (Wong e Hernandez, 2012).



**Figura 2.7** Schema di una stampante SLS. (a) Piattaforma di costruzione mobile verticalmente. (b) Letto di polveri e strati del modello sinterizzati. (c) Sorgente laser. (d) Dispositivo ottico del laser. (e) Lama per la deposizione degli strati. Figura tratta da (Ligon *et al.*, 2017) con modifiche.

La caratteristica più vantaggiosa del Selective Laser Sintering è la polvere in eccesso, ovvero la polvere che in base alle direttive del g-code non viene sinterizzata e restando sulla piattaforma assume il ruolo di materiale di supporto all'oggetto in creazione, in questo modo si possono stampare anche modelli con struttura complessa senza ricorrere ad impalcature con altri materiali di supporto. Ulteriore vantaggio è la porosità dei componenti prodotti con questa tecnologia, proprietà molto utile nel caso di applicazioni che esigono elevate aree superficiali, come spesso avviene nell'ingegneria tissutale (Ligon *et al.*, 2017).

La porosità, però, in altri ambiti potrebbe essere considerato un inconveniente, infatti i pori potrebbero rappresentare degli eventuali punti deboli nel caso in cui l'oggetto venga sottoposto a carichi meccanici. Correlato al rischio di rottura, bisogna considerare svantaggioso anche lo stress termico locale che il fascio laser induce nel materiale che poi rilassandosi va incontro a deformazioni. Infine, altro aspetto non vantaggioso è la necessità di avere una camera termostata e, in molti casi, anche in atmosfera di gas inerte per prevenire la degradazione del materiale a seguito dell'ossidazione (Ligon *et al.*, 2017).

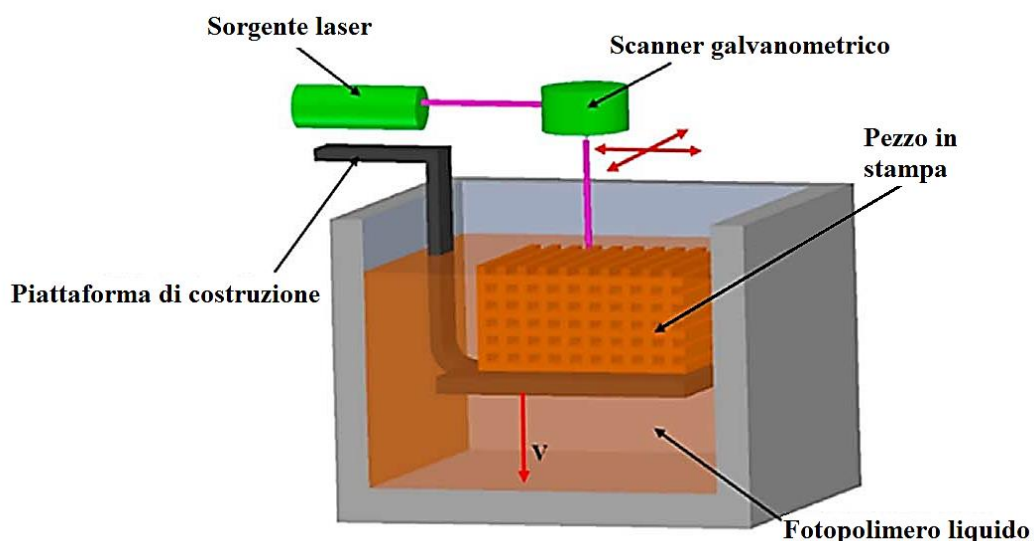
La performance di questa tipologia di stampanti 3D è influenzata da diversi parametri. Innanzitutto, la dimensione delle particelle di polvere influisce notevolmente sulla rugosità superficiale e la risoluzione dell'oggetto stampato, infatti, a particelle più fini corrispondono

un'inferiore rugosità e una risoluzione più elevata (Ligon *et al.*, 2017). La distribuzione granulometrica delle polveri e il loro impaccamento, invece, sono fondamentali per ottenere un oggetto con una adeguata densità (Ngo *et al.*, 2018). Giocano un ruolo importante anche le caratteristiche del laser, in particolare, la potenza e il diametro del raggio emesso, in quanto da questi dipende l'efficacia della sinterizzazione e di conseguenza la resistenza dei pezzi stampati; in generale, l'operazione è più performante se il laser raggiunge la temperatura massima consentita per fondere le polveri nel tempo minore possibile (Liu *et al.*, 2011).

Inoltre, c'è anche la possibilità di migliorare le proprietà superficiali dell'oggetto tramite delle operazioni manuali di post-processing, ad esempio il coating e la fresatura; invece, per aumentare la resistenza meccanica si può ricorrere alla pressatura isostatica (Ligon *et al.*, 2017).

### 2.3.3 Stereolitografia (SLA)

La prima tecnica di stampa 3D ad essere stata inventata è la stereolitografia, tutt'oggi uno dei metodi più usati. Le stampanti stereolitografiche sfruttano le proprietà delle resine fotopolimeriche, nello specifico è presente una vasca contenente la resina liquida e si usufruisce di un laser a luce ultravioletta per innescare le reazioni di polimerizzazione nel materiale colpito. Quando la polimerizzazione è completata, un pistone abbassa lo strato appena fotopolimerizzato e si procede con lo strato successivo, il ciclo si ripete fino ad ottenere l'oggetto finale (Bhushan e Caspers, 2017). Per controllare la posizione laterale del raggio laser si ricorre ad uno scanner galvanometrico che al suo interno contiene una coppia di specchi, l'angolo di inclinazione di quest'ultimi è determinato dalle coordinate trasmesse dal g-code (Ligon *et al.*, 2017). Nella figura 2.8 è mostrato un esempio di stampante stereolitografica. Al termine dell'operazione di stampaggio, bisogna procedere con la rimozione della resina non polimerizzata tramite ultrasuoni o isopropanolo e poi si esegue, solitamente, un post-curing in forni a luce ultravioletta per completare la polimerizzazione (Short *et al.*, 2015).



**Figura 2.8** Schema di una stampante stereolitografica. Figura tratta da (Ngo *et al.*, 2018) con modifiche.

I materiali fotosensibili più utilizzati nelle stampanti stereolitografiche sono le resine epossidiche e quelle acriliche (Wang *et al.*, 2017). Le resine epossidiche sono particolarmente indicate perché si basano sul meccanismo della fotopolimerizzazione cationica, che risulta favorevole per vari motivi. Innanzitutto, le radiazioni ultraviolette del laser usato nella stereolitografia, di solito, hanno lunghezza d'onda di 355 nm e la fotoreticolazione cationica è compatibile con questa lunghezza d'onda. Inoltre, il meccanismo cationico è preferibile perché comporta un ritiro del volume ragionevole e quindi il materiale sviluppa una tensione interna inferiore e di conseguenza si ha una deformazione ridotta, limitando così il rischio di rottura. Di contro, le resine epossidiche sono anche costose e necessitano di un tempo relativamente lungo per indurre la fotoreticolazione. Le resine acriliche, invece, sono più economiche e seguono il meccanismo della fotopolimerizzazione radicalica, anch'essa compatibile con la lunghezza d'onda del raggio laser. Infine, c'è la possibilità di impiegare resine ibride, ovvero una miscela di resine cationiche e radicaliche per ottimizzare il processo, riducendone sia i costi che i tempi di esecuzione (Quan *et al.*, 2020).

Il pregio più importante della stereolitografia è la capacità di produrre oggetti con un'ottima qualità superficiale e soprattutto un'elevata risoluzione a partire da 10  $\mu\text{m}$  (Ngo *et al.*, 2018). In aggiunta, è l'unica tecnologia di stampa 3D che permette la realizzazione di modelli di grandi dimensioni (Quan *et al.*, 2020).

Di contro, questa tecnologia è piuttosto costosa, il processo è lento ed è compatibile con pochi materiali; inoltre, le reazioni di polimerizzazione e la loro cinetica sono complesse (Ngo *et al.*, 2018). Un altro inconveniente si ha nel caso in cui ci siano residui dei fotoiniziatori che potrebbero essere citotossici (Wang *et al.*, 2017).

La buona riuscita di questa tipologia di stampa dipende fortemente dalla polimerizzazione della resina e per questo il laser gioca un ruolo importante, in particolare, la potenza del raggio e il tempo di esposizione influenzano la profondità di polimerizzazione (Wang *et al.*, 2017). Quest'ultima influisce sulla risoluzione verticale dell'oggetto ed è anche possibile controllarla aggiungendo alla resina degli assorbitori di luce ultravioletta. Altre sostanze additive spesso sono necessarie, soprattutto per ridurre la viscosità del polimero, in modo da accelerare la fase di deposizione del nuovo strato. Infine, per avere risoluzioni ancora migliori, esiste una variante di questa tecnologia che prende il nome di microstereolitografia, grazie alla quale si raggiungono risoluzioni dell'ordine di qualche micrometro (Ligon *et al.*, 2017).



## 3. Digital Light Processing

Il Digital Light Processing (DLP) è una tecnica di stampa 3D molto simile alla stereolitografia, infatti, entrambe rientrano nella categoria dei metodi che ricorrono alla fotopolimerizzazione.

### 3.1 Processo di fotopolimerizzazione

La fotoreticolazione è un processo piuttosto complesso e si basa sull'utilizzo di resine polimeriche fotosensibili, ovvero polimeri che a seguito di un irradiazione subiscono una reazione chimica; in particolare, si innescano le reazioni di polimerizzazione e di conseguenza le resine passano dalla fase liquida allo stato solido.

Le radiazioni che innescano la reazione possono appartenere a vari intervalli dello spettro elettromagnetico, a partire dai raggi gamma fino alla luce visibile; nel caso dei sistemi di Additive Manufacturing si impiegano prevalentemente le radiazioni ultraviolette e in qualche caso la luce visibile (Gibson *et al.*, 2010).

#### 3.1.1 Meccanismi di reazione

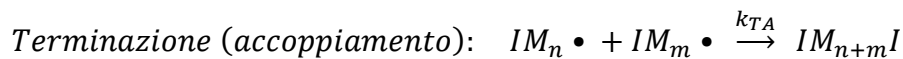
A prescindere dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente, il processo si sviluppa sempre come una polimerizzazione a catena nella quale, in generale, si susseguono tre fasi: inizio, propagazione e terminazione.

Sulla base del meccanismo di reazione che avviene, possiamo distinguere il processo in polimerizzazione radicalica, se si formano radicali liberi, oppure polimerizzazione cationica, se a partecipare sono dei cationi. Esiste anche la polimerizzazione anionica, che sfrutta gli anioni, ma è poco utilizzata nell'ambito del 3D printing (Bisht e Chatterjee, 2001).

Considerando il meccanismo a radicali liberi, la prima fase consiste di due step, innanzitutto si ha l'iniziatore che dissociandosi forma due specie di radicali liberi e di seguito si ha l'associazione del radicale ad una molecola di monomero, formando così una catena attiva. A questo punto si ha la propagazione, la catena attiva cresce tramite l'addizione di monomeri in sequenza. La propagazione andrà avanti finché non avviene una reazione di terminazione. La fase di terminazione può verificarsi per tre possibili cause, per accoppiamento, per disproporzionamento, detto anche dismutazione, oppure per occlusione. Si parla di accoppiamento quando durante il processo di propagazione due catene polimeriche in crescita si incontrano e i rispettivi radicali reagiscono tra loro, formando un polimero con un numero di unità ripetitive pari alla somma delle unità ripetitive che componevano le singole catene. La dismutazione, invece, avviene nel caso in cui due catene attive reagiscono dando luogo alla formazione di una catena completamente satura e l'altra monoinsatura. Per quanto riguarda l'occlusione, questo meccanismo di terminazione si verifica quando i radicali liberi restano intrappolati all'interno di un polimero in fase solida e di conseguenza risultano inaccessibili

alle molecole di monomero. L'occlusione non va sottovalutata perché i radicali intrappolati restano siti attivi disponibili e quindi potrebbero reagire con delle molecole che riescono a diffondere all'interno del polimero solido, ad esempio molecole di ossigeno, provocando delle alterazioni alle proprietà meccaniche del materiale (Gibson *et al.*, 2010).

Il processo di polimerizzazione radicalica può essere schematizzato come segue (Bisht e Chatterjee, 2001):



dove:

$I$  = molecola di iniziatore;

$M$  = molecola di monomero;

$k_D$  = costante di velocità di dissociazione dell'iniziatore;

$k_A$  = costante di velocità di associazione del monomero;

$k_P$  = costante di velocità di propagazione;

$k_{TA}$  = costante di velocità di terminazione per accoppiamento;

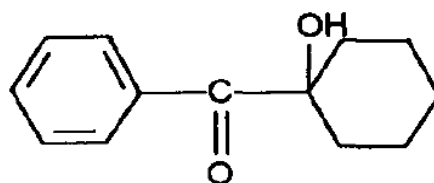
$k_{TD}$  = costante di velocità di terminazione per dismutazione.

L'altro importante meccanismo a catena è la polimerizzazione cationica, in questo caso i monomeri presentano strutture ad anello aliciclico o eterociclico e quando reagiscono si ha l'apertura degli anelli, creando siti attivi per nuovi legami chimici. A differenza del precedente meccanismo, qui l'iniziatore non genera un radicale libero, bensì un catione che reagendo con il monomero dà luogo alla propagazione che, come prima, continuerà fino a quando non si verifica un processo di terminazione. Inoltre, la fase d'inizio della polimerizzazione cationica non include solo le specie generate dalla scissione dell'iniziatore, ma anche i sottoprodotti ottenuti dalle reazioni di quelle specie attive con monomeri, solventi o altri siti attivi (Gibson *et al.*, 2010).

### 3.1.2 Formulazione delle fotoresine

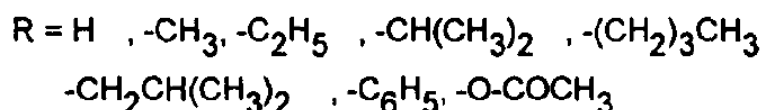
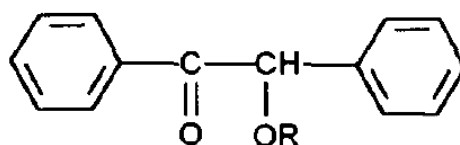
Le resine fotosensibili sono ottenute tramite formulazioni con tre componenti principali, il fotoiniziatore, il monomero o oligomero reattivo e il monomero liquido (Kim *et al.*, 2020).

Il fotoiniziatore è una molecola che, irraggiata, è in grado di convertire l'energia fisica della radiazione luminosa in energia chimica, dando origine alla specie attiva. È fondamentale che il fotoiniziatore sia compatibile con la lunghezza d'onda del raggio incidente, ovvero sia capace di assorbirla con conseguente fotolisi rapida per ottenere la specie attiva (Gibson *et al.*, 2010). Si parla di fotoiniziatori radicalici se dalla scissione si originano radicali liberi, invece, si tratta di fotoiniziatori cationici se si ottengono cationi. I fotoiniziatori radicalici più frequentemente usati sono i benzil chetali, gli eteri del benzoino, gli  $\alpha$ -ammino chetoni, gli ossidi di acil-fosfina e gli idrossialchil-fenoni. Appartenente alla famiglia di questi ultimi, il composto siglato HCPK (1-idrossi-cicloesil-fenilchetone) è tra i più impiegati (Gruber, 1992), la sua struttura chimica è mostrata nella figura 3.1.



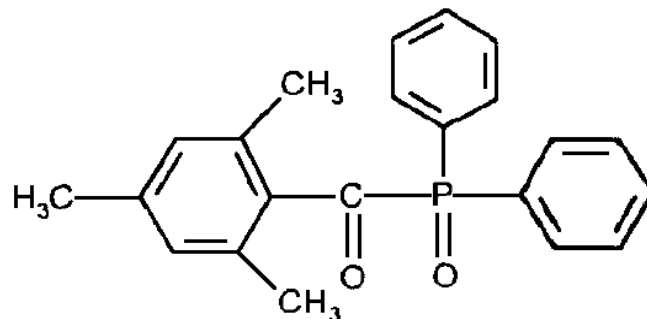
**Figura 3.1** Struttura molecolare dell'1-idrossi-cicloesil-fenilchetone (HCPK). Figura tratta da (Gruber, 1992) con modifiche.

Gli eteri di benzoino, invece, sono stati tra i primi fotoiniziatori ad essere brevettati (Gruber, 1992), un esempio dei più importanti è mostrato nella figura 3.2.



**Figura 3.2** Struttura molecolare di un generico etere di benzoino con esempi notevoli del sostituito R. Figura tratta da (Gruber, 1992) con modifiche.

Per quanto riguarda, invece, gli ossidi di acil-fosfina, il TMBPO (2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide) risulta essere il fotoiniziatore più efficiente (Gruber, 1992), la sua struttura chimica è visibile in figura 3.3.

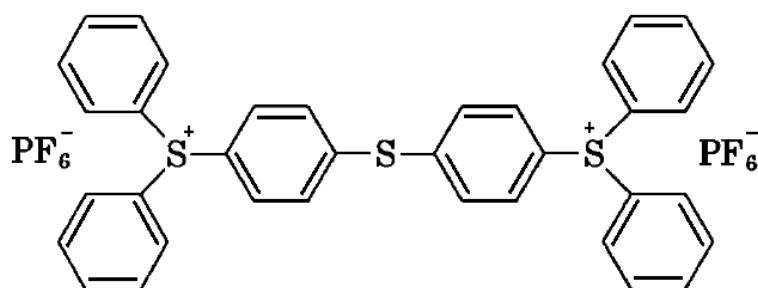


**Figura 3.3** Struttura molecolare dell'ossido di acil-fosfina TMPO. Figura tratta da (Gruber, 1992) con modifiche.

I fotoiniziatori cationici più impiegati, invece, sono i sali di diarilodonio e triarilsolfonio (Gibson *et al.*, 2010). Nella figura 3.4 è mostrato un esempio di sale di triarilsolfonio.

Il monomero, invece, deve avere almeno un gruppo multifunzionale reattivo per permettere la crescita della catena durante il processo di polimerizzazione (Pooput *et al.*, 2020). In genere, per il meccanismo radicalico, si utilizzano acrilati e metacrilati monomerici trifunzionali o pentafunzionali, oppure oligomerici alifatici, o anche metacrilati uretanici polifunzionali o metacrilati aromatici o cicloalifatici (Gibson *et al.*, 2010).

I monomeri liquidi, infine, sono fondamentali nella formulazione polimerica, infatti, la loro presenza ha la funzione di diluire la miscela, affinché la viscosità della fotoresina sia adeguata all'applicazione per cui se ne fa uso (Pooput *et al.*, 2020).

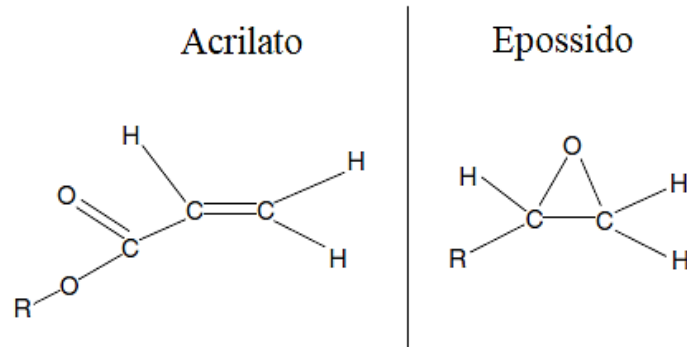


**Figura 3.4** Esempio di una struttura molecolare di un sale di triarilsolfonio. Figura tratta da (Decker e Moussa, 1990) con modifiche.



### 3.1.3 Resine acriliche ed epossidiche a confronto

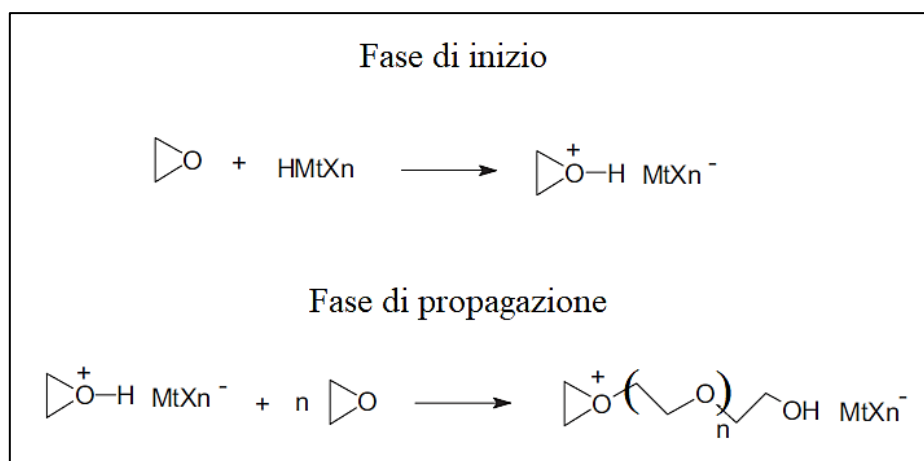
I fotopolimeri tipicamente usati sono le resine acriliche e le resine epossidiche, preparate a partire, rispettivamente, da acrilati ed epossidi. In particolare, tra le famiglie più importanti di oligomeri impiegati possiamo annoverare gli acrilati di uretano, gli acrilati di poliestere, gli ammino-acrilati, gli epossidi cicloalifatici e gli acrilati epossidici (Gibson *et al.*, 2010). La struttura molecolare degli acrilati e degli epossidi è mostrata nella figura 3.5.



**Figura 3.5** Struttura molecolare di un acrilato e di un epossido. Figura tratta da (Gibson *et al.*, 2010) con modifiche.

Le resine acriliche seguono la polimerizzazione radicalica e hanno il vantaggio di avere una velocità di reazione all'irradiazione molto alta, di contro, però, durante l'indurimento risentono molto del problema del ritiro del solido, con un valore pari al 5-20% e sono soggette alla deformazione (Gibson *et al.*, 2010). Un ulteriore svantaggio delle resine radicaliche è l'inibizione da ossigeno atmosferico che, essendo una molecola molto reattiva, reagisce con i radicali liberi e di conseguenza il processo di polimerizzazione è rallentato (Decker e Jenkins, 1985).

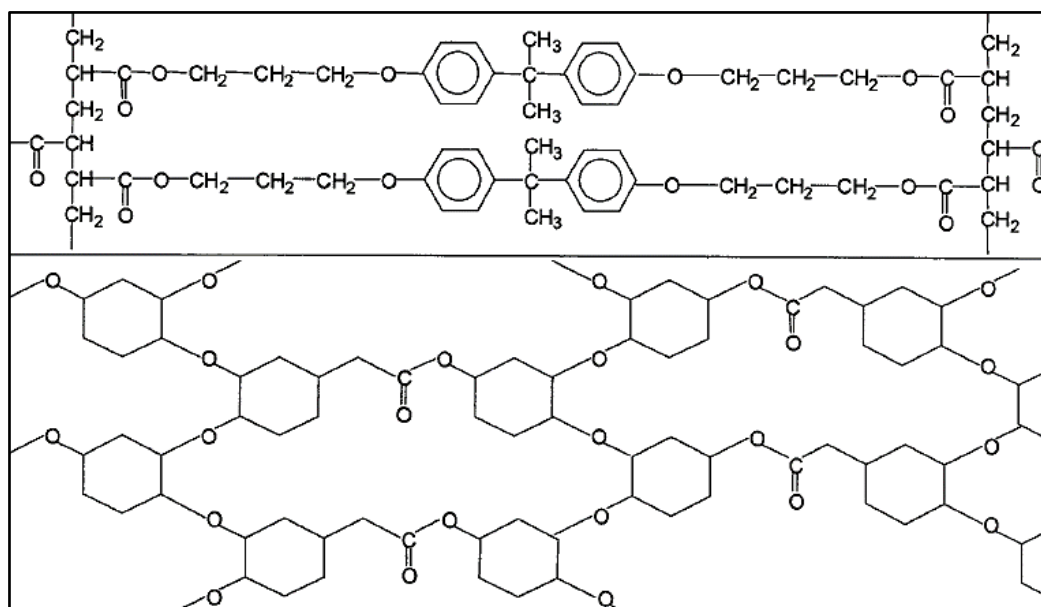
Le resine epossidiche, invece, polimerizzano cationicamente, come illustrato nella figura 3.6, e sono più resistenti, difatti, il meccanismo con apertura dell'anello comporta un valore di ritiro limitato all'1-2% e di conseguenza anche la deformazione e il fenomeno del *curling* sono ridotti (Gibson *et al.*, 2010). Un altro vantaggio degli epossidi, rispetto agli acrilati, è che non risentono dell'inibizione da ossigeno, perché il fotoiniziatore cationico dà origine ad un controione non nucleofilo e per questo motivo si può anche evitare di eseguire l'operazione in atmosfera inerte (Sangermano *et al.*, 2014). Gli svantaggi degli epossidi, invece, comprendono una bassa velocità di reazione all'irraggiamento e l'influenza dell'umidità atmosferica che può inibire la reazione di polimerizzazione (Gibson *et al.*, 2010).



**Figura 3.6** Meccanismo di polimerizzazione cationica con apertura dell'anello degli epossidi. Figura tratta da (Sangermano *et al.*, 2014) con modifiche.

### 3.1.4 Sistemi ibridi

Un metodo per coniugare i vantaggi delle resine acriliche ed epossidiche è l'utilizzo di un sistema ibrido acrilico-epossidico. In questa maniera si ottiene una cosiddetta rete polimerica compenetrante (Interpenetrating Polymer Network, IPN), ovvero una combinazione della rete polimerica degli acrilati, formatasi radicalmente, con la rete degli epossidi, formatasi cationicamente. Nella figura 3.7 è presente un esempio di rete compenetrante formata dalla fotopolimerizzazione di acrilati ed epossidi.



**Figura 3.7** Rete polimerica compenetrante (IPN) formata dalla fotopolimerizzazione di acrilati ed epossidi. Figura tratta da (Decker *et al.*, 2001) con modifiche.

È da sottolineare che non si tratta di una semplice miscelazione meccanica, perché le reazioni dei due diversi meccanismi avvengono contemporaneamente. Non possiamo, però, parlare di copolimerizzazione, in quanto i monomeri epossidici e quelli acrilici polimerizzano indipendentemente l'uno dall'altro, anche se nello stesso momento. Nonostante ciò, le due specie si influenzano vicendevolmente e, nello specifico, la presenza della reazione degli acrilati velocizza l'insacco della reazione degli epossidi all'irradiamento, riducendone la richiesta energetica. Altro effetto benefico degli acrilati sugli epossidi è la riduzione dell'influenza dell'umidità atmosferica. Dall'altro lato, invece, i monomeri epossidici hanno un effetto plastificante sugli acrilati, perché all'inizio della polimerizzazione quando gli acrilati hanno già formato una rete, gli epossidi sono ancora in fase liquida e quindi c'è una maggiore mobilità delle molecole che si traduce in una maggiore polimerizzazione degli acrilati, rispetto a quella che si avrebbe in assenza di epossidi. Inoltre, la presenza dei monomeri epossidici riduce anche il fenomeno dell'inibizione da ossigeno nella polimerizzazione radicalica degli acrilati. Alla luce di ciò, si può affermare che nei sistemi ibridi c'è un effetto sinergico favorevole e per questo motivo si tende ad utilizzare questi sistemi, andando a modulare le proporzioni tra la componente acrilica e quella epossidica in base alle esigenze (Gibson *et al.*, 2010).

### 3.1.5 Cinetica della reazione

Per quanto riguarda la velocità di reazione della fotopolimerizzazione, essa rappresenta la velocità con cui si consuma il monomero (Gibson *et al.*, 2010) e può essere descritta dall'equazione (3.1) (Decker, 2002):

$$\text{Velocità di polimerizzazione } R_p = \frac{k_p [M]}{(2 k_t)^{\frac{1}{2}}} r_i^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

dove:

$k_p$  = costante di velocità di propagazione;

$k_t$  = costante di velocità di terminazione;

$[M]$  = concentrazione di monomero;

$r_i$  = velocità di inizio.

La velocità di inizio può essere espressa come nell'equazione (3.2) (Decker, 2002):

$$\text{Velocità di inizio } r_i = \phi_i \cdot I_a \quad (3.2)$$

dove:

$\phi_i$  = resa quantica della fase di inizio;

$I_a$  = intensità della luce assorbita.

Il rapporto tra la velocità di polimerizzazione e la velocità di inizio rappresenta il peso molecolare medio dei polimeri ed è definito lunghezza media cinetica della catena (Kinetic Chain Length, KCL), ne vediamo l'espressione in (3.3) (Decker, 2002):

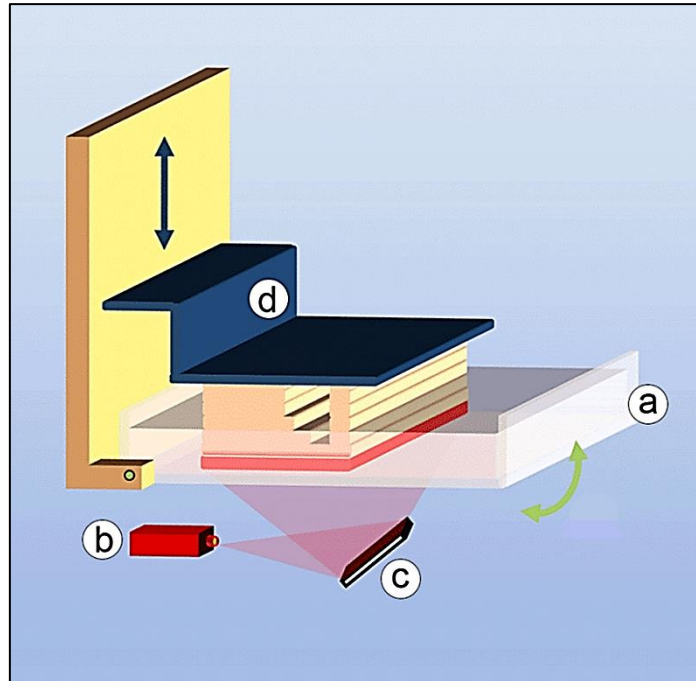
$$KCL = \frac{R_p}{r_i} = \frac{k_p [M] \phi_i^{0,5}}{(2 k_t)^{0,5} I_a^{0,5}} \quad (3.3)$$

Dalla relazione (3.1) possiamo vedere che la velocità di polimerizzazione è direttamente proporzionale alla concentrazione del monomero ma non a quella dell'iniziatore, che sappiamo essere legata alla velocità di inizio, che presenta la radice quadrata. Dall'equazione 3.3, invece, si evince che il peso molecolare medio dei polimeri si riduce all'aumentare della concentrazione di iniziatori (Gibson *et al.*, 2010).

### 3.2 Principio di funzionamento e caratteristiche del DLP

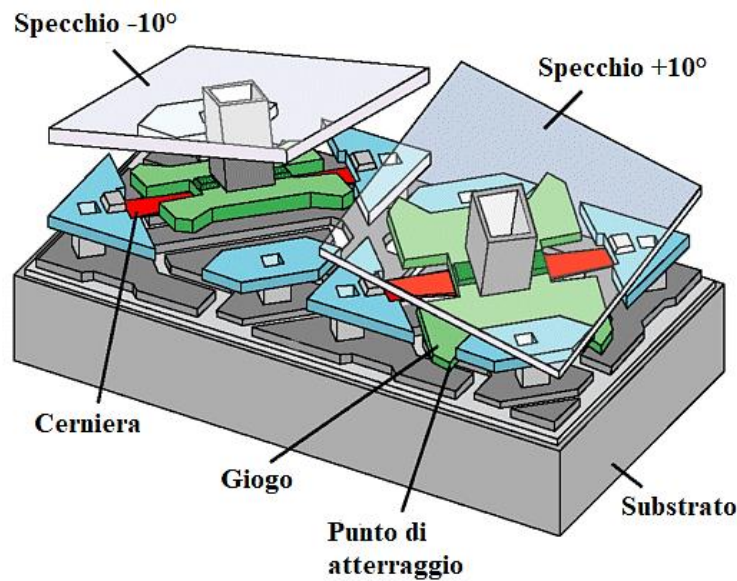
Il Digital Light Processing è una delle più importanti tecniche di Additive Manufacturing basate sul processo della fotopolimerizzazione.

Le stampanti 3D per questa tecnologia presentano un serbatoio con il fondo trasparente contenente la resina polimerica e la sorgente luminosa è rappresentata in questo caso da uno schermo di proiezione digitale che lampeggia l'immagine di ogni strato su tutta la piattaforma in un'unica volta, polimerizzando contemporaneamente tutti i punti, a differenza della stereolitografia che utilizza un laser colpendo puntualmente la superficie (Ligon *et al.*, 2017). Al termine di ogni strato, la piattaforma di costruzione, contrariamente alla maggior parte delle altre tecniche di stampa, si muove verso l'alto permettendo alla resina liquida di essere nuovamente esposta alla luce (Mu *et al.*, 2017). Il ciclo si ripete fino alla completa realizzazione del modello. Al completamento del processo, la piattaforma è all'altezza massima, la resina liquida è drenata dalla vaschetta e l'oggetto, che risulta in posizione capovolta, può essere rimosso con l'ausilio di un raschiatoio. Attualmente, si possono stampare con questa tecnica modelli di dimensioni comprese tra 100·60 mm<sup>2</sup> e 190·120 mm<sup>2</sup> (Quan *et al.*, 2020). Lo schema di una stampante DLP è mostrato in figura 3.8.



**Figura 3.8** Schema di una stampante DLP. (a) Vaschetta contenente la resina fotopolimerica. (b) Sorgente luminosa. (c) Digital Micromirror Device. (d) Piattaforma di costruzione mobile verticalmente. Figura tratta da (Ligon *et al.*, 2017) con modifiche.

Fondamentale per il funzionamento dell'operazione è il cosiddetto Digital Micromirror Device (DMD), ovvero un dispositivo digitale a microspecchi sul quale viene riflessa la luce. L'invenzione del DMD risale al 1987 ad opera dell'azienda Texas Instruments, leader nel settore dei dispositivi a semiconduttori. Questo dispositivo, difatti, tecnicamente è un semiconduttore ottico e appartiene alla categoria delle tecnologie MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) (Hornbeck, 1997). I milioni di specchi presenti al suo interno sono di dimensioni microscopiche, dell'ordine di  $10\ \mu\text{m}$  di larghezza ed ognuno corrisponde ad un pixel dell'immagine proiettata (Davis, 2013). Ogni microspecchio ha una inclinazione regolabile, il cui angolo può variare di  $\pm 10^\circ$  (Hornbeck, 1997) e la rotazione è realizzata dalle forze elettrostatiche dovute alla differenza di tensione tra gli specchi e gli elettrodi sottostanti (Davis, 2013). La luce può essere riflessa in due direzioni, all'interno oppure all'esterno del relativo pixel e ciò si traduce rispettivamente nell'illuminazione o meno di quel singolo pixel (Hornbeck, 1997). Tramite questo meccanismo di rotazione, il DMD stabilisce le coordinate in cui la resina liquida viene fotoreticolata indurendosi, rispettando le direttive trasmesse dal file g-code. Nella figura 3.9 è presente un'illustrazione dei microscopici specchi e degli altri elementi che costituiscono questo dispositivo a semiconduttori.



**Figura 3.9** Elementi costituenti un Digital Micromirror Device (DMD). Figura tratta da (Hornbeck, 1997) con modifiche.

### 3.3 Fotoresine nel DLP

Per quanto riguarda i materiali fotosensibili utilizzati nel Digital Light Processing, essi sono delle fotoresine radicaliche, a differenza della stereolitografia che predilige l'uso di resine cationiche. La scelta di utilizzare il meccanismo della fotopolimerizzazione radicalica è dovuta alla diversa sorgente luminosa, in questo caso la radiazione utilizzata ha lunghezza d'onda di 405 nm e con questo valore risultano più adatti i fotoiniziatori radicalici rispetto a quelli cationici. Inoltre, l'intensità della luce nel DLP è insufficiente per indurre la reticolazione cationica, in quanto non riesce ad innescare la fotolisi dei fotoiniziatori cationici. Esistono, tuttavia, dei fotoiniziatori cationici funzionati con il DLP, ma il costo elevato ne scoraggia l'impiego (Quan *et al.*, 2020).

### 3.4 Vantaggi del DLP

Il principale aspetto vantaggioso del Digital Light Processing è dovuto alle capacità del Digital Micromirror Device. Questi, infatti, consente di riprodurre i pixel singolarmente e per questo motivo il DLP si rivela come una delle tecniche di 3D printing con la risoluzione più alta. In particolare, si possono raggiungere risoluzioni con dimensioni minime fino a 50  $\mu\text{m}$ . Oltre all'ottima risoluzione, anche la precisione del Digital Light Processing è notevole, soprattutto nella produzione di modelli di dimensioni ridotte (Quan *et al.*, 2020).

Un altro vantaggio di questa tecnologia è la possibilità di stampare facilmente anche modelli geometricamente più complessi o cavi (Kim *et al.*, 2020). Anche la tipologia di sorgente luminosa del DLP è vantaggiosa, perché ci consente di ridurre i tempi rispetto, ad esempio, ad una stampante stereolitografica, infatti, essendo ogni strato interamente esposto alla radiazione

in un unico step, la velocità di stampa è ragguardevole. Infine, siccome la fotoresina da reticolare è sul fondo del serbatoio, l'aria non è a contatto diretto e quindi l'inibizione ad opera dell'ossigeno influisce molto meno sul processo, rispetto alla tecnica stereolitografica (Ligon *et al.*, 2017).

Infine, la vasca di resina necessaria per il DLP è meno profonda rispetto a quella della stereolitografia e di conseguenza si hanno costi di esercizio inferiori (Abdulhameed *et al.*, 2019).

### 3.5 Problemi e sfide del DLP

Le problematiche del Digital Light Processing sono le stesse che accomunano tutte le tecnologie di stampa 3D basate sulla fotopolimerizzazione. Principalmente, gli svantaggi riguardano le proprietà dei materiali impiegabili per queste tecniche.

Le resine fotoreticolabili per essere adatte devono avere una viscosità non molto alta, affinché possano scorrere fluidamente, ma queste sono a basso peso molecolare e perciò durante il processo di solidificazione hanno un grado di reticolazione alto e ciò induce il materiale a presentare un comportamento fragile, con proprietà meccaniche deboli. Per migliorare le proprietà del modello stampato bisognerebbe, quindi, impiegare resine con peso molecolare elevato, ma in questo caso la viscosità del polimero sarebbe tale da impedire la fluidità e di conseguenza sarebbe necessario aggiungere monomeri diluenti in quantità elevate, penalizzando le prestazioni della resina e incrementando i costi del processo (Quan *et al.*, 2020).

Alla luce di ciò, la prima sfida per la ricerca nel settore del Digital Light Processing e, in generale, di tutte le tecnologie che sfruttano la fotoreticolazione, è la formulazione di resine a bassa viscosità ma con ottime prestazioni meccaniche.

Al contempo, guardando il problema da un altro punto di vista, possiamo affermare che un'altra sfida parallela è rendere stampabili le fotoresine con proprietà notevoli, ma altamente viscosi, già disponibili sul mercato. L'ambito di ricerca, in questo caso, è incentrato sullo sviluppo di stampanti con caratteristiche innovative atte alla risoluzione del problema, anziché cercare nuove formulazioni polimeriche come nell'ottica precedente (Quan *et al.*, 2020). In questo scenario si inserisce l'Hot Lithography che sarà trattata a seguire.

Un altro svantaggio intrinseco nei processi di fotopolimerizzazione è la necessità di strutture di supporto durante la fase di stampaggio. La resina liquida è impossibilitata a supportare da sola gli strati sovrastanti e per questo è indispensabile la costruzione di colonnine di supporto. Al termine dell'operazione, questi pilastri devono essere rimossi, manualmente o in maniera automatizzata, aumentando i costi ed allungando i tempi. Inoltre, a seguito della rimozione dei supporti, si rende necessaria un'ulteriore operazione di post-processing, la lucidatura, per compensare l'incremento della rugosità superficiale (Quan *et al.*, 2020).

Considerando, invece, i campi di applicazione del Digital Light Processing, uno dei più rilevanti è il settore biomedico e in questo contesto c'è un'altra problematica, ovvero la biocompatibilità dei componenti stampati. Le prospettive di impiego in questo ambito sono molto promettenti e quindi la ricerca ha interesse nel muoversi anche in questa direzione (Quan *et al.*, 2020).





## 4. DLP ad Alta Temperatura

In tempi recenti, la Ricerca nel settore dell'Additive Manufacturing sta incentrando parte dei suoi studi nella risoluzione delle problematiche legate alle tecnologie di 3D printing basate sulla polimerizzazione di resine fotosensibili. Infatti, oggi, non esiste un metodo consolidato di stampa 3D in grado di coniugare le ottime caratteristiche superficiali, tipiche degli oggetti prodotti in resina termoindurente, con le elevate proprietà meccaniche, proprie dei modelli ottenuti dai polimeri termoplastici.

### 4.1 Hot Lithography

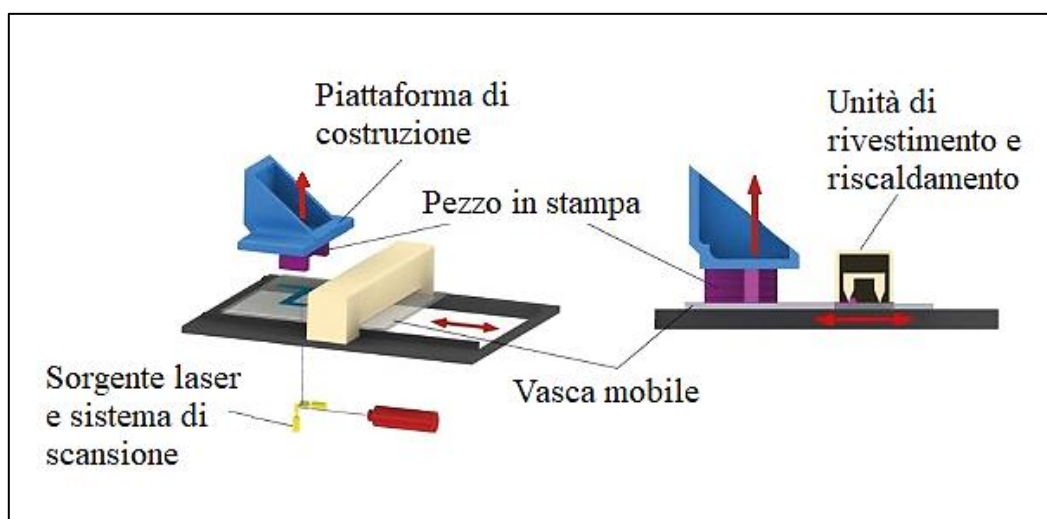
Una svolta nella risoluzione del dilemma sembrerebbe arrivare dal recente sviluppo della cosiddetta Hot Lithography, una particolare camera di stampa riscaldata che viene incorporata nelle ordinarie stampanti con fotopolimerizzazione. L'invenzione è stata brevettata da Cubicure, uno spin-off di TU Wien, l'Università Tecnica di Vienna, il cui scopo primario è proprio la produzione di oggetti polimerici con proprietà sia meccaniche che superficiali eccellenti (Pfaffinger, 2018). La stampante progettata da Cubicure, sotto il nome di Caligma 200, è mostrata nella figura 4.1.



**Figura 4.1** Caligma 200, la prima stampante di Hot Lithography, progettata da Cubicure. Figura tratta da (Pfaffinger, 2018).

Il nucleo di questa tecnologia è un meccanismo di rivestimento riscaldato, capace di impiegare fotoresine ad alta viscosità raggiungendo temperature di esercizio fino a 120 °C. L'applicazione degli strati di fotopolimero nell'area di costruzione è ad opera di una lastra trasparente riscaldata che si muove al di sotto dell'unità di rivestimento. Nella figura 4.2 è illustrato lo schema del processo. Risulta chiaro che, alla base del funzionamento di questa stampante innovativa, c'è la forte dipendenza della viscosità dei fotopolimeri dalla temperatura.

Grazie alla Hot Lithography, è possibile impiegare nel processo di stampa le fotoresine ad alto peso molecolare, vale a dire materiali in grado di conferire elevate proprietà meccaniche e termiche, ma altamente viscosi e per questo motivo non lavorabili con le comuni stampanti (Pfaffinger, 2018).



**Figura 4.2** Schema di una stampante stereolitografica con tecnologia Hot Lithography. Figura tratta da (Pfaffinger, 2018) con modifiche.

## 4.2 Applicazione della Hot Lithography al DLP

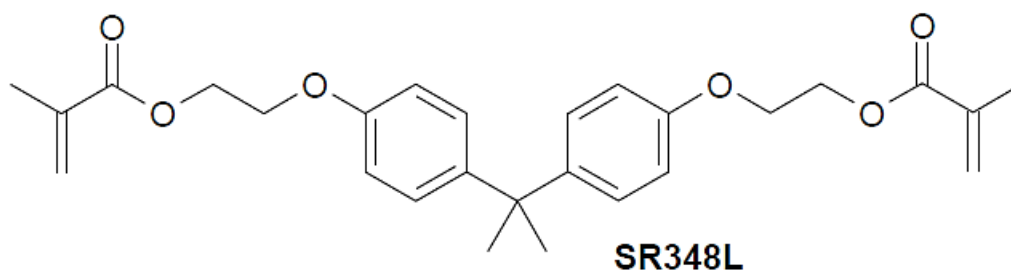
La stampante Caligma 200, ideata da Cubicure, è di tipo stereolitografico, ma l'unità di Hot Lithography può essere impiegata per qualsiasi tecnologia di Additive Manufacturing che usa resine fotosensibili. Difatti, un gruppo di ricerca dell'Università di Vienna, TU Wien, ha adattato ed installato, con il supporto della Cubicure, la camera riscaldata ad una stampante che lavora con il metodo del Digital Light Processing (Steyrer *et al.*, 2018).

I ricercatori viennesi, con l'ausilio di questa stampante, hanno potuto condurre per la prima volta uno studio sull'influenza della temperatura di esercizio sulle proprietà di una resina dimetacrilata stampata con la tecnica del Digital Light Processing.

Nei successivi paragrafi, sarà illustrato il lavoro svolto dal gruppo di ricercatori e saranno discussi i risultati ottenuti.

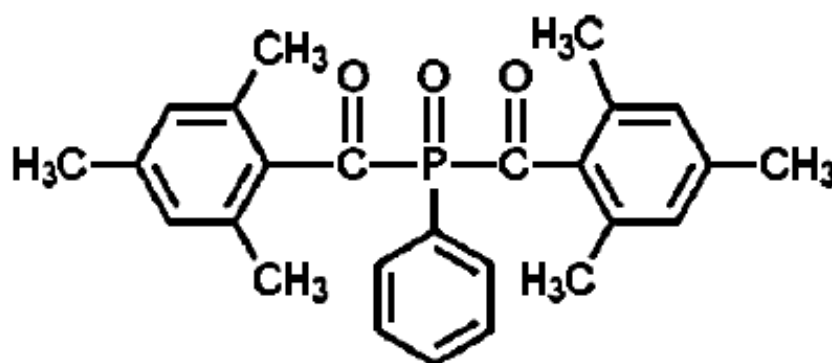
### 4.3 Materiali impiegati nello studio

La formulazione polimerica sulla quale sono stati condotti gli studi è costituita dalla resina fotosensibile 2-bisfenolo-A-dimetacrilato etossilato bifunzionale (Steyrer *et al.*, 2018), un composto prodotto con la sigla identificativa SR348L dalla Sartomer, una filiale della azienda multinazionale Arkema, specializzata nella fornitura di acrilati e metacrilati a livello globale. La struttura molecolare del composto SR348L è visibile in figura 4.3.



**Figura 4.3** Struttura molecolare del 2-bisfenolo-A-dimetacrilato etossilato (SR348L). Figura tratta da (Ligon *et al.*, 2014) con modifiche.

Inoltre, è presente un fotoiniziatore per innescare il processo di fotopolimerizzazione ed è l'ossido di bis(2,4,6-trimetilbenzoi) fenilfosfina (Steyrer *et al.*, 2018), commercializzato con la sigla BAPO dalla Sigma-Aldrich Corporation, una compagnia di biochimica e biotecnologie appartenente all'importante gruppo farmaceutico tedesco Merck KgaA. In figura 4.4 è mostrata la struttura molecolare del fotoiniziatore.



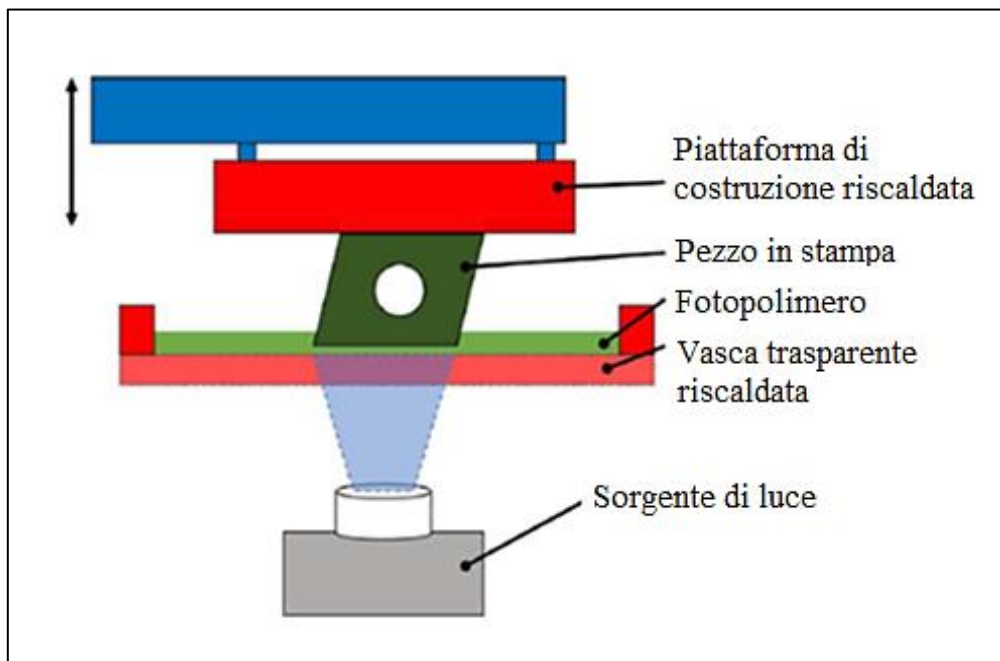
**Figura 4.4** Struttura molecolare dell'ossido di bis(2,4,6-trimetilbenzoi) fenilfosfina (BAPO). Figura tratta da (Meereis *et al.*, 2014).

Infine, è stato aggiunto un assorbitore di luce, in particolare, l'Eusorb UV-1995 (Steyrer *et al.*, 2018), una polvere di color arancione-giallastro con proprietà assorbenti sia nell'intervallo dei raggi UV-A che nella luce visibile, prodotto dall'azienda chimica taiwanese Eutec Chemical Co.

La formulazione è stata ottenuta tramite l'ausilio di un agitatore magnetico per due ore ad una temperatura impostata a 60 °C (Steyrer *et al.*, 2018).

#### 4.4 Configurazione della stampante DLP

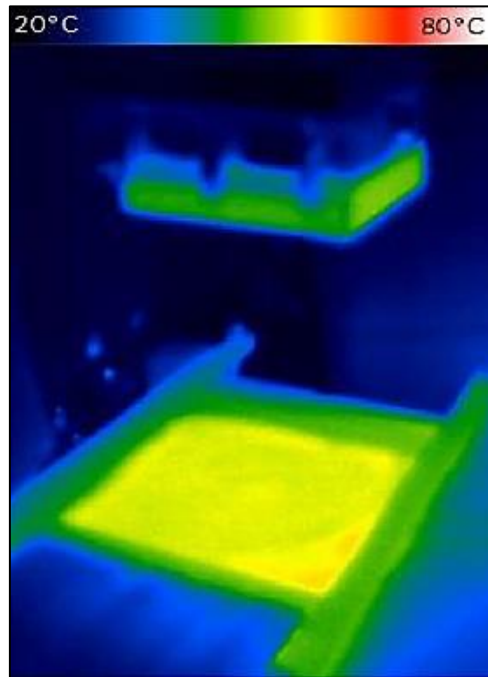
La stampante utilizzata dai ricercatori è una classica stampante 3D per il Digital Light Processing ma modificata con l'installazione di un'unità di Hot Lithography, come mostrato nello schema della figura 4.5. La sorgente luminosa è rappresentata da un motore di illuminazione del tipo Diamond-WXGA con luce emessa a 405 nm di lunghezza d'onda e un'intensità luminosa pari a  $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Per quanto riguarda gli strati di materiale, lo spessore è stato impostato a 100  $\mu\text{m}$  e si è stabilito che la profondità di polimerizzazione sia circa il doppio dello spessore dello strato e, di conseguenza, il tempo di esposizione, registrato dalla curva di lavoro, è tale che sia verificata questa condizione (Steyrer *et al.*, 2018).



**Figura 4.5** Schema della stampante DLP modificata con l'unità di Hot Lithography. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

Gli esperimenti sono stati condotti sia ad una temperatura ambiente pari a 23 °C che in condizioni di alta temperatura, in questo caso, portando al valore di 70 °C sia la vasca contenente la resina che la piattaforma di costruzione della stampante. Per il controllo della

temperatura si è adoperato un termometro a contatto affinché, sia nel caso a temperatura ambiente che nel caso con riscaldamento, l'oscillazione termica non superasse  $\pm 2$  °C. È stata effettuata una termografia della stampante nell'intervallo di temperatura tra i 20 °C e 80 °C con un'emissività  $\epsilon$  pari a 0,97 (Steyrer *et al.*, 2018). L'immagine termica rilevata dalla termografia è illustrata nella figura 4.6.



**Figura 4.6** Immagine termica della stampante DLP modificata con l'unità di Hot Lithography. Si noti la legenda cromatica relativa all'intervallo 20-80 °C e il colore giallo-verde della vasca contenente la resina e della piattaforma di costruzione in alto, risulta correttamente che entrambe sono state portate alla temperatura di 70 °C. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018).

Sia per gli esperimenti a temperatura ambiente che per quelli con riscaldamento, sono stati stampati due set di campioni di prova. Ogni set è composto da diversi provini di trazione con orientamento XYZ e ZXY, dei campioni per la misura della conversione del doppio legame e una coppia di campioni per l'analisi meccanica dinamica (DMA) con orientamento XYZ e ZXY (Steyrer *et al.*, 2018). Inoltre, sono stati stampati dei testcube per calibrare e misurare le tolleranze lungo i tre assi, in modo da far coincidere quanto più è possibile i campioni stampati con il modello CAD.

Successivamente alla fase di stampaggio, uno dei due set è stato sottoposto ad una post-polimerizzazione a raggi ultravioletti, mentre sull'altro set non viene effettuato alcun trattamento di post-processing. Infine, la qualità superficiale e la precisione dei campioni ottenuti sono state valutate tramite un microscopio ottico (Steyrer *et al.*, 2018).

## 4.5 Strumenti e metodi di misura

I ricercatori hanno effettuato diverse misurazioni, in particolare, la viscosità della resina, la profondità della polimerizzazione, la conversione del doppio legame e le proprietà termomeccaniche.

La profondità della polimerizzazione è stata valutata misurando con un calibro micrometrico con precisione di  $\pm 5 \mu\text{m}$ , un disco di diametro pari a 10 mm, ottenuto esponendo alla radiazione luminosa una porzione circolare di resina al centro della vasca. Il tempo di esposizione è stato considerato come una variabile, mentre l'intensità del fascio di luce è stata impostata costante al valore di  $4 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  per ogni esperimento. I valori ottenuti sono mediati, in quanto tutte le esposizioni sono state eseguite in triplice copia (Steyrer *et al.*, 2018).

Per quanto riguarda la misura della viscosità, è stato impiegato un reometro della serie MCR (Modular Compact Rheometer) dell'azienda austriaca Anton Paar, ovvero un reometro a configurazione modulare e per questo molto versatile, accoppiato ad un dispositivo di controllo termico a convezione della serie CTD (Convection Temperature Devices) della stessa azienda. Il metodo di misurazione usato è il sistema a “cono e piatto”, costituito da un cono di raggio R che ruota a velocità angolare  $\Omega$  con asse perpendicolare ad una superficie piana, in questa configurazione la resina in esame è posizionata tra il piatto e il cono. Questo tipo di sistema è particolarmente indicato, perché la velocità di deformazione resta costante e di conseguenza è possibile misurare la viscosità relativa alla velocità di deformazione anche per i fluidi con comportamento non-newtoniano. I parametri impostati per le analisi consistono in un valore della velocità di deformazione pari a  $50 \text{ s}^{-1}$ , velocità di riscaldamento di  $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e un gap di  $48 \mu\text{m}$  (Steyrer *et al.*, 2018).

Per la conversione del doppio legame (DBC), invece, è stato usato uno spettrofotometro ad infrarossi a trasformata di Fourier (FT-IR) e il metodo della Riflettanza Totale Attenuata (ATR). I campioni hanno subito una molatura con carta vetrata sulla superficie laterale e la misurazione ATR è stata eseguita soltanto su queste aree smerigliate, al fine di ottenere valori rappresentativi della situazione all'interno dei campioni e non solo in superficie. Per i picchi del doppio legame del gruppo funzionale carbonilico C=O è stato analizzato lo spettro infrarosso in corrispondenza del numero d'onda  $\bar{\nu}$  pari a  $1716 \text{ cm}^{-1}$ , invece, per i doppi legami carbonio-carbonio C=C è stato considerato il numero d'onda  $\bar{\nu}$  pari a  $1637 \text{ cm}^{-1}$ . Il valore della conversione del doppio legame è stato calcolato tramite l'equazione (4.1) (Steyrer *et al.*, 2018):

$$\text{Conversione del doppio legame DBC} = 1 - \frac{Cured_{1637} / Cured_{1716}}{Resin_{1637} / Resin_{1716}} \quad (4.1)$$

dove:

$Cured_{1637}$  = valore in  $\bar{\nu} = 1637 \text{ cm}^{-1}$  nella resina polimerizzata;

$Cured_{1716}$  = valore in  $\bar{\nu} = 1716 \text{ cm}^{-1}$  nella resina polimerizzata;

$Resin_{1637}$  = valore in  $\bar{\nu} = 1637 \text{ cm}^{-1}$  nella resina non polimerizzata;

$Resin_{1716} = \text{valore in } \bar{v} = 1716 \text{ cm}^{-1} \text{ nella resina non polimerizzata.}$

Le proprietà viscoelastiche dei campioni, invece, sono state valutate tramite l'Analisi Meccanica Dinamica (DMA) nell'intervallo di temperatura tra  $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e con un valore di velocità di riscaldamento pari a  $3 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'analisi è stata effettuata applicando ai campioni destinati alla DMA uno stress sinusoidale con ampiezza pari a  $20 \text{ }\mu\text{m}$ , frequenza di  $1 \text{ s}^{-1}$  e forza di precarico di  $0,1 \text{ N}$ . Per stimare la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è stato considerato il picco del coefficiente di smorzamento  $\tan \delta$  (Steyrer *et al.*, 2018), esso rappresenta il rapporto tra il modulo di perdita e il modulo di conservazione del polimero, vale a dire il rapporto tra la risposta viscosa e quella elastica di un materiale viscoelastico e quindi non è raro utilizzarlo come indicatore della temperatura di transizione vetrosa.

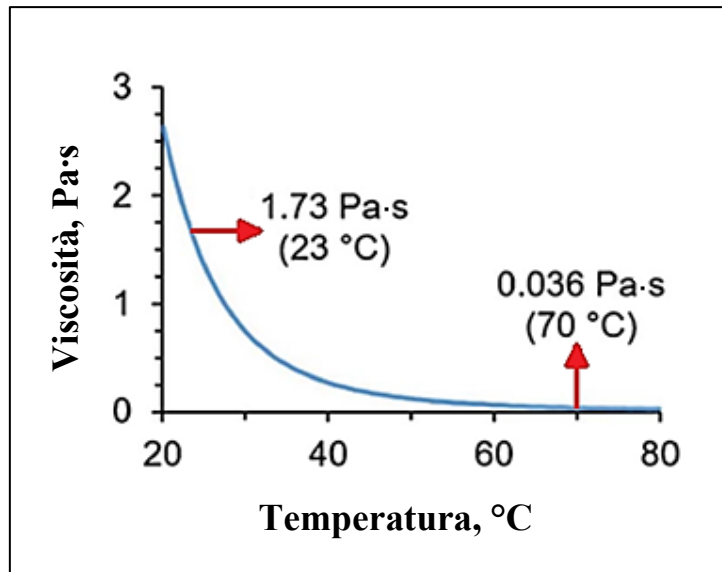
Infine, sono state effettuate le prove di trazione sui relativi campioni con velocità della prova di  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  e misurando i provini con una precisione di  $\pm 0,02 \text{ mm}$  (Steyrer *et al.*, 2018).

## 4.6 Risultati ottenuti

Il gruppo di ricerca austriaco, tramite le suddette analisi, ha ottenuto interessanti risultati sulle caratteristiche e le proprietà dei campioni stampanti ad alta temperatura grazie all'impiego dell'unità di Hot Lithography. Nei seguenti sottoparagrafi, tali risultati saranno illustrati e messi a confronto con i dati ricavati dai campioni prodotti alla temperatura ambiente di  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 4.6.1 Viscosità della resina

I risultati delle misurazioni della viscosità hanno confermato la nota dipendenza dalla temperatura della viscosità della resina polimerica e in particolare che la viscosità diminuisce sensibilmente all'aumentare della temperatura. L'andamento della viscosità della resina fotosensibile SR348L in funzione della temperatura è mostrato nella figura 4.7. Nelle operazioni eseguite a  $23^{\circ}\text{C}$  la resina presentava un valore di viscosità pari a  $1,73 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , tale da riuscire a malapena a fluire sulla piattaforma di costruzione, invece, con il riscaldamento a  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  la resina è risultata molto meno viscosa con un valore di  $0,036 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  e per questo con un'ottima fluidità ai fini del processo di stampaggio (Steyrer *et al.*, 2018).



**Figura 4.7** Andamento della viscosità della fotoresina SR348L in funzione della temperatura nell'intervallo 20-80 °C. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

#### 4.6.2 Curva di lavoro della resina

La curva di lavoro della fotoresina SR348L è stata registrata a tre temperature differenti, alla temperatura ambiente di 23 °C, a 50 °C e a 70 °C. Non è stato possibile aumentare ulteriormente la temperatura, perché a partire dagli 80 °C la deformazione dovuta al ritiro del volume nei dischi polimerizzati era troppo elevata per poter ottenere misure accurate. Di conseguenza, la temperatura massima di esercizio per la resina SR348L è 70 °C (Steyrer *et al.*, 2018).

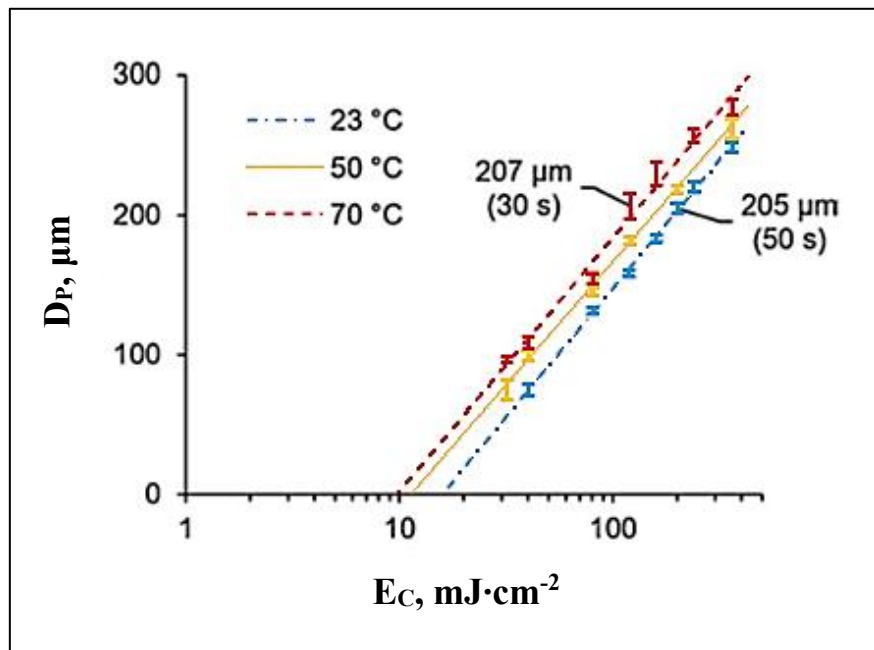
Nella figura 4.8 è rappresentata la curva di lavoro per le diverse temperature, in ascissa abbiamo in scala logaritmica la densità di energia espressa in  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  e sulle ordinate si legge la profondità di polimerizzazione in  $\mu\text{m}$ . Dal grafico si evince che la pendenza della curva non varia con la temperatura di stampa, mentre dai dati ottenuti, presentati in tabella 4.1, si può notare che la profondità di polimerizzazione ( $D_P$ ) aumenta e l'energia critica ( $E_C$ ) diminuisce all'aumentare della temperatura (Steyrer *et al.*, 2018).

**Tabella 4.1** Risultati per la costruzione della curva di lavoro in funzione della temperatura. Dati tratti dall'Appendice A di (Steyrer *et al.*, 2018) nella versione online.

Temperatura di stampa (°C)	Energia Critica ( $E_C$ ) ( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Profondità di Polimerizzazione ( $D_P$ ) ( $\mu\text{m}$ )
23	15,8	76,3
50	11,3	79,1
70	9,75	80,1



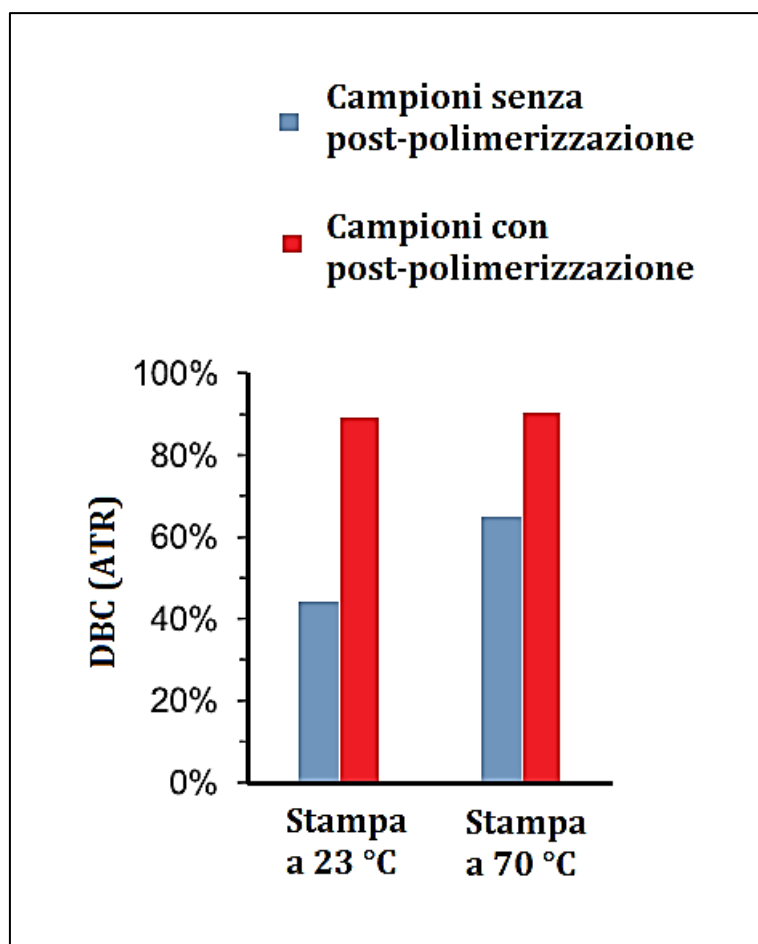
Dunque, a parità di profondità di polimerizzazione ( $D_P$ ), è stato necessario un tempo di esposizione inferiore per le prove a temperatura più elevata. In particolare, per la fotopolimerizzazione di uno strato polimerico di  $100\ \mu\text{m}$  a  $23\ ^\circ\text{C}$  sono serviti  $50\ \text{s}$ , mentre alla temperatura di  $70\ ^\circ\text{C}$  sono stati sufficienti  $30\ \text{s}$ . Si può trovare una spiegazione a questa constatazione considerando la mobilità del sistema, infatti, a temperature maggiore la mobilità aumenta e quindi si raggiunge il punto di gelificazione del polimero con un numero inferiore di radicali d'inizio.



**Figura 4.8** Influenza della temperatura di stampa sulla curva di lavoro. I valori marcati indicano la profondità di polimerizzazione e il tempo di esposizione usati per le operazioni di stampa con spessore dello strato di  $100\ \mu\text{m}$ . Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

#### 4.6.3 Conversione del doppio legame

La conversione del doppio legame al variare della temperatura è stata valutata sia sui campioni che non hanno avuto trattamenti di post-processing, che sui campioni che hanno subito la post-polimerizzazione a raggi ultravioletti, giungendo ad esiti diversi, come evidenziato nella figura 4.9. e nella relativa tabella 4.2. Difatti, nel caso dei campioni senza ulteriori trattamenti, c'è stato un notevole incremento della conversione del doppio legame a  $70\ ^\circ\text{C}$  rispetto alla stampa a temperatura ambiente, invece, nei campioni trattati l'influenza della temperatura è risultata trascurabile. È possibile spiegare questo aumento di conversione considerando che al crescere della temperatura si ha una più elevata mobilità dei macroradicali in crescita e un ritardo della vetrificazione, di conseguenza, c'è una probabilità più elevata che i radicali liberi e i monomeri si incontrino ed interagiscano avviando o continuando la polimerizzazione e quindi, a parità di numero di radicali, si raggiunge una conversione maggiore a temperature più alte.



**Figura 4.9** Influenza della temperatura di stampa sulla conversione del doppio legame (DBC) dei campioni senza post-polimerizzazione (in blu) e dei campioni con post-polimerizzazione (in rosso). Misure effettuate tramite la Riflettanza Totale Attenuata (ATR). Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

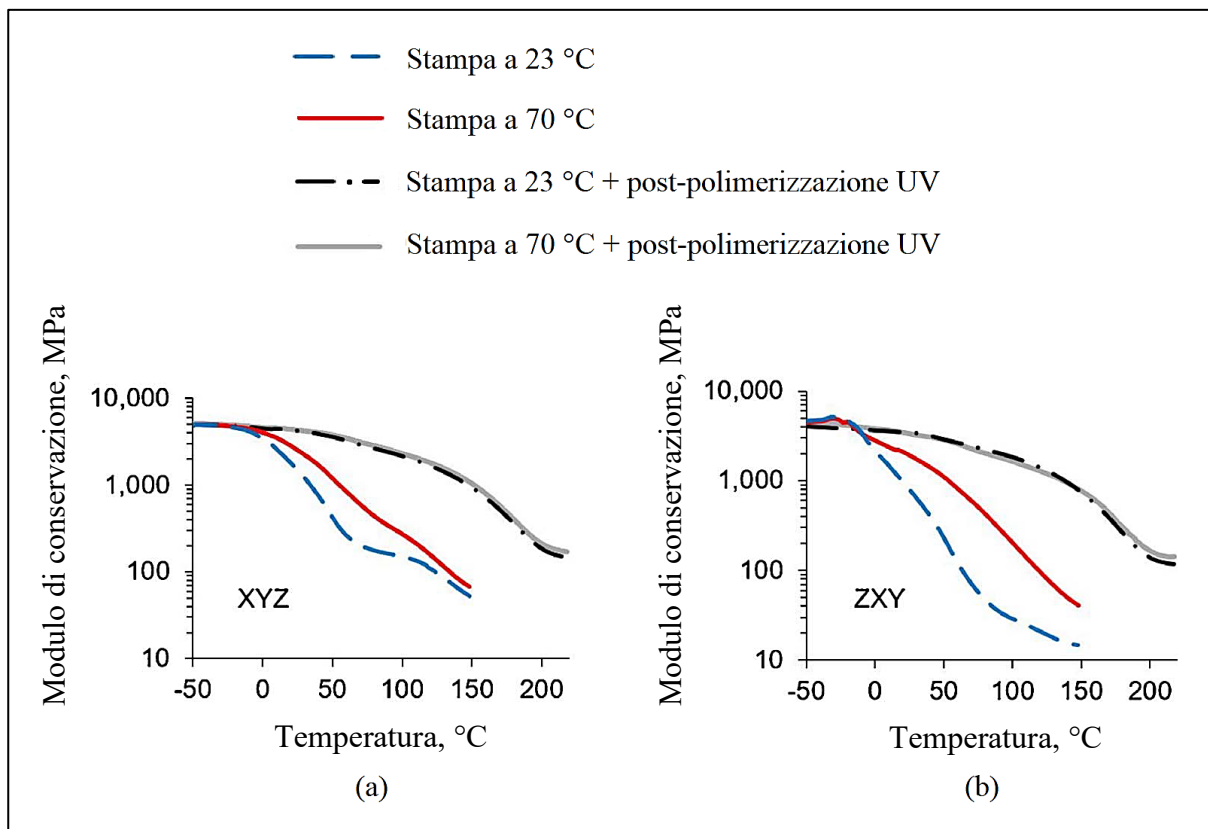
**Tabella 4.2** Risultati dell'analisi di Riflettanza Totale Attenuata (ATR) sulla conversione del doppio legame (DBC) in funzione della temperatura di stampa. Dati tratti da (Steyrer *et al.*, 2018).

Temperatura di stampa (°C)	DBC campioni senza post-polimerizzazione (%)	DBC campioni con post-polimerizzazione (%)
23	43,9	89,3
70	64,9	90,6

Una conversione più alta, inoltre, risulta anche favorevole per le operazioni di pulizia dei componenti stampati, infatti, l'uso di solventi come, ad esempio, l'alcol isopropilico potrebbe sciogliere i monomeri che non hanno reagito causando danni alla superficie. Però, se la conversione è maggiore allora il numero di monomeri non reagiti è inferiore e quindi il danno superficiale è limitato (Steyrer *et al.*, 2018).

#### 4.6.4 Analisi Meccanica Dinamica (DMA)

Le proprietà termomeccaniche in funzione della temperatura sono state valutate tramite l'Analisi Meccanica Dinamica (DMA) per i campioni stampati a 23 °C e a 70 °C sia con orientamento XYZ che ZXY e anche in questo caso sono stati messi a confronto i campioni che hanno subito la post-polimerizzazione UV con quelli non trattati (Steyrer *et al.*, 2018). Nella figura 4.10 sono riportati i risultati ottenuti, si vede l'andamento del modulo di conservazione dei campioni in funzione della temperatura nelle diverse condizioni di stampa e post-processing.



**Figura 4.10** Influenza della temperatura di stampa sul modulo di conservazione misurato tramite Analisi Meccanica Attenuata (DMA) dei campioni senza post-polimerizzazione e dei campioni con post-polimerizzazione. (a) Campioni stampati con orientamento XYZ, (b) campioni stampati con orientamento ZXY. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

Dai risultati si evince che il modulo di conservazione è variato sensibilmente con la temperatura di stampa solo nei campioni senza post-polimerizzazione, in particolare, il modulo di conservazione aumenta con la temperatura. Ciò può essere spiegato con la conversione maggiore che si ha a temperatura più elevate e, di conseguenza, si ha una densità di rete maggiore che porta ad un incremento del modulo di conservazione.

Esaminando i grafici, è possibile notare che la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), individuabile dal crollo del modulo, nei campioni post-polimerizzati resta pressoché costante

nell'intervallo di  $183 \pm 4$  °C, mentre per i provini senza trattamento UV la  $T_g$  aumenta visibilmente con la temperatura di stampa (Steyrer *et al.*, 2018).

Tutte le considerazioni fatte valgono parimenti sia nei campioni stampati con orientamento XYZ che in quelli con orientamento ZXY.

#### 4.6.5 Proprietà meccaniche

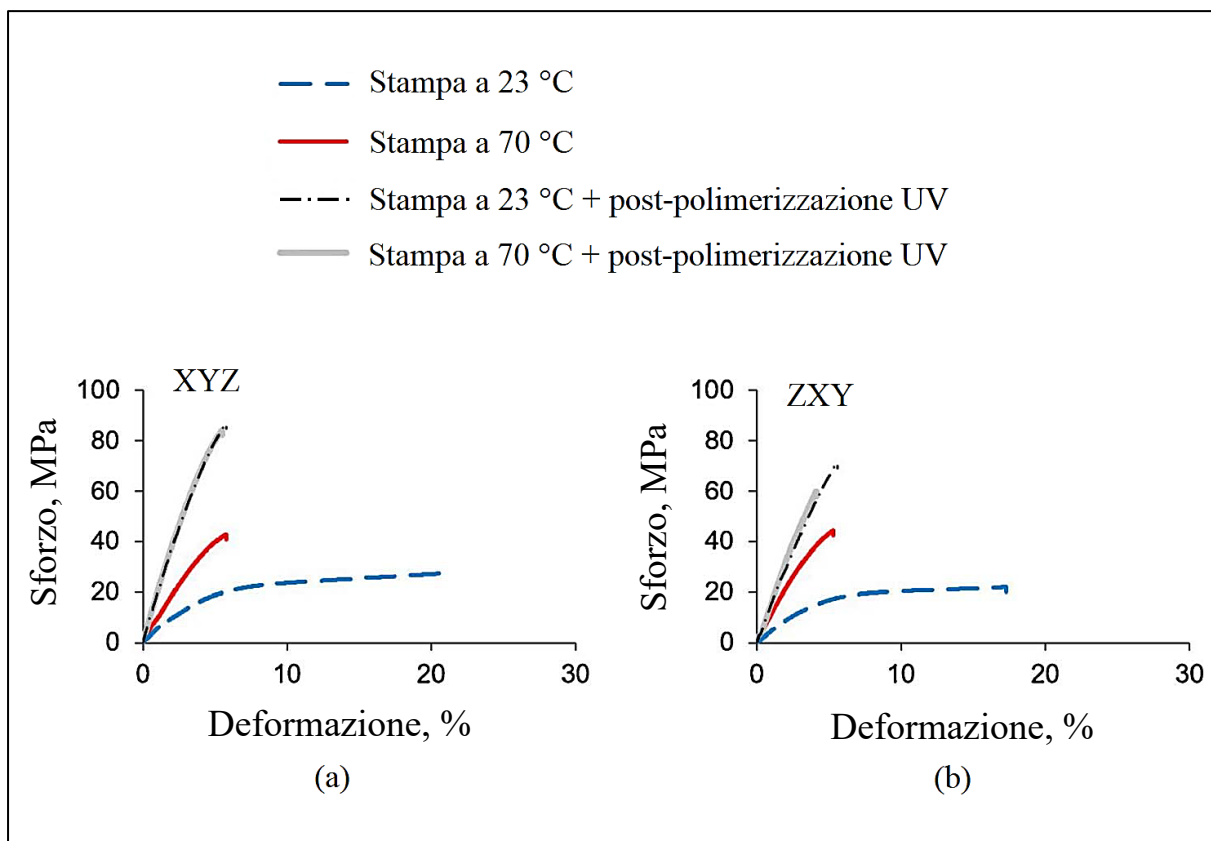
Anche le proprietà meccaniche sono state valutate, tramite prove di trazione, sia per i campioni senza post-processing che per quelli post-polimerizzati, sia nel caso di stampa con orientamento XYZ che ZXY (Steyrer *et al.*, 2018).

A differenza delle altre proprietà analizzate, in questo caso l'orientamento dei campioni stampati ha influenzato i risultati ottenuti, soprattutto per quanto riguarda i provini che hanno subito la post-polimerizzazione. Dai diagrammi sforzo-deformazione nella figura 4.11 si può osservare che i campioni stampati con orientamento XYZ presentano una resistenza a trazione sensibilmente più elevata rispetto ai provini con orientamento ZXY. Inoltre, dai dati, illustrati nella tabella 4.3, si evince che l'aumento della temperatura di stampa ha provocato un visibile decremento della resistenza a trazione nei campioni post-polimerizzati stampati con orientamento ZXY, ma non in quelli con orientamento XYZ. Le stesse considerazioni valgono anche per l'allungamento a rottura, nei provini post-polimerizzati si è registrato un decremento apprezzabile a 70 °C soltanto nel caso dell'orientamento ZXY.

Per quanto riguarda i provini senza trattamento UV, la stampa alla temperatura di 70 °C ha portato all'aumento considerevole della resistenza a trazione e ad una consistente riduzione dell'allungamento a rottura, sia nel caso con orientamento XYZ che ZXY (Steyrer *et al.*, 2018).

**Tabella 4.3** Risultati delle prove di trazione dei componenti stampati con orientamento XYZ e ZXY. Sono riportati i valori medi con deviazione standard. Dati tratti dall'Appendice A di (Steyrer *et al.*, 2018) nella versione online.

Temperatura di stampa (°C)	Orientamento	Resistenza a trazione senza UV (MPa)	Allungamento a rottura senza UV (%)	Resistenza a trazione dopo UV (MPa)	Allungamento a rottura dopo UV (%)
23	XYZ	$26,9 \pm 3,2$	$20,7 \pm 7,9$	$87,1 \pm 13,0$	$6,4 \pm 1,8$
70	XYZ	$42,8 \pm 6,1$	$6,7 \pm 1,8$	$84,3 \pm 10,8$	$6,1 \pm 1,1$
23	ZXY	$22,3 \pm 0,7$	$17,0 \pm 2,4$	$71,3 \pm 4,0$	$5,6 \pm 0,4$
70	ZXY	$44,4 \pm 1,3$	$5,3 \pm 0,3$	$59,8 \pm 4,7$	$4,2 \pm 0,3$



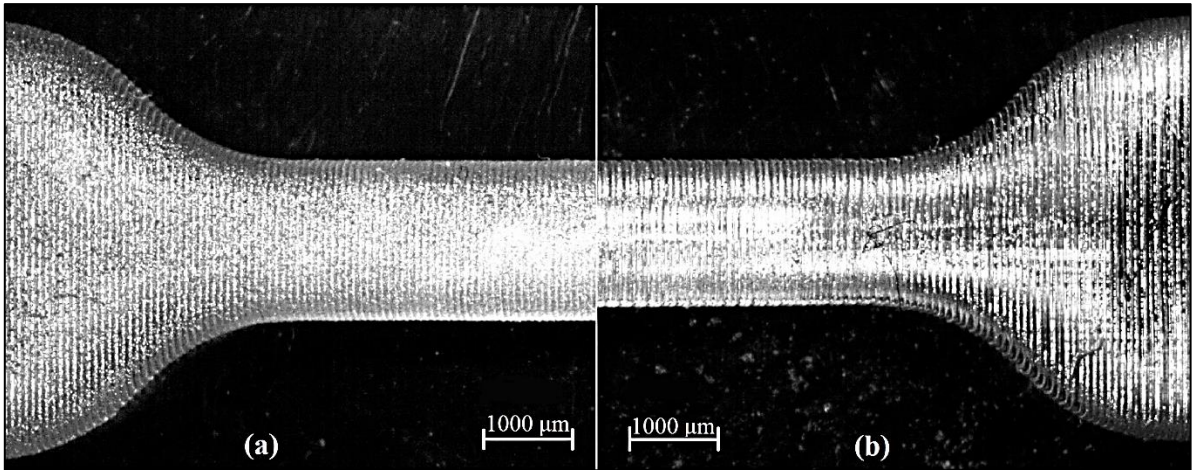
**Figura 4.11** Influenza della temperatura di stampa sulle proprietà meccaniche dei campioni senza post-polimerizzazione e dei campioni con post-polimerizzazione. (a) Campioni stampati con orientamento XYZ, (b) campioni stampati con orientamento ZXY. Ogni curva sforzo-deformazione rappresenta il valore medio di cinque campioni. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

#### 4.6.6 Analisi microscopica

I ricercatori dell'Università di Vienna, infine, hanno effettuato sui provini un'analisi al microscopio, mostrata nella figura 4.12.

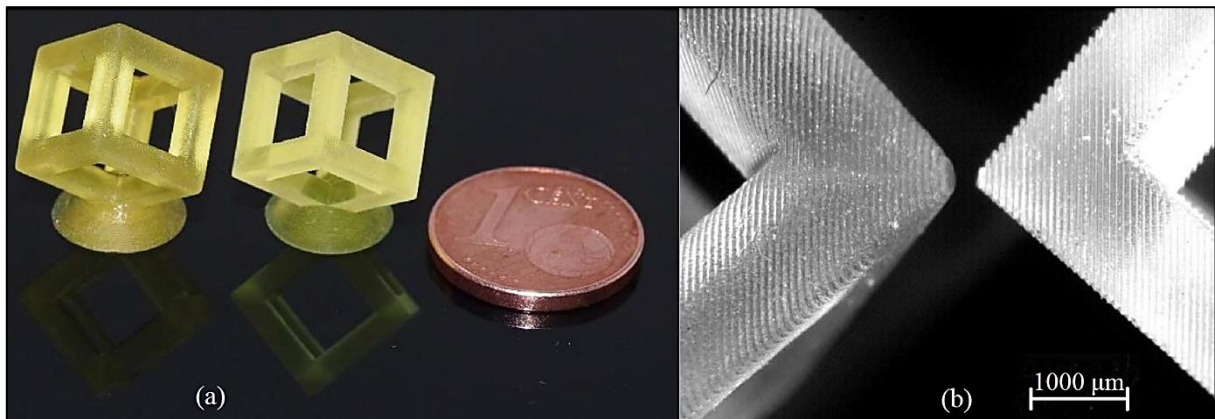
Dall'analisi è stato possibile constatare che i campioni stampati alla temperatura ambiente di 23 °C mostrano una superficie più liscia rispetto a quelli stampati ad alta temperatura. La spiegazione è da ricercare nel tempo di esposizione, infatti, a una temperatura di stampa bassa il tempo di esposizione è più lungo e quindi si va incontro alla sovrapolimerizzazione della resina che tende ad uniformare gli intagli tra gli strati, dando una superficie più liscia, ma con un'accuratezza minore. Inoltre, la sovrapolimerizzazione causa anche un leggero incremento delle dimensioni del provino, nel caso specifico, i campioni stampati a 23 °C hanno un valore medio della larghezza pari a  $2,26 \pm 0,02$  mm, mentre quelli stampati a 70 °C raggiungono una larghezza di  $2,07 \pm 0,007$  mm (Steyrer *et al.*, 2018).

La maggiore profondità degli intagli tra gli strati nel caso di temperature di esercizio più alte, è una plausibile interpretazione della resistenza a trazione inferiore nei relativi campioni. Inoltre, spiega anche perché l'effetto sia stato riscontrato solo sui provini stampati con orientamento ZXY, infatti la direzione degli intagli è tale da non influenzare i provini stampati con orientamento XYZ.



**Figura 4.12** Immagini al microscopio dei campioni destinati alle prove di trazione stampati con orientamento ZXY alla medesima risoluzione. (a) Campione stampato a 23 °C, (b) campione stampato a 70 °C. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

A conferma di quanto descritto, anche la stampa dei testcube, in figura 4.13, ha mostrato l'effetto della sovrapolimerizzazione a temperatura ambiente. Quindi, in generale, si può affermare che la stampa a temperature più elevate realizza modelli più accurati, ma con intagli tra gli strati più profondi.



**Figura 4.13** (a) Foto dei testcube stampati a temperatura ambiente (sinistra) e ad alta temperatura con l'unità di Hot Lithography (destra). (b) Immagine al microscopio dei testcube nella stessa disposizione. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche.

## 5. Conclusioni

Il lavoro di tesi presentato ha permesso di comprendere le potenzialità dell'Hot Lithography e, in particolar modo, i vantaggi che ne derivano applicandola al Digital Light Processing.

I risultati, conseguiti dallo studio sulla stampa del dimetacrilato SR348L, hanno dimostrato che l'impiego dell'alta temperatura può effettivamente considerarsi una soluzione alle attuali sfide nell'ambito del DLP e, in generale, dei processi di stampa 3D con fotopolimerizzazione.

Innanzitutto, il riscaldamento provoca il decremento della viscosità dei polimeri, ciò rappresenta un ragguardevole vantaggio, poiché consente di processare anche le fotoresine che a temperatura ambiente avrebbero una viscosità troppo elevata per la stampa. Di conseguenza, il ventaglio di materiali polimerici impiegabili si amplia notevolmente e, nello specifico, è possibile considerare i fotopolimeri ad alto peso molecolare che conferirebbero ai modelli stampati delle proprietà meccaniche superiori, senza dover rinunciare all'eccellente qualità superficiale tipica dei prodotti ottenuti dalle resine fotoindurenti. A tal proposito, un'interessante prospettiva futura potrebbe essere l'impiego di questa tecnologia per stampare resine altamente performanti a base di polibutadiene oppure di poliesteri insaturi.

Altro risultato positivo da sottolineare è che l'abbassamento della viscosità e il conseguente aumento della fluidità del materiale implicano anche una riduzione del tempo del processo di stampaggio, in quanto il riempimento della vasca risulta più rapido. Anche il tempo di esposizione alla radiazione risulta ridotto a parità di spessore dello strato da fotopolimerizzare, perché all'aumentare della temperatura aumenta anche la profondità di polimerizzazione. Quindi, in generale, l'intero processo di stampaggio avviene più velocemente incrementando la temperatura di esercizio.

Inoltre, la stampa a temperature più elevate incrementa anche la conversione della resina e questo implica diversi benefici, ad esempio, per raggiungere lo stesso grado di conversione in una determinata formulazione polimerica sarà necessaria una quantità di fotoiniziatori inferiore. Anche le eventuali operazioni di post-processing risultano semplificate, difatti, durante questi trattamenti, spesso, i monomeri che non hanno reagito possono causare danni alla superficie, però se la conversione è maggiore allora il numero di monomeri non reagiti è inferiore e quindi il deterioramento superficiale è limitato.

Anche le proprietà meccaniche del materiale ne giovano, in quanto si ottengono modelli più densi con una resistenza a trazione maggiore e allungamento a rottura inferiore, tutte caratteristiche ottimali per le applicazioni in cui è richiesta una bassa deformabilità.

Altra conseguenza di interesse è l'ottenimento di materiali con una temperatura di transizione vetrosa più elevata che favorirebbe il loro impiego in campi applicativi in cui, a causa della temperatura di esercizio elevata, potrebbe verificarsi il rammollimento della struttura polimerica, dunque utilizzando materiali con una  $T_g$  superiore il rischio sarebbe ridotto.

In conclusione, dagli esiti dell'analisi al microscopio si è notato che la stampa ad alta temperatura produce modelli con un'accuratezza e una precisione maggiore.

Alla luce di tutti questi aspetti vantaggiosi, l'impiego della Hot Lithography rappresenta, indubbiamente, un campo di ricerca che merita di essere ulteriormente approfondito, perché le prospettive future sono molto promettenti per molti settori applicativi.



## 6. Lista delle figure

<b>Figura 2.1</b> Prima stampante RepRap. (a) Stampante di partenza. (b) Stampante ottenuta. Figura tratta da (Sells et al., 2009) con modifiche. ....	4
<b>Figura 2.2</b> Discretizzazione a triangoli di un modello CAD. Figura tratta da (Oropallo e Piegl, 2016) con modifiche. ....	5
<b>Figura 2.3</b> Regola vertice-vertice del file STL. (a) Violazione della regola. (b) Triangolazione corretta. Figura tratta da (Chen <i>et al.</i> , 1999) con modifiche. ....	6
<b>Figura 2.4</b> Modello stampato con FDM prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento di finitura con acetone. Figura tratta da (Oropallo e Piegl, 2016). ....	7
<b>Figura 2.5</b> Schema di una stampante FDM. Figura tratta da (Ngo <i>et al.</i> , 2018) con modifiche. ....	8
<b>Figura 2.6</b> Angolo di raster di strati depositati con la tecnica del FDM. Figura tratta da (Daminabo <i>et al.</i> , 2020) con modifiche. ....	10
<b>Figura 2.7</b> Schema di una stampante SLS. (a) Piattaforma di costruzione mobile verticalmente. (b) Letto di polveri e strati del modello sinterizzati. (c) Sorgente laser. (d) Dispositivo ottico del laser. (e) Lama per la deposizione degli strati. Figura tratta da (Ligon <i>et al.</i> , 2017) con modifiche. ....	11
<b>Figura 2.8</b> Schema di una stampante stereolitografica. Figura tratta da (Ngo <i>et al.</i> , 2018) con modifiche. ....	12
<b>Figura 3.1</b> Struttura molecolare dell'1-idrossi-cicloesil-fenilchetone (HCPK). Figura tratta da (Gruber, 1992) con modifiche. ....	17
<b>Figura 3.2</b> Struttura molecolare di un generico etere di benzoino con esempi notevoli del sostituente R. Figura tratta da (Gruber, 1992) con modifiche. ....	17
<b>Figura 3.3</b> Struttura molecolare dell'ossido di acil-fosfina TMPO. Figura tratta da (Gruber, 1992) con modifiche. ....	18
<b>Figura 3.4</b> Esempio di una struttura molecolare di un sale di triarilsolfonio. Figura tratta da (Decker e Moussa, 1990) con modifiche. ....	18
<b>Figura 3.5</b> Struttura molecolare di un acrilato e di un epossido. Figura tratta da (Gibson <i>et al.</i> , 2010) con modifiche. ....	19
<b>Figura 3.6</b> Meccanismo di polimerizzazione cationica con apertura dell'anello degli epossidi. Figura tratta da (Sangermano <i>et al.</i> , 2014) con modifiche. ....	20
<b>Figura 3.7</b> Rete polimerica compenetrante (IPN) formata dalla fotopolimerizzazione di acrilati ed epossidi. Figura tratta da (Decker <i>et al.</i> , 2001) con modifiche. ....	21

<b>Figura 3.8</b> Schema di una stampante DLP. (a) Vaschetta contenente la resina fotopolimerica. (b) Sorgente luminosa. (c) Digital Micromirror Device. (d) Piattaforma di costruzione mobile verticalmente. Figura tratta da (Ligon <i>et al.</i> , 2017) con modifiche. ....	23
<b>Figura 3.9</b> Elementi costituenti un Digital Micromirror Device (DMD). Figura tratta da (Hornbeck, 1997) con modifiche. ....	24
<b>Figura 4.1</b> Caligma 200, la prima stampante di Hot Lithography, progettata da Cubicure. Figura tratta da (Pfaffinger, 2018). ....	27
<b>Figura 4.2</b> Schema di una stampante stereolitografica con tecnologia Hot Lithography. Figura tratta da (Pfaffinger, 2018) con modifiche. ....	28
<b>Figura 4.3</b> Struttura molecolare del 2-bisfenolo-A-dimetacrilato etossilato (SR348L). Figura tratta da (Ligon <i>et al.</i> , 2014) con modifiche. ....	29
<b>Figura 4.4</b> Struttura molecolare dell'ossido di bis(2,4,6-trimetilbenzoil) fenilfosfina (BAPO). Figura tratta da (Meereis <i>et al.</i> , 2014). ....	29
<b>Figura 4.5</b> Schema della stampante DLP modificata con l'unità di Hot Lithography. Figura tratta da (Steyrer <i>et al.</i> , 2018) con modifiche. ....	30
<b>Figura 4.6</b> Immagine termica della stampante DLP modificata con l'unità di Hot Lithography. Si noti la legenda cromatica relativa all'intervallo 20-80 °C e il colore giallo-verde della vasca contenente la resina e della piattaforma di costruzione in alto, risulta correttamente che entrambe sono state portate alla temperatura di 70 °C. Figura tratta da (Steyrer <i>et al.</i> , 2018). ....	31
<b>Figura 4.7</b> Andamento della viscosità della fotoresina SR348L in funzione della temperatura nell'intervallo 20-80 °C. Figura tratta da (Steyrer <i>et al.</i> , 2018) con modifiche. ....	34
<b>Figura 4.8</b> Influenza della temperatura di stampa sulla curva di lavoro. I valori marcati indicano la profondità di polimerizzazione e il tempo di esposizione usati per le operazioni di stampa con spessore dello strato di 100 µm. Figura tratta da (Steyrer <i>et al.</i> , 2018) con modifiche. ....	35
<b>Figura 4.9</b> Influenza della temperatura di stampa sulla conversione del doppio legame (DBC) dei campioni senza post-polimerizzazione (in blu) e dei campioni con post-polimerizzazione (in rosso). Misure effettuate tramite la Riflettanza Totale Attenuata (ATR). Figura tratta da (Steyrer <i>et al.</i> , 2018) con modifiche. ....	36
<b>Figura 4.10</b> Influenza della temperatura di stampa sul modulo di conservazione misurato tramite Analisi Meccanica Attenuata (DMA) dei campioni senza post-polimerizzazione e dei campioni con post-polimerizzazione. (a) Campioni stampati con orientamento XYZ, (b) campioni stampati con orientamento ZXY. Figura tratta da (Steyrer <i>et al.</i> , 2018) con modifiche. ....	37
<b>Figura 4.11</b> Influenza della temperatura di stampa sulle proprietà meccaniche dei campioni senza post-polimerizzazione e dei campioni con post-polimerizzazione. (a) Campioni stampati con orientamento XYZ, (b) campioni stampati con orientamento ZXY. Ogni curva sforzo-	

deformazione rappresenta il valore medio di cinque campioni. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche. .... 39

**Figura 4.12** Immagini al microscopio dei campioni destinati alle prove di trazione stampati con orientamento ZXY alla medesima risoluzione. (a) Campione stampato a 23 °C, (b) campione stampato a 70 °C. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche. .... 40

**Figura 4.13** (a) Foto dei testcube stampati a temperatura ambiente (sinistra) e ad alta temperatura con l'unità di Hot Lithography (destra). (b) Immagine al microscopio dei testcube nella stessa disposizione. Figura tratta da (Steyrer *et al.*, 2018) con modifiche. .... 40



## 7. Lista delle tabelle

<b>Tabella 4.1</b> Risultati per la costruzione della curva di lavoro in funzione della temperatura. Dati tratti dall'Appendice A di (Steyrer <i>et al.</i> , 2018) nella versione online. ....	34
<b>Tabella 4.2</b> Risultati dell'analisi di Riflettanza Totale Attenuata (ATR) sulla conversione del doppio legame (DBC) in funzione della temperatura di stampa. Dati tratti da (Steyrer <i>et al.</i> , 2018). ....	36
<b>Tabella 4.3</b> Risultati delle prove di trazione dei componenti stampati con orientamento XYZ e ZXY. Sono riportati i valori medi con deviazione standard. Dati tratti dall'Appendice A di (Steyrer <i>et al.</i> , 2018) nella versione online. ....	38



## 8. Bibliografia

- Abdulhameed O., Abdulrahman A., Ameen W. and Mian S. H., 2019, Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications. *Advances in Mechanical Engineering* **11**(2), 1–27.
- Ahn D., Kim H. and Lee S., 2007, Fabrication direction optimization to minimize post-machining in layered manufacturing. *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **47**, 593–606.
- Beaman J. J. and Deckard C. R., 1989, *Selective laser sintering with assisted powder handling*, United States Patent US 4938816.
- Bhushan B. and Caspers M., 2017, An overview of additive manufacturing (3D printing) for microfabrication. *Microsyst Technol* **23**, 1117–1124.
- Bisht H. S. and Chatterjee A. K., 2001, Living free-radical polymerization - a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **41**(3), 139–173. [ISSN 1532-1797 (printed edition); 1520-5746 (online edition)]
- Brown A. C. and de Beer D., 2013, Development of a stereolithography (STL) slicing and G-code generation algorithm for an entry level 3-D printer. *2013 Africon*, Pointe-Aux-Piments, pp. 1–5.
- Chen Y. H., Ng C. T. and Wang Y. Z., 1999, Generation of an STL File from 3D Measurement Data with User-Controlled Data Reduction. *International Journal Advanced Manufacturing Technology* **15**, 127–131.
- Croccolo D., De Agostinis M. and Olmi G., 2013, Experimental Characterization and Analytical Modelling of the Mechanical Behaviour of Fused Deposition Processed Parts Made of ABS-M30. *Computational Materials Science* **79**, 506–518.
- Crump S. S., 1989, *Apparatus and method for creating three-dimensional objects*, United States Patent US 5121329A.
- Daminabo S. C., Goel S., Grammatikos S. A., Nezhad H. Y. and Thakur V. K., 2020, Fused deposition modeling-based additive manufacturing (3D printing): techniques for polymer material systems. *Materials Today Chemistry* **16**(100248). [ISSN 2468-5194]
- Davis W. O., 2013, Optical MEMS for displays in portable systems. *Handbook of MEMS for Wireless and Mobile Applications*, Woodhead Publishing, Chap. 18, pp. 569–594. [ISBN 978-0-85709-271-7]
- Deckard C. R., 1986, *Method and apparatus for producing parts by selective sintering*, United States Patent US 4863538.
- Decker C., 2002, Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing. *Macromolecular Rapid Communications* **23**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 1067–1093.

- Decker C., Nguyen Thi Viet T., Decker D. and Weber-Koehl E., 2001, UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. *Polymer* **42**(13), 5531–5541. [ISSN 0032-3861]
- Decker C. and Jenkins A. D., 1985, Kinetic approach of oxygen inhibition in ultraviolet- and laser-induced polymerizations. *Macromolecules* **18**(6), 1241–1244.
- Decker C. and Moussa K., 1990, Kinetic Study of the Cationic Photopolymerization of Epoxy Monomers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **28**, 3429–3443.
- El Moumen A., Tarfaoui M. and Lafdi K., 2019, Additive manufacturing of polymer composites: Processing and modeling approaches. *Composites Part B: Engineering* **171**, 166–182.
- Feygin M., 1987, *Apparatus and method for forming an integral object from laminations*, United States Patent US 4752352.
- Gibson I., Rosen D. W. and Stucker B., 2010, Photopolymerization Processes, in *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*, Springer Verlag, New York, USA, Chap. 4., pp. 61–102. [ISBN 978-1-4419-1119-3 (printed edition); e-ISBN 978-1-4419-1120-9]
- Gruber H. F., 1992, Photoinitiators for free radical polymerization. *Progress in Polymer Science* **17**(6), 953–1044. [ISSN 0079-6700]
- Hornbeck L. J., 1997, Digital light processing for high-brightness high-resolution applications. *Proceedings SPIE, Projection Displays III*, Vol. 3013, pp. 27–41.
- Hull C.W., 1984, *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*. United States Patent US 4575330.
- Iancu C., Iancu D. and Stăncioiu A., 2010, From CAD model to 3D print via “STL” file format. *Fiability and Durability Revue, Ed. Academica Brâncuși, Targu-Jiu*, pp 73–80, nr.1. [ISSN 1844-640X]
- Kim S. G., Song J. E. and Kim H. R., 2020, Development of fabrics by digital light processing three-dimensional printing technology and using a polyurethane acrylate photopolymer. *Textile Research Journal* **90**(7–8), 847–856.
- Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M. and Mülhaupt R., 2017, Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing. *Chemical Reviews* **117**(15), 10212–10290.
- Ligon S. C., Qin X., Esfandiari P., Tomasikova Z., Gruber P., Ovsianikov A. and Liska R., 2014, Advanced Applications of Thiol-Ene Formulations. *Conference: RadTech UV/EB*, Rosemont, Illinois, USA, May 2014.
- Liu B., Bai P. and Li Y., 2011, Post Treatment Process and Selective Laser Sintering Mechanism of Polymer-Coated Mo Powder. *The Open Materials Science Journal* **5**, 194–198.
- Meereis C. T. W., Leal F. B., Lima G. S., de Carvalho R. V., Piva E. and Ogliari F. A., 2014, BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dental Materials* **30**(9), 945–953. [ISSN 0109-5641]



- Mikolajczyk T., Malinowski T., Moldovan L., Fuwen H., Paczkowski T. and Ciobanu I., 2019, CAD CAM System for Manufacturing Innovative Hybrid Design Using 3D Printing. *Procedia Manufacturing* **32**, 22–28. [ISSN 2351-9789]
- Mu Q., Wang L., Dunn C. K., Kuang X., Duan F., Zhang Z., Qi H.J. and Wang, T., 2017, Digital light processing 3D printing of conductive complex structures. *Additive Manufacturing* **18**, 74–83. [ISSN 2214-8604]
- Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q. and Hui D., 2018, Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* **143**, 172–196.
- Novakova-Marcincinova L. and Novak-Marcincin J., 2012, Applications of rapid prototyping fused deposition modeling materials. *Annals of DAAAM for 2012 & Proceedings of the 23rd International DAAAM Symposium* **23**(1), 57-60. [ISBN 978-3-901509-91-9]
- Oropallo W. and Piegl L. A., 2016, Ten challenges in 3D printing. *Engineering with Computers* **32**, 135–148.
- Pfaffinger M., 2018, Hot Lithography - New Possibilities in Polymer 3D Printing: A newly developed stereolithography-based additive manufacturing technology combines good material properties with outstanding manufacturing precision. *Optik & Photonik* **13**(4), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 99–101.
- Pooput K., Channasanon S., Tesavibul P. and Pittayavinai P., 2020, Photocurable elastomers with tunable mechanical properties for 3D digital light processing printing. *Journal of Polymer Research* **27**(322), 1–10.
- Quan H., Zhang T., Xu H., Luo S., Nie J. and Zhu X., 2020, Photo-curing 3D printing technique and its challenges. *Bioactive Materials* **5**(1), 110–115. [ISSN 2452-199X]
- Sangermano M., Razza N. and Crivello J. V., 2014, Cationic UV-curing: Technology and Applications. *Macromolecular Materials and Engineering* **299**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp.775–793.
- Savini A. and Savini G. G., 2015, A short history of 3D printing, a technological revolution just started. *2015 ICOHTEC/IEEE International History of High-Technologies and their Socio-Cultural Contexts Conference (HISTELCON)*, Tel-Aviv, Israel, 18–19 August 2015, pp. 1–8. [ISBN 978-1-5090-0065-4]
- Sells E., Bailard S., Smith Z., Bowyer A. and Olliver V., 2009, RepRap: The Replicating Rapid Prototyper - maximizing customizability by breeding the means of production. In FT Piller & MM Tseng (eds), *Handbook of Research in Mass Customization and Personalization*, Vol. 1, World Scientific, 568–580. [ISBN 978-981-4280-25-9 (printed edition)]
- Short D. B., Badger P., Sirinterlikci A. and Altieri B., 2015, Environmental Health and Safety Issues in Rapid Prototyping. *Rapid Prototyping Journal* **21**.
- Steyrer B., Buseti B., Harakály G., Liska R. and Stampfl J., 2018, Hot Lithography vs. room temperature DLP 3D-printing of a dimethacrylate. *Additive Manufacturing* **21**, 209–214.

- Wang X., Jang M., Zhou Z., Gou J. and Hui D., 2017, 3D printing of polymer matrix composites: a review and prospective. *Composites Part B: Engineering* **110**, 442–458.
- Wong K. V. and Hernandez A., 2012, A Review of Additive Manufacturing. *International Scholarly Research Notices*, Vol. 2012, Article ID 208760, 10 pages.