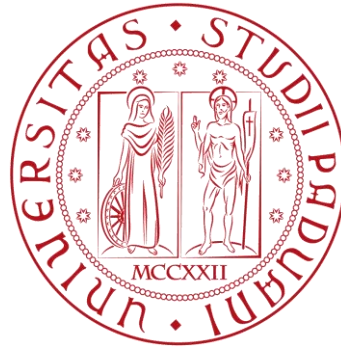


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica



TESI DI LAUREA MAGISTRALE

STAMPA 3D DI MATERIALI VETRO-CERAMICI BIOATTIVI

Relatore: Prof. Enrico Bernardo

Correlatore: Dott. Hamada Elsayed

Laureando: PIETRO REBESAN

Matricola: 1105199

ANNO ACCADEMICO 2016 - 2017

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1	5
BIOMATERIALI, BIOCERAMICI E LORO APPLICAZIONI	5
1.1 I biomateriali	5
1.1.1 Definizione	6
1.1.2 Classificazione	7
1.1.3 Biomateriali nell'ambiente biologico e principali funzioni	9
1.2 Ceramici, bioceramici e biovetroceramiche	10
1.2.1 Le quattro categorie di bioceramici e il collegamento al tessuto.....	11
1.2.2. Vantaggi-svantaggi e applicazioni dei materiali bioceramici.....	15
1.2.3. Valutazione della bioattività	17
1.3 Biovetro	18
1.3.1 Metodi per la sinterizzazione del biovetro.....	20
1.3.2 Altre composizioni di biovetro	21
1.4 <i>Biosilicate</i> [®]	21
1.4.1 Proprietà	23
1.4.2 Applicazioni: test <i>in vitro</i> , <i>in vivo</i> e test clinici.....	23
1.5 Ceramici silicatici	26
CAPITOLO 2	31
IL PROCESSO PDS – POLYMER-DERIVED SILICATES	31
2.1 La tecnologia PDC.....	31
2.1.1 Il polimero preceramico	33
2.1.1.1 <i>Polisilossani</i>	34
2.2 Aggiunta di <i>fillers</i> reattivi ai polimeri preceramici.....	36
2.2.1 <i>Fillers</i> passivi	37
2.2.2 <i>Fillers</i> attivi.....	38
2.3 Fasi del processo PDC.....	39
2.3.1 Formatura	40
2.3.2 Reticolazione.....	41
2.3.3 Conversione da polimero a ceramico.....	42
2.4 PDS – evoluzione degli studi.....	45

CAPITOLO 3	55
ANALISI DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA	55
3.1 Procedura sperimentale: preparazione delle pastiglie	55
3.1.1 Miscelazione e ceramizzazione delle polveri.....	55
3.1.1.1 <i>Miscelazione e realizzazione pastiglie</i>	56
3.1.1.2 <i>Formulazioni adottate per la miscelazione e rispettivi quantitativi dei reagenti</i>	58
3.1.1.3 <i>Ceramizzazione</i>	60
3.2 Caratterizzazione delle prime formulazioni di pastiglie.....	60
3.2.1 Discussione dei risultati.....	61
3.2.1.1 <i>Cristallizzazione del 100% PDS – confrontato con 100% Biosilicate®</i>	61
3.2.1.2 <i>Spettro non confrontabile per le pastiglie 80%PDS-20%Biosilicate® e 60%PDS-40%Biosilicate®</i> ..	62
3.2.1.3 <i>Mancata consistenza delle pastiglie</i>	63
3.3 Seconda sequenza di formulazioni	65
3.3.1 Scelta della temperatura più adatta tra 900 – 950 – 1000 °C.....	66
3.4 Confronto con pastiglie realizzate con silice colloidale e quarzo.....	70
3.5 Misura delle proprietà fisiche: densità e ritiro geometrico	72
3.6 Analisi SEM	74
CAPITOLO 4	77
STAMPA ROBOCASTING DI SCAFFOLDS 3D	77
4.1 Gli <i>scaffolds</i>	78
4.1.1 Criteri di idealità per uno <i>scaffold</i>	78
4.1.2 Diverse tecniche per ottenere <i>scaffolds</i> bioceramici	79
4.2 <i>Additive Manufacturing</i>	80
4.2.1 Tecnologie di stampa dell'Additive Manufacturing.....	81
4.3 <i>Robocasting, Direct Ink Writing (DIW), Fused Deposition Modeling (FDM), Stampa 3D</i>	83
4.4 <i>Direct Ink Writing</i> di PDS 100%.....	85
4.4.1 Procedura sperimentale	85
4.4.1.1 <i>Realizzazione della geometria e scrittura del G-code</i>	85
4.4.1.2 <i>Preparazione dell'Inchiostro</i>	88
4.4.1.3 <i>Stampa Robocasting e ceramizzazione</i>	91
4.4.2 Discussione dei risultati ottenuti	94
4.4.2.1 <i>Analisi XRD</i>	95
4.4.2.2 <i>Analisi al microscopio ottico</i>	96
4.4.2.3 <i>Analisi SEM ed EDS</i>	98
4.4.2.4 <i>Misura delle proprietà fisiche e meccaniche</i>	101
4.5 <i>Low-glass approach</i>	105
4.5.1 <i>Analisi XRD, microscopio ottico, SEM e discussione dei risultati</i>	107
4.6 <i>Sviluppi futuri</i>	111
4.7 <i>Proof of concept: la stampa indiretta (high-glass approach)</i>	112

CAPITOLO 5	117
SCHIUME 100% PDS E LOW-GLASS APPROACH	117
5.1 Schiume ottenute con tecnologia PDS	117
5.1.1 Procedura sperimentale.....	118
5.1.1.1 Preparazione della miscela, schiumaggio e ceramizzazione	119
5.1.2 Discussione dei risultati ottenuti.....	121
5.1.2.1 Analisi XRD.....	122
5.1.2.2 Analisi al microscopio ottico e SEM.....	123
5.1.2.3 Misura delle proprietà fisiche e meccaniche	126
5.2 Schiume low-glass approach	128
5.2.1 Analisi al microscopio ottico e SEM.....	129
5.2.2 Misura delle proprietà fisiche, meccaniche e sviluppi futuri	131
CONCLUSIONE	135
APPENDICE.....	141
METODI E CARATTERIZZAZIONE	141
A.1 Difrattometria a raggi X – Analisi XRD.....	141
A.2 Analisi DTA e TG	143
A.3 Microscopio a scansione elettronica (SEM) – Analisi EDS	144
A.4 Misure di densità	145
A.5 Prova meccanica di compressione	146
RINGRAZIAMENTI	151
BIBLIOGRAFIA.....	153

Introduzione

Il presente lavoro di Tesi nasce con l'obiettivo di realizzare *scaffolds* ceramici a base di silicati da polimeri preceramici e *fillers* attraverso una delle tecniche di formatura dei materiali polimerici: la stampa *Robocasting*, definita anche come *Direct Ink Writing* (DIW), *Fused Deposition Modeling* (FDM) o più comunemente Stampa 3D.

L'*Additive Manufacturing* (AM) è una tecnologia che ha il potenziale non solo per cambiare i convenzionali processi produttivi industriali, aggiungendo materiale invece di sottrarlo, ma anche per creare nuove strategie produttive e commerciali. Da circa tre decenni, la manifattura additiva è stata utilizzata per fabbricare prototipi o modelli prevalentemente da materiali polimerici o metallici. Recentemente, sono stati introdotti anche i materiali ceramici. Tuttavia, non risultano semplici da lavorare attraverso tecnologie di questo tipo, poiché per essere prodotti richiedono elaborazioni complicate.

Un'alternativa proposta prevede l'approccio alle tecnologie di *Additive Manufacturing* tramite processo PDC, ovvero *polymer-derived ceramics*, che nel caso in esame trova una miglior definizione in PDS: *polymer-derived silicates*. Il maggior vantaggio di questo processo consiste nella possibilità di utilizzare le tradizionali tecniche di formatura dei materiali polimerici, come la stampa 3D, per ottenere dopo trattamento termico un componente dalla geometria desiderata e progettata, paragonabile ai materiali ceramici e vetro-ceramici ottenuti con la sinterizzazione delle polveri.

Le ricerche effettuate nel campo dei materiali ceramici derivanti da polimeri preceramici e *fillers*, presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova, hanno portato a un notevole sviluppo in questi ultimi anni. Innanzitutto per le tipologie di *fillers* introdotti nella miscela di partenza, poi per la dimensione delle particelle in gioco e infine, aspetto molto importante, per il campo di applicazione dei ceramici silicatici prodotti con la suddetta tecnica: ceramici refrattari, luminescenti e bioceramici, in particolare per la realizzazione di impianti endossei (dispositivi destinati al contatto intimo con il tessuto osseo).

L'interesse per i biomateriali è nato dall'esigenza clinica di poter usufruire di materiali per sistemi protesici affidabili. Negli ultimi trent'anni ha dato vita ad un settore tecnologico avanzato, che vede coinvolti sia la ricerca universitaria che la produzione industriale, al fine di ottenere risultati rilevanti in campo medico, sociale e anche economico.

In tale settore si concentra lo studio svolto in questa Tesi. In particolare nella realizzazione del silicato comparabile al vetroceramico *Biosilicate*[®] (*Edgar Dutra Zanotto, Federal University of São Carlos, Brazil*), ottenuto con le tradizionali tecniche per la produzione del vetro e successivamente della vetroceramica. *Biosilicate*[®] gode di notevole successo applicativo e mostra, nei *tests* effettuati *in vitro* e *in vivo*, ottime risposte per quanto riguarda il livello di bioattività.

Questa comparazione nasce principalmente per soddisfare l'obiettivo della produzione di un materiale bioceramico che possieda le stesse fasi cristalline presenti, dopo trattamento termico, per il vetroceramico *Biosilicate*[®], proprio per poterne emulare le caratteristiche di bioattività.

È dunque nella direzione dei materiali bioattivi che si sta orientando la ricerca scientifica, materiali che non solo siano biocompatibili e dunque accettati dall'organismo, ma che possiedano almeno altri due requisiti: l'osteconduttività, ovvero la proprietà di consentire alle cellule del tessuto osseo di aderire alla superficie dell'impianto e su di essa crescere generando nuovo tessuto; l'osteinduttività, la capacità di promuovere "attivamente" la crescita di tessuto.

Queste due caratteristiche sono alla base della desiderata condizione di osteointegrazione che implica la congruenza anatomica tra impianto e tessuto circostante e la capacità di reggere i normali carichi fisiologici, per esempio legati alla masticazione (implantologia dentale) o alla deambulazione (protesi sostitutive dell'anca o del ginocchio).

Una geometria progettabile e successivamente modificabile, se necessario anche in sito dal medico operante, oltre ad una buona interazione tra filamenti che portano al miglioramento delle proprietà meccaniche e di conseguenza alla capacità di reggere i carichi, sono le due caratteristiche desiderate e che spingono verso la formatura di *scaffolds* bioceramici con tecnologia *Additive Manufacturing*, quale ad esempio la stampa *Robocasting* utilizzata.

Così come riportato nell'elaborato scritto, il percorso lavorativo si è sviluppato in tre fasi descritte in maniera approfondita nei capitoli tre, quattro e cinque.

Il primo capitolo presenta l'introduzione al mondo dei biomateriali e in particolare al settore dei biovetri, bioceramici e biovetroceramici. Dopo il secondo capitolo illustrativo del processo PDS in tutte le sue fasi e nell'evoluzione degli ultimi anni, viene descritta la fase sperimentale di caratterizzazione del materiale silicatico prodotto, ovvero la verifica che le fasi cristalline siano le stesse di quelle presenti nel vetroceramico ottenuto con polveri di

Biosilicate[®]. Vengono presentate e discusse tre strade percorribili: il processo 100% PDS, in cui sono presenti solamente il polimero preceramico e le cariche minerali aggiunte in fase di miscelazione; il *low-glass approach* e l'*high-glass approach*, dove si cerca l'interazione tra il ceramico silicatico 100% PDS e il *Biosilicate*[®], rispettivamente in piccole e grandi quantità.

Protagonista principale del resto dell'elaborato sarà il ceramico a base di *sodium calcium silicate* ottenuto con tecnologia PDS, mentre gli altri due approcci serviranno al confronto in termini di formabilità, morfologia della struttura ottenuta, proprietà fisiche e in alcuni casi anche meccaniche.

Il capitolo quattro, centro del percorso sperimentale svolto, è riservato alla verifica della formabilità del polimero preceramico e *fillers* tramite stampa 3D diretta. L'obiettivo dunque è di produrre strutture cellulari altamente porose e omogenee, per poi effettuare le prove meccaniche sui campioni che si sono potuti stampare al fine di ricavare una stima della resistenza a compressione. Sempre per quanto riguarda la DIW, si è svolta la prova di concetto di introdurre una piccola percentuale di vetro all'interno dell'inchiostro per la stampa.

Un secondo ed ultimo *proof of concept* relativo all'*Additive Manufacturing* è stato dedicato alla realizzazione di *scaffolds* tramite tecnica di stampa indiretta, a partire da un *layer* di polvere omogeneamente distribuito e successivamente bagnato in modo uniforme con opportuno solvente.

Durante la fase sperimentale, in particolare osservando il comportamento manifestato dalla pasta durante la lavorazione, si è concretizzato anche l'ultimo capitolo, in cui vengono prodotte e messe a confronto schiume di ceramico silicatico ottenute con 100% PDS e *low-glass approach*.

Capitolo 1

Biomateriali, bioceramici e loro applicazioni

Nel primo capitolo vengono definiti e classificati i biomateriali, le loro caratteristiche principali, le interazioni con l'ambiente biologico e le principali funzioni. In secondo luogo vengono introdotti i Ceramici e i Bioceramici, con particolare attenzione, a partire da alcuni cenni storici, ai Biovetri, a *Biosilicate*[®] e ai ceramici silicatici. Lo stato dell'arte, che non viene indicato direttamente nel testo, è un riassunto delle fonti bibliografiche [1], [5], [6], [21], [27], [28].

1.1 I biomateriali

L'uso di materiali diversi per migliorare le prestazioni o per riparare ossa danneggiate, denti e altri tessuti a causa di una malattia o di un trauma è stata eseguita da millenni. Inizialmente questi materiali sono stati limitati a quelli disponibili in natura. Solo all'inizio del XX secolo, con lo sviluppo di nuovi materiali e processi, si è verificato un notevole incremento del numero di individui che utilizzano biomateriali¹.

La parola "biomateriali" è completa e definisce una parte di quasi trecentomila prodotti per la salute². Questi sono materiali che interagiscono direttamente con sistemi biologici per trattare, aumentare o sostituire un tessuto, organo o una funzione del corpo³. I primi studi in questo campo hanno origine nell'ambito della scienza dei materiali e dell'ingegneria e si sono concentrati sulle prestazioni meccaniche di dispositivi di impianto. Ciò che è fruttato da tali esperienze è stato soprattutto il prendere atto delle reazioni negative del corpo di fronte a questi materiali; conseguentemente, la selezione dei "biomateriali" è stata limitata a quelli ritenuti "inerti". Gli studi iniziali, che erano finalizzati a creare collegamento tra la risposta biologica dell'organismo e la composizione chimica di questi biomateriali, hanno fornito una base razionale per lo sviluppo di substrati biologicamente inerti, i biomateriali di prima generazione, e hanno anche fornito la base per lo sviluppo di biomateriali di seconda e terza generazione. Biomateriali di seconda generazione sono stati definiti da Hench⁴, come quelli che "... *potrebbero suscitare un'azione controllata e una reazione nell'ambiente fisiologico*", mentre quelli della terza generazione potrebbero "... *stimolare risposte cellulari*

specifiche a livello molecolare ..." e "... attivare i geni che stimolano la rigenerazione dei tessuti viventi". Ad esempio, biomateriali di terza generazione potrebbero legarsi in modo efficace alle ossa⁵ e anche stimolare la differenziazione e la proliferazione di osteoblasti (si parlerebbe dunque di un materiale osteoinduttivo)^{6,7}. In particolare, ciò che viene approfondito in questo lavoro di Tesi riguarda principalmente vetri bioattivi e vetroceramica, che appartengono alla terza generazione di biomateriali. Tra tutti i biomateriali sintetici disponibili per il trattamento delle lesioni ossee, la sostituzione delle ossa o qualsiasi altra applicazione in cui è necessaria la rigenerazione dell'osso, i vetri bioattivi mostrano il miglior risultato clinico. [1]

1.1.1 Definizione

Un biomateriale viene definito dalla *Clemson University Advisory Board for Biomaterials*, come quella "sostanza sistematicamente e farmacologicamente inerte progettata per essere impiantata all'interno o incorporata con un sistema vivente". Può essere meno formalmente definito come un materiale utilizzato per creare dispositivi od impianti che in maniera affidabile, economica, sicura ed accettabile per il corpo umano possano rimpiazzare una parte od una funzione di quest'ultimo. Negli ultimi cinquant'anni sono state date diverse definizioni di biomateriale, ne sono riportate in seguito alcune:

- **"Biomateriale"** è una sostanza inerte, sia nei confronti dell'organismo che dal punto di vista farmacologico, progettata per essere impiantata o incorporata in un sistema vivente" (*The 6th Annual International Biomaterial Symposium, 1974*);
- **"Biomateriale"** è ogni sostanza o combinazione di sostanze di origine sintetica o naturale, diversa da un farmaco, che può essere impiegata per qualsiasi periodo di tempo da sola o come parte di un sistema, che tratta, aumenta o sostituisce un qualsiasi tessuto organo o funzione del corpo" (*Consensus Conference on the Clinical Application of Biomaterials, (Hench L., 1988) National Health Institutes, Bethesda, USA, 1984*).
- **"Biomateriale"** è una sostanza non vivente utilizzata nella fabbricazione di un dispositivo medico che ha in qualche punto un'interfaccia con un tessuto vivente" (*Società Europea dei Biomateriali, Chester, UK, 1986*).

La definizione sulla quale attualmente esiste più ampio consenso è quella stabilita nel corso della *II International Consensus Conference on Biomaterials, Chester, Gran Bretagna, nel 1991*: “Si definisce biomateriale un materiale concepito per interfacciarsi con i sistemi biologici per valutare, dare supporto o sostituire un qualsiasi tessuto, organo o funzione del corpo”.

I biomateriali hanno portato nel corso degli ultimi 60-70 anni di storia una risposta al bisogno dell'uomo di sostituire od integrare tessuti e organi, non più attivi dal punto di vista funzionale o metabolico, danneggiati da eventi patologici o traumatici. Il numero delle applicazioni è cresciuto notevolmente in questi anni e la portata delle innovazioni terapeutiche ha consentito ad un numero elevatissimo di pazienti la restituzione di funzionalità a parti compromesse dell'organismo, ripristinando le normali funzioni del tessuto vivente e/o dell'organo.

Vi sono due importanti proprietà che devono essere prese in considerazione, prima di tutto per poter considerare il materiale come biomateriale, e inoltre anche per valutarne le prestazioni, esse sono:

1. La **biofunzionalità** si riferisce alle proprietà che un dispositivo deve avere per riprodurre una determinata funzione dal punto di vista fisico e meccanico;
2. La **biocompatibilità** di un materiale, invece, consiste nella caratteristica di stabilire interazioni “non sfavorevoli” con i sistemi viventi con i quali esso viene in contatto.

1.1.2 Classificazione

Esistono varie sottocategorie di materiali biocompatibili. Possono essere classificati sulla base delle conseguenze che si verificano sul materiale dopo l'innesto, da cui la distinzione tra biostabili e biodegradabili.

Vengono definiti **biostabili** i materiali che, una volta posizionati in situ, non subiscono sostanziali trasformazioni chimiche e/o fisiche nel tempo.

Vengono definiti **biodegradabili** i materiali che, una volta impiantati, subiscono sostanziali trasformazioni chimiche e/o fisiche che li portano a scomparire nel tempo.

Un altro tipo di classificazione invece considera l'interazione materiale-organismo, da cui le definizioni di biotossici, bioattivi, bioinerti, biorisorbibili.

I materiali **biotossici** sono quelli che provocano una reazione di rigetto da parte del tessuto biologico a causa di processi di tipo chimico e/o galvanico.

I materiali **bioinerti** sono materiali stabili dal punto di vista chimico-fisico e presentano interazioni minime con i tessuti circostanti. Questi materiali consentono una buona coesistenza tra organismo e impianto.

I materiali **bioattivi** favoriscono le interazioni dirette di tipo biochimico con il tessuto biologico, che può crescere sulla superficie del materiale stesso. Tutto ciò permette l'instaurarsi di un solido legame dal punto di vista meccanico tra il tessuto naturale e l'impianto protesico. Tipici esempi di materiali bioattivi sono alcuni materiali ceramici, come l'idrossiapatite ed i biovetri, che verranno approfonditi nei paragrafi successivi.

I materiali **bioriassorbibili** subiscono una progressiva degradazione all'interno del sistema biologico, senza che questo provochi reazioni di rigetto o effetti tossici. Appartengono a questa classe i fosfati di calcio come il fosfato tricalcico, l'idrossiapatite porosa, alcuni biovetri. Essi sono generalmente bioattivi e vengono gradualmente rimpiazzati dal tessuto biologico. Per queste loro caratteristiche, essi sono particolarmente utili nel caso in cui la protesi sostitutiva debba occupare uno spazio limitato. Vengono anche molto usati per il rilascio controllato di farmaci.

Infine, un'ultima distinzione viene fatta sulla base della natura chimica: polimerici, metallici, ceramici, compositi, e biologici o naturali.

Poiché si riscontrano limitazioni nelle funzioni che i biomateriali artificiali possono compiere, la ricerca biomedica è sempre più orientata verso la rigenerazione o ricrescita di tessuti biologici in quanto danneggiati o malati. L'ingegneria tissutale ha dunque come obiettivo quello di portare la ricrescita di nuovo tessuto. Questa ricrescita avviene da parte di cellule viventi che in questo processo di rigenerazione vengono guidate proprio dal substrato artificiale aggiunto. Questo substrato, chiamato *scaffold*, deve essere necessariamente compatibile, quindi possibilmente bioattivo e/o bioriassorbibile, con le cellule con cui andrà in contatto andando a favorire la loro ricrescita grazie alla sua composizione chimica e alla sua forma. Parte degli *scaffolds* sono oggi naturali o polimerici, ma per la ricrescita di tessuti duri quali ossa e denti sono necessari *scaffolds* ceramici, scelti soprattutto per la loro elevata biocompatibilità.

1.1.3 Biomateriali nell'ambiente biologico e principali funzioni

Come visto nel §1.1.1, la biocompatibilità è un requisito fondamentale, legato alla necessità di migliorare e/o ripristinare una determinata funzione biologica, senza interferire o interagire in modo dannoso con le attività fisiologiche dell'organismo.

Il **grado di biocompatibilità** di un materiale è funzione delle caratteristiche e delle proprietà dei materiali (proprietà chimiche, rugosità, stabilità chimica, ecc.), dei dispositivi impiantati (dimensioni, forma, rigidità, ecc.), delle condizioni dell'organismo ospite (tipo di tessuto, luogo di impianto, condizioni di salute, ecc.) e della tecnica chirurgica.

Vi sono due caratteristiche principali per quanto concerne la valutazione della biocompatibilità di un materiale: il fatto che ogni materiale impiantato “provoca” una reazione nell'organismo e, allo stesso tempo, “subisce” l'attacco da parte dell'organismo.

Per queste ragioni è essenziale comprendere a fondo le relazioni tra proprietà, funzioni e strutture dei materiali biologici e le interazioni tra questi ed i biomateriali impiantati all'interno del corpo.

Non esiste alcun materiale che si possa definire completamente inerte in ambiente biologico. La biocompatibilità di un materiale non va intesa comunque solo in riferimento alla sua sicurezza biologica, ma è relativa anche alle caratteristiche chimico-fisiche ed alle proprietà meccaniche del materiale e deve pertanto essere controllata durante l'intero ciclo produttivo, dalla fase di progettazione a quella di sterilizzazione, dall'approvvigionamento delle materie prime al confezionamento finale del prodotto.

Possono essere definite le principali funzioni richieste ai biomateriali a seconda della loro applicazione e di cosa necessita il corpo umano. Il dispositivo deve avere un corretto comportamento nella trasmissione del carico e nella distribuzione dello sforzo. I materiali utilizzati nelle sostituzioni parziali o totali di un'articolazione devono possedere capacità articolare, ovvero devono consentire il corretto movimento, avere un basso coefficiente di attrito ed alta resistenza all'usura. Altre funzioni sono poi definite importanti in ambiti quali la chirurgia estetica (riempimento di cavità); in campo di protesi acustiche (correzione della funzione uditiva); in continuo sviluppo l'utilizzo di biomateriali per il rilascio controllato di farmaci ad organi bersaglio.

1.2 Ceramici, bioceramici e biovetroceramiche

I ceramici sono generalmente composti inorganici refrattari che contengono elementi metallici e non metallici. In essi composizione e proprietà variano entro un largo spettro. Circa le caratteristiche dei legami, si passa da composti tipicamente ionici a composti prevalentemente covalenti (87%) o del tutto covalenti come il carbonio nelle sue diverse forme allotropiche. Non è facile fornire una definizione univoca dei materiali ceramici, tanto che da alcuni autori sono definiti per esclusione come quei materiali che non sono classificabili né come metallici né come polimerici. Le proprietà dei materiali ceramici sono influenzate da una serie di fattori che dipendono dal modo in cui sono stati preparati. Sotto questo aspetto risultano importanti la composizione chimica delle polveri di partenza, in relazione alle impurezze presenti; la composizione e la distribuzione delle fasi; le fasi presenti ai bordi di grano; la popolazione granulometrica, cioè dimensione, forma e distribuzione dei grani.

Tra le caratteristiche tipiche più importanti dei materiali ceramici ci sono: buona resistenza meccanica, elevata durezza, elevata temperatura di fusione, bassissima conducibilità termica.

I ceramici utilizzati per la riparazione e ricostruzione di parti malate o danneggiate del sistema muscolo-scheletrico, sono chiamati bioceramici. Bioceramici possono essere singoli cristalli (*Sapphire*), policristallini (allumina o idrossiapatite (HA)), vetro (*Bioglass*[®]), vetro-ceramica (*Ceravital*[®] o A/W in vetro-ceramica), o materiali compositi (*Bioglass* rinforzato con fibre di acciaio inox, polietilene-hydroxyapatite (PE-HA)).

Tali bioceramici possono essere classificati in quattro tipologie:

- **Bioinerti:** caratterizzati da elevata resistenza chimico-fisica all'ambiente biologico (allumina, zirconia);
- **Poroso per crescita interna del tessuto** (metalli con rivestimento in idrossiapatite, allumina).
- **Bioattivo:** capaci di formare legami chimici diretti con il tessuto osseo, ma anche con tessuti molli di organismi viventi (idrossiapatite, vetri bioattivi, biovetroceramica);
- **Riassorbibili:** attivamente coinvolti in processi metabolici (fosfato tricalcico); [2]

Sono state testate moltissime composizioni di materiali bioceramici;⁸ tuttavia, pochi hanno raggiunto applicazione clinica umana. È ormai noto che il successo clinico richiede la realizzazione simultanea di una stabile interfaccia con il tessuto connettivo e una corrispondenza del comportamento meccanico dell'impianto con il tessuto da sostituire.

1.2.1 Le quattro categorie di bioceramici e il collegamento al tessuto

I materiali bioceramici sono caratterizzati da modesto impatto sul sistema immunitario, varietà di caratteristiche biochimiche e meccaniche, numerose applicazioni, adattamento a requisiti fisiologici diversi.

Per la realizzazione ed il successo di un impianto protesico gli aspetti cui bisogna tenere conto sono molteplici. Di certo la tossicità, la tollerabilità, il riassorbimento e il meccanismo di collegamento tra osso e biomateriale giocano un ruolo fondamentale nel campo della progettazione biomeccanica.

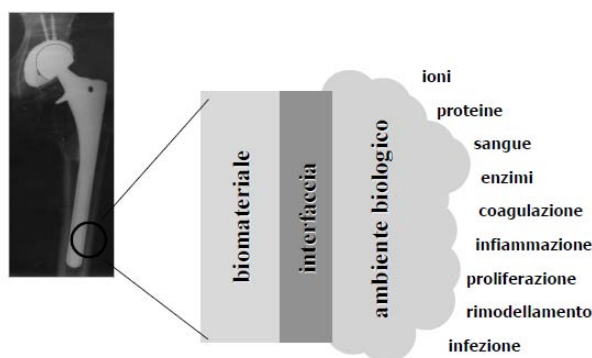


Figura 1.1 Schematizzazione del contatto biomateriale-ambiente biologico. [3]

Il meccanismo di collegamento tra il materiale e il tessuto è direttamente correlato al tipo di risposta che i tessuti danno all'interfaccia con l'impianto. Successivamente vengono riportati tali meccanismi e i rispettivi materiali, che si comportano in determinato modo a seconda della tipologia di bioceramico a cui appartengono:

- **Categoria 1:** ceramici quasi inerti, densi, non porosi. Si attaccano all'osso grazie alle irregolarità della superficie cementando il dispositivo impiantato nel tessuto, oppure per *morphological fixation*.
 - Esempio: Al_2O_3 (monocristallina e policristallina).

- Categoria 2: impianti inerti porosi. All'interno dei pori l'osso cresce, quindi il collegamento avviene meccanicamente (*biological fixation*).
 - Esempio: Al_2O_3 (porosa, policristallina), materiale metallico poroso con rivestimento di Hydroxyapatite.
- Categoria 3: ceramici con superficie reattiva, vetri, vetro-ceramiche, dense e non porose, si attaccano all'osso chimicamente (*bioactive fixation*).
 - Esempio: vetri bioattivi, vetro-ceramiche bioattive, Hydroxyapatite.
- Categoria 4: ceramiche riassorbibili, dense, non porose o porose, sono progettate per essere lentamente sostituite dal tessuto osseo.
 - Esempio: Solfato di calcio (gesso di Parigi), fosfato tricalcico, fosfati di calcio.

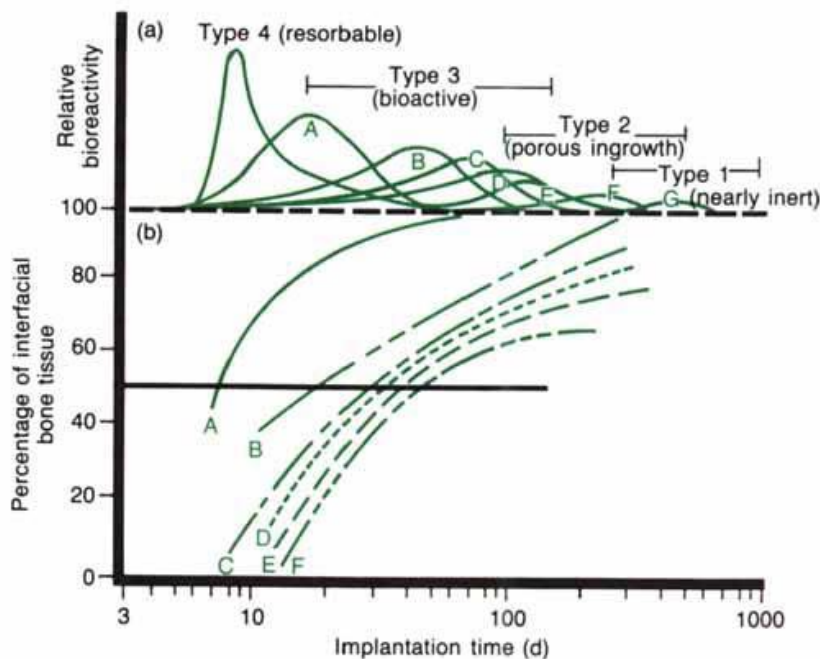


Figura 1.2 Spettro della Bioattività per diversi impianti bioceramici. (a) Velocità relativa di bioreattività. (b) Dipendenza dal tempo nella formazione del legame osso-impianto all'interfaccia (A: 45S5 Bioglass®; B: KGS Ceravita®; C: 5584 3 Bioglass®; D: A/W glass-ceramic; E: HA; F: KGX Ceravital®; G: $Al_2O_3-Si_3N$). (Copyright © 1991, J.Am. Ceramic. Soc.)

Nella Figura 1.2 viene riportato un confronto tra l'attività chimica relativa di queste diverse categorie di bioceramici. In particolare la reattività relativa mostrata in Figura 1.2(a) correla strettamente la velocità di formazione di un legame interfacciale tra gli impianti e l'osso. Il livello relativo di reattività di un impianto influenza lo spessore della zona interfacciale, ovvero il *layer* presente tra il materiale e il tessuto. L'analisi degli impianti degli ultimi 40

anni, la cui interazione con il corpo è fallita, mostra che generalmente il problema proviene dall'interfaccia biomateriale-tessuto.^{9,10}

Quando un biomateriale è quasi inerte (categoria 1) e l'interfaccia non è chimicamente o biologicamente legata, vi è possibile movimento relativo e uno sviluppo progressivo di una capsula fibrosa non aderente, sia nei tessuti molli che in quelli duri. Il movimento all'interfaccia biomateriale-tessuto porta al deterioramento dell'impianto o del tessuto, oppure di entrambi nella zona interfacciale. Lo spessore della capsula non aderente varia notevolmente a seconda del materiale e della portata di moto relativo.

Il concetto alla base dei materiali quasi inerti, bioceramici microporosi (categoria 2), è la crescita del tessuto internamente ai pori, sulla superficie o in tutto l'impianto, come trovato da Hulbert et Al.¹¹ molti anni fa. Una maggiore area di interfaccia tra l'impianto e i tessuti determina un aumento della resistenza al movimento del dispositivo. L'interfaccia dunque è stabilita dal tessuto vivente che cresce nei pori. Questo metodo di collegamento è spesso chiamato *biological fixation*. È in grado di resistere ai più complessi stati di sollecitazione rispetto agli impianti di categoria 1, che raggiungono fissaggio solo di tipo *morphological fixation*. La limitazione che si verifica essere presente negli impianti porosi di categoria 2, tuttavia, è che, affinché il tessuto rimanga vitale e sano, è necessario che i pori siano di diametro maggiore di 100 - 150 μm . La grande area interfacciale richiesta per la porosità è dovuta alla necessità di fornire un apporto di sangue al tessuto connettivo cresciuto internamente. Il tessuto vascolare non appare in pori di diametro inferiore ai 100 μm .

Quando il materiale è un metallo, il grande aumento di superficie può fornire una possibilità maggiore che l'impianto si corroda e che vi sia la perdita di ioni metallici nei tessuti, che può causare una varietà di problemi ai tessuti stessi.^{12,13} Questi problemi possono essere diminuiti utilizzando un materiale ceramico bioattivo come HA nel ruolo di rivestimento al metallo poroso, come sperimentato da Ducheyne et al.¹⁴ Il rivestimento HA accelera anche la formazione ossea nei pori. Tuttavia, la grande dimensione richiesta per la porosità, necessaria per la crescita ossea, in qualsiasi materiale, degrada la resistenza del materiale stesso. Di conseguenza, per risolvere il problema della stabilità interfacciale, è meglio utilizzare questa categoria in applicazioni in cui si deve effettuare un rivestimento superficiale.

Biomateriali riassorbibili (categoria 4) sono progettati per degradare gradualmente in un periodo di tempo possibilmente ampio ed essere quindi sostituiti completamente dal tessuto

ospite naturale. Questo porta ad uno spessore interfacciale molto sottile o addirittura inesistente. È una soluzione ottimale al problema dell'interazione corpo-biomateriali, sempre se i requisiti di resistenza e performance a breve termine possono essere soddisfatti. I tessuti naturali possono riparare sé stessi e sono gradualmente rimpiazzati per tutta la vita da un continuo *turnover* di popolazioni di cellule. Quando invecchiamo, la sostituzione delle cellule e dei tessuti è più lenta e meno efficiente, questo concetto spiega in maniera semplice la ragione per cui le parti del corpo si "usurano", purtroppo alcune più velocemente di altre. Così, biomateriali riassorbibili si basano sugli stessi principi di riparazione e rigenerazione che si sono evoluti nel corso di milioni di anni. Tuttavia esistono anche delle complicazioni nello sviluppo di bioceramici riassorbibili, possiamo raggrupparle in due punti:

1. Difficoltà a mantenere la forza e della stabilità all'interfaccia durante il periodo di degrado e sostituzione con il tessuto ospite naturale.
2. Grandi variazioni di tempo nella riparazione di tessuti del corpo. Alcuni si dissolvono troppo rapidamente, altri invece troppo lentamente.

Affinché grandi quantità di materiale possano essere sostituite, è anche essenziale che un biomateriale riassorbibile sia costituito solamente da sostanze metabolicamente accettabili. Questo criterio impone notevoli limitazioni alla progettazione di tale tipologia di materiali. Materiali riassorbibili che hanno superato tali limitazioni sono ad esempio polimeri riassorbibili, utilizzati per suture, come l'acido polilattico e l'acido poliglicolico (PLA-PGA), che sono metabolizzati in biossido di carbonio ed acqua e quindi sono in grado di funzionare per un periodo e poi dissolversi e scomparire. Ceramiche porose o *particulate calcium phosphate* come il fosfato tricalcico (TCP), sono materiali riassorbibili che hanno avuto successo per la sostituzione di tessuto duro in cui è richiesta solo bassa resistenza meccanica, ad esempio in alcune riparazioni della mandibola o di altre parti della testa.

Un ultimo approccio da approfondire per quanto concerne il collegamento interfacciale è l'utilizzo di materiali bioattivi (categoria 3). Il concetto dei materiali bioattivi si può considerare a metà tra il materiale riassorbibile e quello bioinerte.^{1,4,5} Un materiale bioattivo è tale da suscitare una specifica risposta biologica all'interfaccia del materiale che si traduce in formazione di un legame tra il tessuto e l'impianto stesso. Questo concetto è stato ora ampliato al punto di includere un gran numero di materiali bioattivi con una vasta gamma di velocità di interazione/collegamento e relativo spessore degli strati leganti all'interfaccia. Essi comprendono vetri bioattivi come *Bioglass*[®], vetroceramiche quali *Ceravital*[®], A/W

vetroceramica; HA densa quali *durapatite* o *Calcitite*[®], o compositi bioattivi quali *Palavital*[®], Bioglass rinforzato con fibra in acciaio inox; miscele PE-HA, etc. Tutti questi materiali bioattivi, come detto, formano un legame interfacciale con il tessuto adiacente. Tuttavia, la dipendenza dal tempo, la forza, il meccanismo di legame e lo spessore della zona di collegamento differiscono per i vari materiali.

È importante infine ritornare a riconoscere che i piccoli cambiamenti nella composizione di un biomateriale possono influenzare notevolmente l'appartenenza del materiale alla classe dei bioinerti, riassorbibili o bioattivi.

Gross, Strunz e colleghi ^{4,15,16} hanno dimostrato che la concentrazione iniziale di cellule presenti presso l'interfaccia (cellule staminali, osteoblasti, condroblasti, e fibroblasti) varia in funzione della posizione dell'impianto e della condizione del difetto osseo. Conseguentemente, tutti gli impianti bioattivi richiedono un periodo di incubazione prima che l'osso proliferi e si leghi, questo è evidente nella Figura 1.2.

La durata del periodo di incubazione in cui si verifica questo processo varia in un ampio intervallo a seconda della composizione dell'impianto, che controlla la cinetica delle reazioni superficiali (ad esempio dalla fase 1 alla fase 5 nella Tabella 1.1, §1.2.3) [2]

1.2.2. Vantaggi-svantaggi e applicazioni dei materiali bioceramici

I materiali bioceramici per le loro caratteristiche di biocompatibilità, facilità di riassorbimento e/o bioattività, flessibilità nella composizione e buona resistenza alla compressione e corrosione, sono senza dubbio tra i biomateriali più interessanti. I principali problemi legati alla loro natura ceramica sono correlabili al basso carico di rottura, soprattutto in confronto ai metalli, duttilità praticamente nulla/molto fragili, alta densità e difficoltà di manipolazione in sede chirurgica

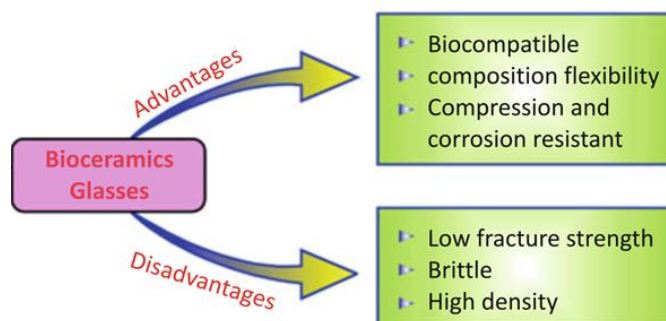


Figura 1.3 schematizzazione di vantaggi e svantaggi dei bioceramici.
(Copyright © 2016, Springer International Publishing Switzerland)

Come si nota dalla Figura 1.4, materiali ceramici bioattivi e riassorbibili sono utilizzati in ogni tipo di ricostruzione ossea.

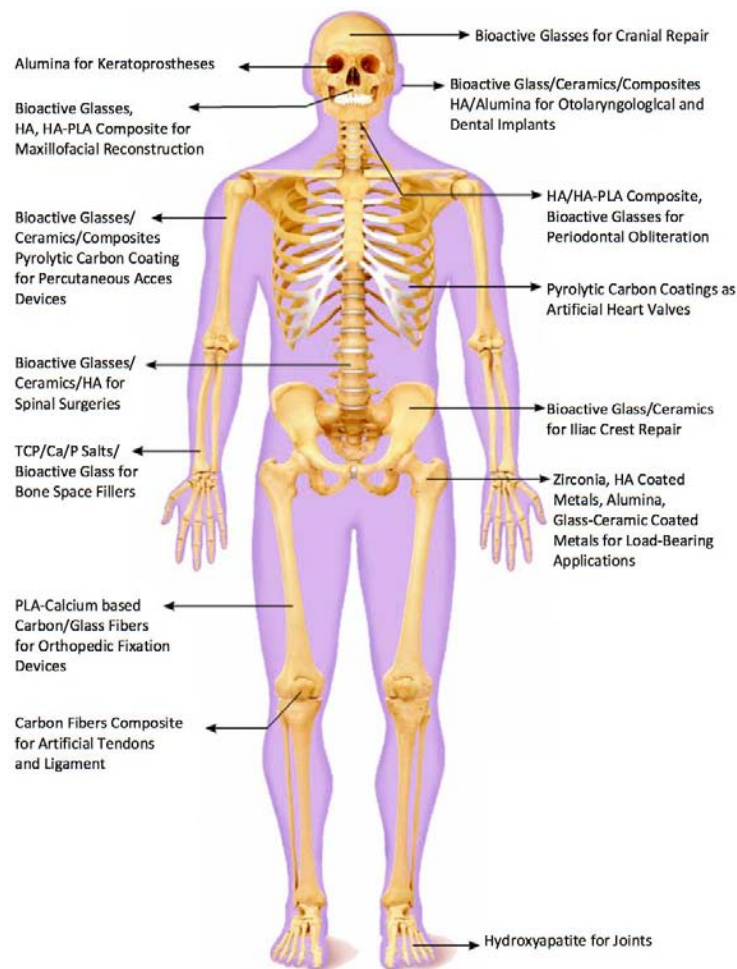


Figura 1.4 utilizzo dei biomateriali/vetri bioattivi nel corpo umano per varie applicazioni.
(Copyright © 2016, Springer International Publishing Switzerland)

Le applicazioni includono sostituzioni per fianchi, ginocchia, denti, tendini e legamenti, riparazione per la malattia parodontale, la ricostruzione maxillo-facciale, l'aumento e la stabilizzazione della mascella, la fusione spinale, e rigenerazione ossea dopo l'intervento chirurgico per asportazione del tumore. Rivestimenti di carbonio sono utilizzati per protesi valvolari cardiache. I meccanismi di adesione tra i tessuti e i ceramici bioattivi utilizzati per l'impianto influenzano la progettazione molecolare dei bioceramici per stabilire proprio un legame interfacciale con i tessuti duri e molli. Anche i compositi sono in fase di sviluppo con alta tenacità e modulo elastico che si possono considerare al pari delle proprietà possedute dall'osso. Si può infine citare come applicazione il trattamento terapeutico del cancro, raggiunto con il rilascio localizzato di isotopi radioattivi attraverso perle di vetro. [2]

1.2.3. Valutazione della bioattività

Come si può notare anche nella Tabella 1.1, il tasso di formazione del tessuto duro all'interfaccia con l'impianto bioattivo può essere modificato variando la cinetica di reazione. Si può dunque affermare che la bioattività relativa del materiale, è dipendente dalla sua composizione.

Tabella 1.1 Le fasi di reazione che si verificano in un impianto bioattivo. [2]

Fasi	Reazioni
1	rapido scambio di Na^+ o K^+ o H_3O^+ dalla soluzione $\text{Si-O-Na}^+ + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Na}^+$ (soluzione) + OH^- questa fase è tipicamente controllata dalla diffusione e mostra una dipendenza da $t^{1/2}$
2	perdita in soluzione di silice solubile nella forma $\text{Si}(\text{OH})_4$, risultante dalla rottura del legame Si-O-Si. Legame e formazione di Si-OH (silanoli) all'interfaccia della soluzione vetrosa: $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{OH-Si}$ questa fase è controllata dalla reazione all'interfaccia e mostra una dipendenza da $t^{1.0}$
3	condensazione e ripolimerizzazione di uno strato ricco di SiO_2 e impoverito in alcali e cationi alcalino terrosi sulla superficie: $\begin{array}{ccccccc} \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} \\ & & & & & & \\ \text{O-Si-OH} & + & \text{HO-Si-O} & \rightarrow & \text{O-Si-O} & - & \text{Si-O} & + & \text{H}_2\text{O} \\ & & & & & & \\ \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} \end{array}$
4	Migrazione dei gruppi Ca_2^+ e PO_4^{3-} alla superficie attraverso il <i>layer</i> ricco di SiO_2 , formando un film ricco di $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ sopra allo strato ricco di SiO_2 , seguito dalla crescita di un film amorfo ricco di $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, in quanto è avvenuta l'incorporazione del calcio e del fosforo solubili dalla soluzione.
5	Cristallizzazione del film amorfo ricco di $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, per l'incorporazione degli anioni OH^- , CO_3^{2-} , o F- dalla soluzione per formare uno strato un strato rimescolato di ossidrite, carbonato e fluorapatite.

La bioattività viene valutata sulla base di un parametro *IB* che la relaziona al tempo ($t_{0.5}$ in Equazione 1.1) impiegato dal 50% della superficie del materiale per legarsi all'osso (tessuto biologico di prevalente interesse per i bioceramici) [4]

$$IB = 100 / t_{0.5} \quad (1.1)$$

In tale categoria rientrano due diversi tipi di materiali: materiali di classe A e di classe B.

- Materiali di CLASSE B ($0 < IB < 8$): si legano all'osso e sono osteoconduttivi, cioè permettono la crescita ossea sulla superficie del biomateriale stesso. Tra questi si hanno l'idrossiapatite sintetica ed il tricalcio fosfato. Essi danno luogo a reazioni all'interfaccia non molto veloci e minimo rilascio di ioni.
- Materiali di CLASSE A ($IB > 8$): oltre ad essere osteoconduttivi sono anche osteoproduttivi, vale a dire che sono in grado di stimolare la ricrescita ossea in seguito a elevate velocità di dissoluzione e inoltre possono formare legami coi tessuti

molliti. I vetri bioattivi come il 45S5, il 58S e *Biosilicate*[®] fanno parte di tale sottocategoria.^{17,18}

Il successo di questi materiali bioattivi dipende quindi dalla loro abilità di indurre la rigenerazione e ricrescita ossea all'interfaccia tessuto-impianto sfavorendo lo sviluppo del tessuto fibroso cicatriziale.

È importante evidenziare che materiali utilizzati *in vivo* devono essere approvati dagli organi competenti (FDA, CE, EMA, standard EN ISO etc.) per garantirne sicurezza ed efficacia. Prima di essere definitivamente utilizzati sono sottoposti a *step* sperimentali che necessitano di studio di ricerca accurato e di conseguenza tempistiche notevoli. In primo luogo viene effettuata la caratterizzazione chimico-fisica e la valutazione di altre proprietà (elettriche, meccaniche, di trasporto, etc.) del materiale di partenza. Poi vengono svolte una serie di test *in vitro* con cellule e tessuti prelevati da donatori mammiferi, che permettono di andare a valutare il livello di biocompatibilità e/o bioattività. Successivamente si sviluppano test *in vivo* su modello animale, cercando per legge di limitare al massimo il numero di soggetti sottoposti al test; quando possibile si scelgono metodi alternativi che vengono eseguiti utilizzando simulatori informatici, come ad esempio i *trials in silico*. E infine, l'ultimo *step* risulta essere la sperimentazione clinica su pazienti che si rendono disponibili, solo per biomateriali/dispositivi che siano stati promossi a tutti i test precedenti.

1.3 Biovetro

Come accennato nei paragrafi precedenti, i materiali bioattivi hanno rivoluzionato il campo dell'ingegneria biomedica per le loro caratteristiche versatili. Il primo grande passo in avanti nella realizzazione di biomateriali arrivò durante il decennio 1960 - 1970. Questi biomateriali erano bioinerti, non tossici e resistenti alla corrosione. Nonostante queste caratteristiche superiori, come visto nel §1.2.1, tali biomateriali sono soggetti ad usura causando mancata corrispondenza dei moduli elastici tra osso e impianto, rottura e allentamento dei tessuti con il passare tempo. Il secondo importante passo avanti nel campo della scienza medica si è verificato con lo sviluppo di biomateriali di terza generazione, cioè quando una categoria speciale di "vetri bioattivi" fu scoperta da L.L. Hench (1967-1969), mentre lavorava alla *University of Florida, Gainesville, Stati Uniti d'America*. L'idea di sviluppare il Bioglass nacque in lui a partire da un dialogo avvenuto con il colonnello Klinker, che era tornato negli Stati Uniti dopo un periodo di servizio in Vietnam.

Durante un viaggio insieme il colonnello rivoluzionò la vita del dottor Hench e la storia dei biomateriali con le seguenti parole:

“If you can make a material that will survive exposure to high energy radiation, can you make a material that will survive exposure to the human body”.

Il colonnello, a partire dalla propria esperienza umana, ha dunque espresso la necessità che i materiali siano accettati da parte del corpo e possano permettere al corpo stesso di ritornare alle sue funzioni prima del danno subito, nello specifico caso dei soldati, durante la guerra. Nel 1968, Hench e i suoi collaboratori (Ray Splinter, Bill Allen, Ted Greenlee) hanno presentato una proposta al comando di US Army Medical R & D. Tre composizioni, presentate nella Tabella 1.2, sono state progettate dal diagramma di fase $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$.

Tabella 1.2 composizioni dei vetri sviluppati da Hench e collaboratori da sistemi $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$. [5]

Glass	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Additives
45S5 (Novabone)	24.5	24.5	45	6	
A-W glass ceramic (Cerabone)	0	44.7	34	16.2	0.5 CaF ₂ + 4.6 MgO
S53P4 (AbminDent I)	23	20	53	4	

Tutte queste composizioni hanno evidenziato una forte capacità di legame con l'osso. Hench e i suoi collaboratori progettaron e realizzarono dei piccoli campioni di *Bioglass* 45S5, che vennero poi innestati nel femore di cavie da laboratorio, per essere testati al fine di comprenderne l'interazione con il corpo e le sue potenzialità. Dopo sei settimane, si analizzarono le condizioni dei campioni trapiantati nelle cavie e si scoprì che avevano formato un legame saldo all'interfaccia con l'osso.

Bioglass 45S5 mostra un rapido meccanismo di osteostimolazione e osteoconduzione, che si può notare evidentemente dalla rapida rigenerazione dell'osso trabecolare, mantenendo resistenza e architettura come nel caso dell'osso originale. In aggiunta a questo, gli esperimenti *in vitro* hanno rivelato la notevole capacità di *Bioglass* 45S5 di formare lo strato di HA, ovvero se messa a contatto con soluzioni simulanti i fluidi corporei, era in grado di sviluppare uno strato di idrossiapatite, esattamente come auspicato e come visto nei test *in vivo*. Tale strato di cristalli di idrossiapatite, perfettamente compatibile con l'osso umano, si legava saldamente ad esso attraverso fibrille di collagene. Così ebbe inizio l'importante utilizzo dei biovetri in campo biomedicale. [5]

1.3.1 Metodi per la sinterizzazione del biovetro

Vengono generalmente adoperati due metodi per sintetizzare vetri bioattivi. Il primo metodo di sintesi prevede il rapido raffreddamento di una miscela dei materiali di partenza allo stato liquido (1300÷1450 °C) e dipende molto dalla velocità di raffreddamento. Materie prime tipiche sono silice di elevata purezza, ossidi del fosforo, calcio e carbonato di sodio. Tutto il processo deve essere controllato per impedire l'introduzione di impurezze o la perdita di componenti volatili. Forme specifiche possono essere ottenute versando la miscela liquida in stampi appropriati o, ad esempio, raffreddandola in acetone (producendo come risultato granuli di vetro). Il secondo dei metodi di sintesi più utilizzati è il processo *sol-gel*, con un controllo dell'idrolisi e condensazione di metalli alcossidi per formare una sospensione colloidale di particelle. La successiva policondensazione della sospensione forma una struttura interconnessa simile ad un gel. Infine un trattamento termico porta al prodotto finale, cioè il biovetro.

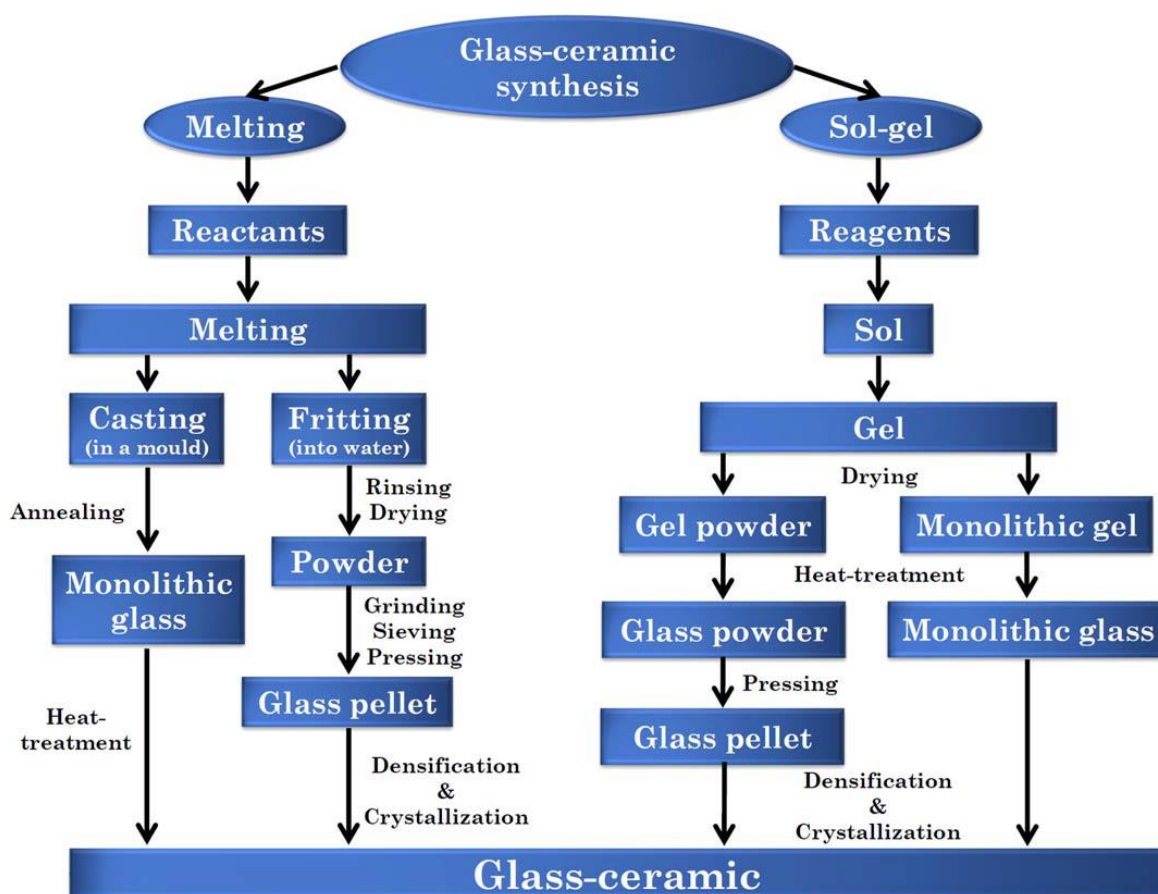


Figura 1.5 Diagramma schematico dei principali step nella sintesi del Glass-ceramic.
(Copyright © 2016, Wiley periodical, Inc.)

1.3.2 Altre composizioni di biovetro

Diversi gruppi sono stati attivamente impegnati per determinare la capacità di legame di biovetri con l'organismo, ad esempio il professor Peter Griss ha confermato questa capacità durante dei test di carico su protesi applicate alle ossa delle pecore (1976).

Altri ricercatori sono arrivati a determinare altre composizioni di vetri bioattivi. Ad esempio, modificando la composizione con K_2O e MgO è stato possibile ottenere vetri come il 13-98, oppure il 6P53B; con sistemi diversi da quello di partenza del 45S5, come ad esempio SiO_2 - CaO - P_2O_5 , è stato possibile ottenere il biovetro 58S.

Il professor Gross, ha ottenuto con l'aggiunta di K_2O e MgO in Bioglass la realizzazione di una vetroceramica che conserva la bioattività: *Ceravital*[®]. L'Apatite-Wollastonite (A/W) vetro bioattivo sviluppato dal Professor Yamamuro e collaboratori è stato approvato in applicazioni ortopediche in Giappone con successo in 3000 protesi vertebrali, 20.000 protesi alla cresta iliaca e 12.000 casi di laminoplastica. Un altro dispositivo basato su *Bioglass*, ERMI, entrò nel mercato nel 1988, progettato per applicazioni riguardanti la ricostruzione dentale. Nel 1993, il primo prodotto particellare 45S5 è stato usato come un innesto osseo sintetico per difetti riguardanti la mandibola e per trattamenti di malattie periodontali. Nel 1999, *Novabone*[®] è stato rilasciato sul mercato per le applicazioni portanti ortopediche. Dal 2004, *Bioglass* 45S5 ha avuto successo commerciale come agente di riparazione attivo nel dentifricio sotto il nome di *NovaMin* (*Glaxosmithkline, UK*). Oltre a queste composizioni ne esistono molte altre che non vengono riportate in questo lavoro di Tesi per brevità.

Ciò che è doveroso affermare, è che l'invenzione di *Bioglass*[®] 45S5 ha rivoluzionato lo sviluppo del biomateriale e dei sistemi di biovetri per il corpo umano. Così molti scienziati e gruppi di ricerca si sono impegnati e stanno tuttora lavorando nello studio di nuovi sistemi di vetri e vetroceramiche per la rigenerazione tissutale. [5]

1.4 Biosilicate[®]

A metà degli anni 1990, una grande sfida fu lo sviluppo di un nuovo materiale che potesse unire sia l'elevata bioattività, come mostrato da *Bioglass*[®] 45S5, sia la buona resistenza meccanica e durezza delle vetroceramiche, come *Cerabone*[®]. Una strategia semplice per raggiungere questo obiettivo è stata quella di migliorare la resistenza meccanica del *Bioglass*[®] 45S5 o di qualsiasi altro vetro bioattivo attraverso cristallizzazione controllata. Tuttavia, sono state sollevate due questioni:

1. Se la cristallizzazione mette in pericolo la bioattività?
2. Può la cristallizzazione di tali vetri bioattivi migliorare significativamente le proprietà meccaniche?

Nel 1996, Peitl et al.¹⁹ pubblicarono un rapporto innovativo che ha rivelato che la cristallizzazione del *Bioglass*[®] 45S5 diminuiva leggermente la cinetica di formazione di HCA, ma non andò ad inibire la sua formazione, anche nel caso di "piena" cristallizzazione. Successivamente, Peitl et al.²⁰ testarono la bioattività *in vitro* delle frazioni cristallizzate all'interno del sistema Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ e più in generale di vetroceramiche in diverse composizioni.

Il risultato fu simile: la cristallizzazione non ostacola la formazione di HCA per vetri di questo sistema. Lo strato HCA si forma velocemente su queste superfici vetroceramiche per la presenza di una fase cristallina solubile con ioni fosforo in soluzione solida, che vengono rilasciati rapidamente, in modo simile al *Bioglass*[®] 45S5.^{19,20} Tuttavia, anche la composizione stechiometrica 1Na₂O - 2CaO - 3SiO₂ senza P₂O₅ risulta essere bioattiva quando è completamente cristallizzata.

Peitl e Zanotto^{19,20} hanno dato al loro prodotto il marchio *Biosilicate*[®].

Biosilicate[®] è la designazione della composizione 23.75Na₂O - 23.75CaO - 48.5SiO₂ - 4P₂O₅ (% in peso) e altre composizioni con piccole modifiche. Sotto trattamenti termici controllati a doppio stadio, la microstruttura del materiale può essere progettata per essere composta da una o due fasi cristalline: una fase di silicato di sodio-calcio (Na₂Ca - Si₂O₆) più una fase di fosfato di sodio-calcio (NaCaPO₄).²¹

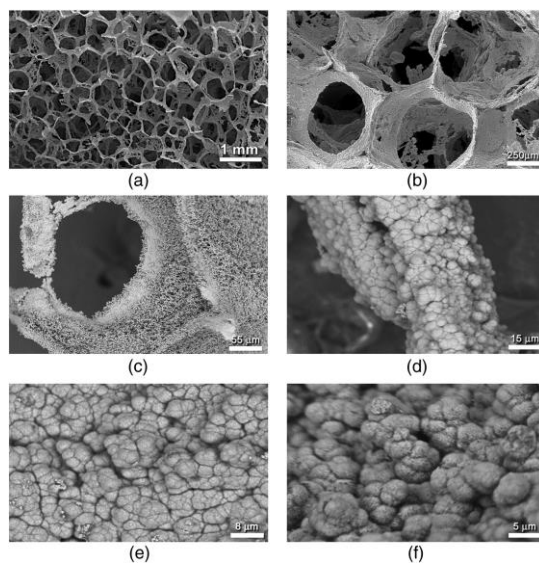


Figura 1.6 analisi al SEM del *Biosilicate*[®] (2P) scaffold as-sintered (a-b) e immerso in soluzione SBF-K9 1 giorno (c), 3 giorni (d), 7 giorni (e) e 10 giorni (f). (Copyright © 2015, Elsevier B.V.)

1.4.1 Proprietà

Peitl et al.²⁰ hanno mostrato che la cristallizzazione controllata di vetri appartenenti al sistema precedentemente indicato potrebbe aumentare la loro resistenza media per quanto concerne la flessione a quattro punti di un fattore di 2,8 rispetto a quella del vetro genitore (da 75 a 210 MPa). Questo valore è simile a quello riscontrato per l'A-W vetroceramico (215 MPa), che espone le migliori prestazioni meccaniche tra i vetroceramici bioattivi che vi sono in commercio. Il modulo elastico è leggermente aumentato, da 60 a 80 GPa, ma è ancora il valore più vicino a quella dell'osso corticale umano (~20 GPa) tra i commerciali vetroceramici bioattivi. Questa caratteristica è importante per ridurre al minimo gli effetti di *stress shielding*, fenomeno che, oltre a demineralizzare l'osso, induce la perdita della stabilità meccanica dell'interfaccia nello strato che si forma tra l'osso e il materiale, con una conseguente esaltazione del fenomeno stesso. Inoltre, la resistenza alla frattura è aumentata del 60% a circa $1,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, aumento dovuto ad un meccanismo di deflessione della cricca. Infine, *Biosilicate*[®] ha il più alto indice di bioattività (IB > 8) tra tutte le vetroceramiche operative nel commercio.²¹ *Biosilicate*[®] è stato realizzato considerando anche una corretta e facile formabilità e lavorabilità. È relativamente facile da tagliare e forare, caratteristiche importanti che permettono di realizzare impianti con forme diverse per scopi specifici e realizzare adattamenti i quali vengono eseguiti *in situ* da chirurghi durante l'intervento.²¹

1.4.2 Applicazioni: test *in vitro*, *in vivo* e test clinici

Dopo 20 anni di ricerca, *Biosilicate*[®] è stato valutato in diverse situazioni e vari test *in vitro*, *in vivo* e test clinici, come illustrato nella Tabella 1.3.

Tabella 1.3 *in vitro*, *in vivo* e analisi cliniche eseguiti con *Biosilicate*[®]. [1]

Analysis	Material form
<i>In vitro</i>	
Acellular	
SBF	Monolithic discs, scaffolds and gelatin-coated scaffolds
Cellular	
Osteoblasts, fibroblasts, osteogenic cells	Powder, monolithic discs and scaffolds
<i>In vivo</i>	
Animal model	
Rat tibia	Solid particles, scaffolds and scaffolds + laser irradiation
Rat calvaria	Monolithic discs
Rabbit femur	Monolithic rod implants
Rabbit eviscerated sockets	Orbital implants
Dog mandibular socket	Coarse particles
Guinea pig middle ear	Ossicle implants
Clinical	
Specialty	
Dentistry	Dentin hypersensitivity (fine powder)
Ophthalmology	Orbital implants (monolithic)
Otorhinolaryngology	Middle-ear ossicle implants (monolithic)

Diversi test di bioattività *in vitro* effettuati utilizzando SBF hanno dimostrato che la cristallizzazione del vetro genitore *Biosilicate*[®], in forma solida, o *scaffold*, non influenza in maniera negativa la formazione di HCA quando imbevuto in SBF. Anzi, come si può notare anche nella Figura 1.7, può anche essere migliorata, a seconda delle fasi cristalline presenti.

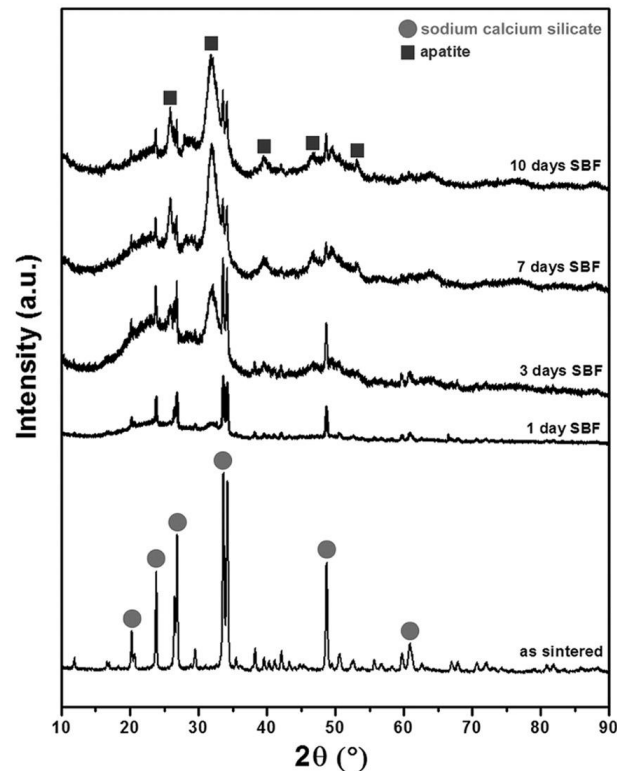


Figura 1.7 Spettro XRD di scaffold di *Biosilicate*[®] immersi in SBF-K9 per un periodo, da 1 a 10 giorni, durante il quale avviene lo sviluppo di fase apatite. [1]

Questo risultato rende *Biosilicate*[®] un potenziale candidato per le applicazioni in cui si desidera ottenere legame con l'osso o rigenerazione ossea.²¹

Per testare la biocompatibilità, Kido et al.²² realizzarono impianti con *scaffolds Biosilicate*[®] (2P) ad alta porosità (circa 82%) ottenuti aggiungendo agente *porogen* nel tessuto sottocutaneo di 65 ratti maschi. Dopo 7, 15, 30, 45 e 60 giorni dall'applicazione dell'impianto, gli *scaffolds* sono stati estratti, e venne eseguita l'analisi istopatologica nel tessuto circostante. Anche se l'impianto di *scaffolds* di *Biosilicate*[®] ha portato ad una piccola risposta da parte del tessuto, esso non ha indotto necrosi tissutale e nemmeno lo sviluppo di infezioni.

Dopo il successo nel test *in vivo* su conigli, 12 pazienti che avevano subito enucleazione o procedure di eviscerazione sono stati sottoposti ad intervento con impianti di orbitali *Biosilicate*[®].²¹ Secondo un rapporto preliminare da parte del team chirurgico responsabile di questo studio clinico, nessuno dei pazienti ha mostrato complicazioni o segni di infiammazione.

Per valutarne l'efficacia, *Biosilicate*[®] è stato paragonato al *Bioglass* 45S5 in diversi esperimenti. I vantaggi di *Biosilicate*[®] rispetto a *Bioglass* 45S5 sono riassunti nella Tabella 1.4.

Tabella 1.4 confronto tra *Biosilicate*[®] e *Bioglass* 45S5 osservati in alcuni test *in vitro* e *in vivo*. [1]

Test	<i>Biosilicate</i> [®] results compared to 45S5
<i>In vitro</i> studies <ul style="list-style-type: none"> • Tests with SBF • Citotoxicity and genotoxicity • Osteogenic cells • Osteogenic cells (conditioned surface) • Osteogenic cells and laser irradiation 	HCA layer onset time: 6 h/similar to 45S5. Do not present cytotoxic and genotoxic potential/similar to 45S5. Similar amount of alkaline phosphatase activity; increased calcified matrix. Higher expression levels of Runx2, alkaline phosphatase (ALP) and bone sialoprotein (BSP) mRNAs than 45S5. Higher osteogenic activity than 45S5.
<i>In vivo</i> studies <ul style="list-style-type: none"> • Tibial defects in rats • Femur defects in rabbits • Eviscerated socket in rabbits • Osseointegration of titanium implants 	Higher amount of fully formed bone and higher osteogenic activity. Better biomechanical properties: increase in the maximum load at failure and stiffness than 45S5. Higher cortical bone formation than 45S5. Similar results for both materials: No inflammation and little pseudocapsule formation. Also, no systemic or local toxicity was detected. Increased height of alveolar ridge and less pronounced width average loss of the alveolar ridge. Similar BIC, BAMA and BBT to 45S5.

Le proprietà analizzate finora indicano che *Biosilicate*[®] ha proprietà simili o migliori rispetto *Bioglass* 45S5. Tuttavia, molti altri studi *in vivo* e clinici risultano opportuno effettuarli ancora, in modo da raggiungere rilevanza scientifica di *Bioglass* 45S5 e la sua vasta gamma di applicazioni.

Biosilicate[®] è stato valutato in 28 tesi e dissertazioni e in più di 30 articoli scientifici nel corso degli ultimi 20 anni. Questi studi hanno dimostrato la sua efficacia per rigenerare il tessuto osseo e nel trattamento ipersensibilità dentale. *Biosilicate*[®] presenta alcune caratteristiche importanti per la rigenerazione del tessuto osseo: è altamente bioattivo, osteoconduttivo, osteoinduttivo, non citotossico, non genotossico e ha proprietà antibatteriche. In forma monolitica, è forte, resistente e lavorabile. Le bioattività *in vitro* ed *in vivo* è paragonabile a quella del gold standard *Bioglass*[®] 45S5. Pertanto, *Biosilicate*[®] ha dimostrato di essere molto versatile, un biomateriale multiuso. Può essere applicato in forma di polvere, monolitici o 3D che potrebbero essere facilmente lavorati prima o durante le procedure chirurgiche.

Prospettive future includono l'analisi di questo biomateriale in diverse procedure chirurgiche e più approfonditamente esplorare nuove sperimentazioni cliniche. [6] Per quanto riguarda,

invece, il presente lavoro di Tesi, verrà preso in considerazione come punto di partenza e come confronto continuo con il silicato ceramico ottenuto tramite tecnica PDS che verrà illustrata nel successivo capitolo.

1.5 Ceramiche silicatiche

Uno dei principali materiali ceramici bioattivi, già citato nel §1.2.1, è il fosfato di calcio. Esso è stato usato per fabbricare ossa artificiali e per ricoprire protesi fatte con altri materiali data la sua presenza nelle ossa e nei denti. A seconda del rapporto Ca/P, della presenza di acqua e di impurezze e in funzione della temperatura, esso cristallizza principalmente in due forme:

- l'idrossifosfato di calcio o **idrossiapatite (HA)**
- il **β -trifosfato di calcio (β -TCP)**

Anche se generalmente l'idrossiapatite si forma in ambiente umido con temperatura inferiore a 900°C e il β -TCP si genera in ambiente secco a temperatura superiore ai 900° C, spesso le due forme coesistono: sono altamente biocompatibili e vengono usate in forma granulare o di blocchi solidi.

Essi, per la loro buona capacità di biocompatibilità e osteoconduttività, sono stati ampiamente utilizzati per la riparazione del tessuto osseo in applicazioni ortopediche e dentali. A causa della sua composizione molecolare simile all'osso umano, β -TCP è stato ampiamente utilizzato in clinica come materiale di sostituzione ossea. Tuttavia, gli inconvenienti relativi alle proprietà meccaniche che esso presenta, come la bassa resistenza alla compressione e tenacità ed elevata velocità di riassorbimento, hanno ostacolato sue applicazioni più ampie alla riparazione del tessuto osseo.

Anche per quanto riguarda il biovetro introdotto da Hench, definito di terza generazione, troviamo che la sua elevata fragilità, bassa resistenza alla flessione, resistenza alla frattura e lavorabilità, sono i maggiori svantaggi da prendere in considerazione.

Ecco che per quanto concerne la rigenerazione di tessuti ossei, i bioceramici silicatici cristallini stanno ottenendo una significativa attenzione. Il silicio (Si) è uno dei più importanti elementi nel corpo umano. Esso è presente ad un livello di 100 ppm nel tessuto osseo e 200÷550 ppm legato ai composti della matrice extracellulare ed è riportato come elemento attivo nei processi di mineralizzazione del tessuto osseo, nella sintesi del collagene,

nel *cross-linking* del tessuto connettivo e nello sviluppo dell'apparato scheletrico e vascolare.

Ispirati dagli sviluppi nel campo dei vetri e delle vetroceramiche bioattivi, sono stati sviluppati i bioceramici cristallini silicatici. Nella Tabella 1.5 troviamo i silicati più studiati, gli ossidi binari, ternari e quaternari.

Tabella 1.5 composizioni e forme principali di ceramici silicatici. [7]

System	Names	Compositions	Main forms
Binary oxides	Wollastonite	CaSiO ₃	Powders
	Dicalcium silicate	Ca ₂ SiO ₄	Ceramics
	Tricalcium silicate	Ca ₃ SiO ₅	Scaffolds Coatings
	Dimagnesium silicate	Mg ₂ SiO ₄	Powders
	Magnesium silicate	MgSiO ₃	Ceramics
	Zinc silicate	Zn ₂ SiO ₄	Ceramics
	Strontium silicate	SrSiO ₃	Powders
Ternary oxides	Akermanite	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Powders
	Bredigite	Ca ₇ MgSi ₄ O ₁₆	Ceramics
	Diopside	CaMgSi ₂ O ₆	Spheres
	Monticellite	CaMgSiO ₄	Scaffolds
	Merwinite	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	
	Hardystonite	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	Powders
		Zn _(x) CaSiO(3+x)	Ceramics
		(Sr, Ca)SiO ₃	Ceramics
	Sphene	CaTiSiO ₅	Ceramics, coatings
	Baghdadite	Ca ₃ ZrSi ₂ O ₉	Ceramics, spheres
	Silicocarnotite Nagelschmidite	Ca ₅ P ₂ SiO ₁₂ Ca ₇ Si ₂ P ₂ O ₁₆	Powders, ceramics
	Strontium-hardystonite	Sr ₂ ZnSi ₂ O ₇	Ceramics
		CaNa ₂ SiO ₄ Ca ₂ Na ₂ Si ₃ O ₉	Ceramics
Quaternary oxides		(Sr,Ca) ₂ ZnSi ₂ O ₇	Scaffolds

In particolare se messi a confronto con i convenzionali bioceramici a base di fosfati di calcio, i ceramici silicati hanno una più varia composizione che può contribuire alla loro possibilità di aggiustare le proprietà fisico-chimiche come resistenza meccanica, bioattività e degradazione.

Ad esempio, akermanite (Ca₂-MgSi₂-O₇), come si può visualizzare dalle Tabelle 1.6 e 1.7, ha ricevuto molta attenzione per le sue proprietà meccaniche, le quali risultano essere più controllabili, e per la velocità di degradazione. Studi su cellule derivate dal midollo o da cellule staminali e osteoblasti, provenienti da tessuto adiposo, hanno mostrato una migliore attività di proliferazione e osteogenesi su akermanite che su β-TCP. Tutti questi risultati suggeriscono che questo ceramico silicatico contenente Mg possa soddisfare le esigenze richieste come materiale di innesto osseo. [8]

Tabella 1.6 Le proprietà meccaniche di ceramici calcium-silicate-based. [9]

Bioceramic	Bending strength (MPa)	Fracture toughness (MPam ^{1/2})	Young's modulus (GPa)
Cortical bone	50–150	2–12	7–30
Cancellous bone	10–20	-	0.2–0.5
Hydroxyapatite	115–200	0.6–1	80–120
	110	1.1	47
	107.3	0.86	67
	115–120	1.0	80–110
	107.3±4.3 80–89.07	0.86±0.12 0.75–1.0	67±3
CaSiO ₃	95	<1.0	-
Bredigite	156±6	1.57±0.12	43.00±4.53
Diopside	300	3.5	170
Akermanite	176.2±9.8	1.83±0.10	42.0±5.4
	141.8±2.3	1.53±0.10	56.2±5.4
Monticellite	163.9±3.6	1.65±0.12	45.5±4.1
	159.7	1.63	51
Merwinite	128.4±4.7	1.57±0.17	49.3±2.3
	151.2±5.7	1.72±0.11	31±2
Hardystonite	136.4	1.24	37
Strontium hardystonite	53	-	27

Tabella 1.7 Le proprietà meccaniche di scaffolds calcium-silicate-based. [9]

Bioceramic	Porosity (%)	Compressive strength (MPa)
Cancellous bone	70–90	0.2–4.0
Hydroxyapatite	69–86	0.03–0.29
β-TCP	-	0.05±0.02
4555 Bioglass	82–89	0.42–0.6
	84–89	0.42–0.6
CaSiO ₃	90	0.03±0.007
	81	0.33
	81	0.32±0.11
Bredigite	-	0.233±0.014
Bredigite with biomimetic apatite layer	90	0.101±0.008
Diopside	75–80	0.63–1.36
Porous akermanite	63.5–90.3	0.53–1.35
Hardystonite	87	0.06±0.008
	78	1.99±0.45
CaSiO ₃ _hardystonite	89	0.12±0.02
Strontium hardystonite	78	2.16±0.52
Strontium-hardystonite-gahnite	85	0.8–4.1
	85	4.1±3

Nella Tabella 1.8, invece, si può notare come Wollastonite, *dicalcium silicate*, *tricalcium silicate*, bredigite e nagelschmidite possiedono un'eccellente abilità di formazione del *layer* di apatite e la maggior velocità di dissoluzione negli SBF. L'apatite che si forma nei diversi bioceramici silicatici risulta significativamente differente come morfologia a seconda della composizione chimica del ceramico.

Tabella 1.8 Dissoluzione e mineralizzazione dell'Apatite in Bioceramici silicatici. [7]

Names	Apatite mineralization	Dissolution
Wollastonite	Excellent	Quick
Dicalcium silicate		
Tricalcium silicate		
Bredigite		
Nagelschmidite		
Akermanite	Good	Common
Merwinite		
Silicocarnotite		
Strontium silicate		
Diopside	Common	Slow
Monticellite		
Baghdadite		
Dimagnesium silicate	Poor	Very slow
Magnesium silicate		
Zinc silicate		
Hardystonite		
Sphene		
Strontium-akermanite		
Strontium-hardystonite		

Confrontando dunque bioceramici silicatici con convenzionali fosfati di calcio, si è constatato che alcuni di essi hanno proprietà fisico-chimiche e biologiche superiori. Alcuni possiedono due caratteristiche significative:

1. possono promuovere la differenziazione osteogenica delle cellule staminali attraverso il rilascio di Si contenente prodotti ionici;
2. possono migliorare la rigenerazione ossea *in vivo* proprio rispetto ai fosfati di calcio.

È noto che il miglioramento di osteogenesi e angiogenesi dei biomateriali rimane una sfida significativa: bioceramici silicatici possono fornire un nuovo modo per risolvere questo problema. Inoltre, poiché hanno una gamma relativamente ampia di composizioni chimiche, le loro proprietà biologiche, fisiche e chimiche potrebbero essere ben ottimizzate per soddisfare le esigenze di rigenerazione tissutale. Tuttavia, è necessario indicare che ci sono anche alcune limitazioni. In primo luogo, sono difficili da densificare completamente utilizzando metodi di sinterizzazione senza pressione convenzionali. In secondo luogo, alcuni con velocità di degradazione elevata possono causare un microambiente con pH elevato, che può avere effetti negativi sulla crescita delle cellule; Infine, il meccanismo di degradazione *in vivo* non è del tutto chiaro. [7]

Capitolo 2

Il processo PDS – *Polymer-Derived Silicates*

In questo secondo capitolo viene sviluppata la tecnologia di produzione che sta alla base delle sperimentazioni eseguite in laboratorio. Verrà descritta la tecnologia denominata PDC – *polymer-derived ceramics*, che per quanto riguarda il presente lavoro di Tesi trova una più corretta denominazione in PDS – *polymer-derived silicates*. Essa possiede determinati vantaggi e svantaggi nella realizzazione di *scaffolds* e schiume. Si presenta quindi un quadro generale della tecnologia, riportando le fasi del processo di lavorazione e di formatura sia di *scaffolds* 3D che di schiume cellulari. Lo stato dell'arte, che non viene indicato direttamente nel testo, è un riassunto delle fonti bibliografiche [13], [11] e [15].

2.1 La tecnologia PDC

PDC, *polymer-derived ceramics* o ceramici derivati da polimeri preceramici, si riferisce ad un processo di sintesi per la fabbricazione di materiali silicatici attraverso la pirolisi controllata di precursori polimerici. Questa metodologia ha acquisito notevole interesse negli ultimi decenni a causa di una serie di vantaggi connessi con l'uso di polimeri preceramici. Quest'ultimi, in particolare sotto la forma di composti di silicio organico (per esempio, polimeri aventi come base una catena di atomi di Si legato a C, O, N, B e atomi di H), sono stati ampiamente riconosciuti per gli ultimi 40 anni come uno strumento estremamente potente per la produzione di ceramici avanzati. Il loro vantaggio chiave è che, rispetto alle convenzionali procedure di sintesi (la tecnologia delle polveri, metodo tradizionale per la preparazione di ceramici che richiede tuttavia l'aggiunta di additivi di sinterizzazione e vincola significativamente le applicazioni tecniche), vi è la possibilità di adottare le tecniche tradizionali di formatura della plastica (ad esempio, filatura, schiumatura, pressatura a caldo, estrusione, stampaggio ad iniezione, *resin transfer molding*) per andare a generare componenti opportunamente sagomati. [10] Altri vantaggi importanti sono la grande varietà e disponibilità di precursori, il loro basso costo e la loro facile manipolazione, oltre alle temperature relativamente basse di sintesi. Questi polimeri, mediante il trattamento termico sopra ~800 °C (pirolisi), tipicamente in un'atmosfera non

ossidante (azoto o argon) verranno successivamente trasformati nei prodotti ceramici desiderati, solitamente definiti come *polymer-derived ceramics* o PDCs, ma che nel caso di studio in esame troveranno una miglior definizione in PDS, ovvero *polymer-derived silicates*, in quanto l'aggiunta delle cariche presenti (*fillers*) porta alla formazione di silicati. [11, 12] Tali ceramici presentano solitamente una composizione chimica non ottenibile con altre tecniche.

Tutti questi aspetti favorevoli rendono questa tecnologia un metodo estremamente promettente per la realizzazione di una classe unica di materiali con caratteristiche straordinarie.

Intorno al 1970, Verbeek, Winter e Mansmann realizzarono nella pratica la prima trasformazione di polisilazani, polisilossani e policarbosilani in materiale ceramico, producendo fibre in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ di piccolo diametro per applicazioni ad alta temperatura. Sintesi successive di componenti in SiC a partire da policarbosilani sono state sviluppate da Fritz e Raabe e, quasi contemporaneamente, da Yajima. Da questi primi esperimenti, i polimeri a base di silicio hanno dimostrato di essere promettenti precursori per la produzione di componenti ceramici tecnologicamente importanti, quali fibre, rivestimenti, compositi, *scaffolds* infiltrati e non o solidi di forma complessa.

Attualmente sono disponibili molte classi di polimeri preceramici, i più importanti sono quelli citati poco sopra nel lavoro di Verbeek, Winter e Mansmann: polisilazani, polisilossani e policarbosilani. A seconda del grado di complessità dei polimeri di partenza la composizione del ceramico finale può anche essere estesa ulteriormente. Infatti l'incorporazione, per esempio, del boro può portare a produrre ceramici nel sistema SiBCN quaternario, o la modifica dei precursori polimerici con elementi metallici come Al, Ti, Zr può consentire la realizzazione di diversi sistemi alternativi.

I PDC mostrano in generale migliorate proprietà termo-meccaniche per quanto riguarda il *creep* e l'ossidazione, la cristallizzazione o la separazione di fase fino a 1500 °C. Inoltre, il loro processo di sintesi richiede un minor consumo di energia, con una temperatura di trattamento relativamente bassa di 1000÷1300 °C, in confronto con la tecnologia convenzionale delle polveri che richiede fino a 1700÷2000 °C per sinterizzare ceramici covalenti a base di Si_3N_4 o SiC. Oltre alle applicazioni come materiali resistenti alle alte temperature (materiali per l'industria energetica, automobilistica, aerospaziale, etc.), altri settori dell'ingegneria sono adatti allo sfruttamento della tecnologia PDC, compresi il settore

hard materials, l'ingegneria chimica, l'ingegneria elettrica e la micro/nanoelettronica, a dimostrazione che la scienza e lo sviluppo tecnologico di PDC sono altamente interdisciplinari grazie all'elevata flessibilità di questo processo. [13]

2.1.1 Il polimero preceramico

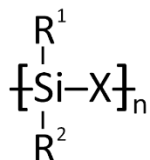


Figura 2.1 Formula generale semplificata per un polimero preceramico a base di Si. [11]

La struttura principale è costituita da atomi di Si legati ad un gruppo X generico, che è il parametro più importante per modificare il composto preceramico e che determina la classe del polimero finale. Per quanto concerne questo lavoro di tesi si considerano i polisilossani, dove il gruppo X è l'O.

I gruppi R₁ e R₂, invece, possono essere modificati per modulare la stabilità termica e chimica, così come la solubilità del polimero, le proprietà elettroniche, ottiche e reologiche. Questi gruppi funzionali laterali sono generalmente contenenti C, H, gruppi aromatici, gruppi alifatici. Solubilità, stabilità termica e viscosità in funzione della temperatura sono caratteristiche importanti per la lavorazione dei polimeri. Inoltre, per ottenere la formatura del polimero attraverso reazioni di reticolazione (prima della fase di pirolisi), sono necessari gruppi funzionali adatti.

Combinando diversi gruppi X, R₁ e R₂ sono realizzabili una vasta gamma di possibili composizioni polimeriche. Di conseguenza i ceramici che ne derivano avranno proprietà fisiche e chimiche macroscopiche variate e regolate enormemente dalla struttura del precursore molecolare.

Nella Figura 2.2 è riportata la rappresentazione grafica dei polimeri preceramici a base di Si, anche se non tutte queste classi sono diffuse o prodotte industrialmente. Ciò è dovuto principalmente al fatto che, oltre alle proprietà e prestazioni dei ceramici finali, vi sono anche altri fattori che influenzano la scelta di un polimero preceramico. Il parametro più importante da considerare, soprattutto dal punto di vista industriale, è il costo dei precursori, ma anche il trattamento specifico che ogni precursore richiede è rilevante ed è influenzato dalla sua durata chimica, dalla stabilità termica, dalla tossicità e dalla reattività nei confronti dell'atmosfera utilizzata o di altre sostanze.

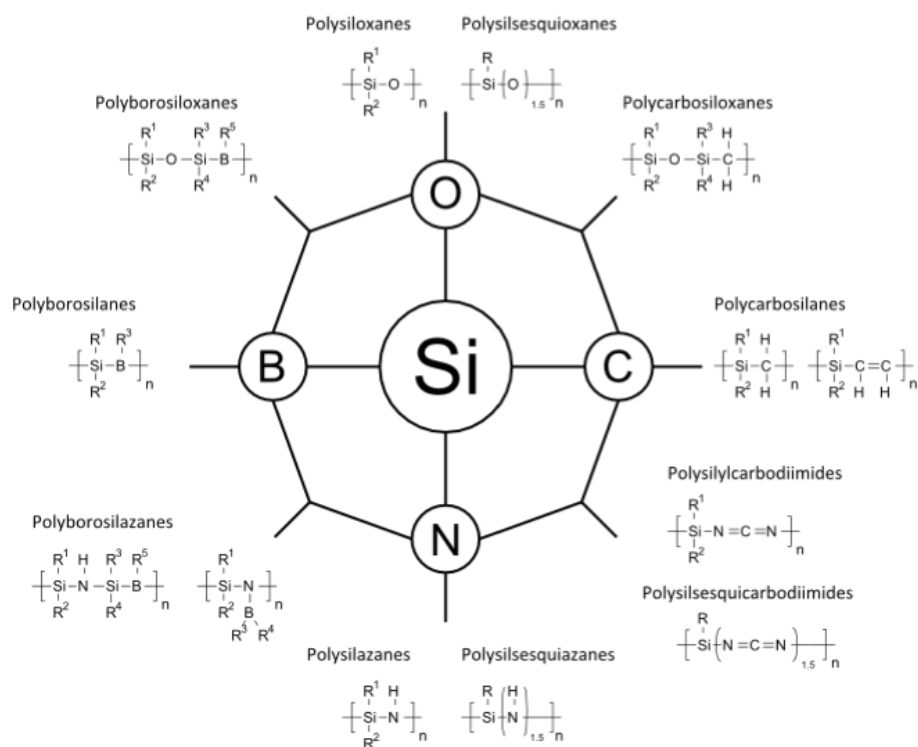


Figura 2.2 Principali classi di polimeri preceramici Si-based nel sistema Si-O-C-N-B. [11]

Tra tutte le classi di polimeri preceramici la più studiata è la classe dei polisilossani, poiché essi sono poco costosi, non tossici e aventi elevata stabilità termochimica. Possono presentarsi come liquidi o solidi: se solidi, possono essere sciolti in diversi solventi organici o possono essere fusi a basse temperature (< 150 °C). [11-13]

2.1.1.1 Polisilossani

I polisilossani rappresentano sicuramente la classe più importante e diffusa di polimeri preceramici per una serie di caratteristiche vantaggiose: il basso costo, la facile ed economica sintesi, la stabilità termochimica, che rendono questa classe di precursori molto versatili, maneggevoli e lavorabili senza particolari precauzioni. Sono venduti e denominati come siliconi e sono inodore, incolore, resistenti all'acqua, stabili alle alte temperature e isolanti elettricamente. Milioni di prodotti moderni si affidano in qualche modo ai siliconi per prestazioni e affidabilità e vengono utilizzati anche in diverse industrie (lubrificanti, adesivi, sigillanti, guarnizioni, liquidi refrigeranti etc.). Inoltre, grazie alla loro estremamente bassa reattività e atossicità, hanno applicazioni biomediche, come nelle protesi mammarie, oppure

possono essere utilizzati nel settore dei prodotti per la cura della persona o come additivi alimentari.

Oltre a quanto elencato, altre interessanti proprietà tecnologiche sono la bassa tensione superficiale, la bassa temperatura di transizione vetrosa, la bassa idrofobicità, le elevate temperature di fusione e di ebollizione (relativamente ai polimeri) e la possibilità di presentarsi in forma liquida anche con alti pesi molecolari. Questa grande varietà di caratteristiche e la versatilità nelle applicazioni porta a considerare che il continuo sviluppo di questa famiglia di precursori possa portare a un'ulteriore crescita del mercato dei polisilossani, nonché la scoperta di ulteriori nuove applicazioni come affermano recenti ricerche e pubblicazioni.

In un'atmosfera non ossidante, la pirolisi di polisilossani forma un residuo amorfo di ossicarburo di silicio, costituito da legami Si-O e Si-C, impossibile da ottenere con tecniche di lavorazione più tradizionali. La presenza di entrambi i legami covalenti è la base per tutte le proprietà distintive dei PDCs, come la maggiore stabilità termica e al creep, all'ossidazione e la resistenza alla corrosione. Essi sono neri in aspetto, a causa del residuo "libero" di C presente all'interno del materiale. Invece, se la pirolisi è condotta in atmosfera ossidante, cioè in aria, il C sarà ossidato a CO₂; il residuo derivante sarà di colore tipicamente bianco, diversamente dal caso precedente. [13]

Il polimero preceramico polisilossano protagonista in questo lavoro di Tesi è il seguente:

- **Silres[®] MK**, prodotto dalla *Wacker-Chemie GmbH* a Monaco, in Germania. Si tratta di un metil-polisilsesquiossano in forma di polvere ad alto grado di reticolazione. Dal foglio tecnico fornito si apprende che la T_g va da 35 °C a 55 °C e la densità di bulk vale 0.5 g/cm³. Presenta ottima resistenza termica fino ai 300 °C unitamente ad un'alta reattività, qualità che lo rende adatto a giuntare laminati o a produrre pre-impregnati di eccellente stabilità. Possiede il più alto tenore in SiO₂ tra tutte le resine siliconiche *Wacker* ed ha anche un'alta resa ceramica, che si attesta sull'84 % in peso. Le altre proprietà del silicone MK sono la forza di legame, la ridotta evoluzione in fumi durante la pirolisi e la solubilità in solventi aromatici, chetoni, esteri, paraffine e idrocarburi clorurati che lo rendono molto adatto alla miscelazione con *fillers* di vario genere. Sopra i 350 °C questo silicone va incontro ad una degradazione ossidativa che porta alla formazione di SiO₂, CO₂ e H₂O senza formazione di ceneri. [14]

2.2 Aggiunta di *fillers* reattivi ai polimeri preceramici

La conversione da polimero a ceramico è una fase cruciale di tutta la lavorazione dei polimeri preceramici, effettuata molto spesso sopra ai 400 °C in atmosfera selezionata (inerte o reattiva, ossidante o non ossidante).

Un inconveniente caratteristico della tecnologia PDC è lo scarso controllo di ritiro e integrità strutturale dei prodotti della trasformazione. Essa implica l'eliminazione delle frazioni organiche tipiche di un polimero (per esempio gruppi metilici o fenilici attaccati agli atomi di Si), con significativo rilascio di gas (in forma di metano, benzene ed idrogeno) e conseguente ritiro geometrico (la densità va da ~0,8-1,2 g/cm³, valori tipici per un polimero, a ~2,2 g/cm³, un valore standard per la ceramica amorfa a base di silicio) [11]. Il rilascio di gas porta non solo alla formazione di indesiderata/incontrollata porosità, ma provoca anche una fessurazione consistente di pezzi monolitici.^{23,24} Invece, pezzi di piccole dimensioni, tipicamente inferiori a poche centinaia di micrometri (ad esempio, fibre, rivestimenti o componenti altamente porosi, schiume a celle aperte), rappresentano una notevole eccezione, a causa del breve percorso di diffusione per i gas generati.²⁵

Questi difetti derivano dal fatto che, durante la pirolisi, tutte le tensioni legate al ritiro, al rilascio dei prodotti gassosi e ai riarrangiamenti strutturali non possono essere alleggeriti dal flusso viscoso o da altri meccanismi. Parte della porosità può essere solamente eliminata a temperature più elevate (porosità "transitoria").

Come diretta conseguenza, negli ultimi anni si è cercato con grande sforzo di sviluppare metodi per eliminare, o almeno limitare, il ritiro del materiale e la generazione di crepe. [13] Inizialmente, come una soluzione è stata proposta la pressatura a caldo di materiali pre-pirolizzati²⁶ e di recente, la tecnica *spark plasma sintering* (SPS) è stata utilizzata con successo per produrre componenti nanostrutturati densi.^{27,28}

Sebbene abbia avuto successo, lo stampaggio a caldo deve essere impiegato su polveri di PDC che siano almeno già parzialmente pirolizzate, in quanto la generazione di gas di decomposizione durante la pressatura creerebbe problemi per l'apparecchiatura.

Il lavoro pionieristico di Greil^{22, 24, 29, 30} ha fornito una soluzione fondamentale per l'ottenimento di monoliti, quasi densi (porosità in genere inferiore al 15% in volume), senza cricche, con un singolo processo di ceramizzazione, sulla base di una più o meno marcata modifica chimica del processo PDC. Egli ha dimostrato, in particolare, l'impatto di due tipi di additivi solidi, o cariche, quelli passivi o inerti, e quelli attivi. [10]

Tali *fillers* possono essere di varia natura (polimerica, metallica, ceramica), forma (particelle equiassiche, grani allungati, *whiskers*, piastrine, nanotubi, fibre tritate/lunghe/nanometriche) e dimensione (da nanoparticelle a fibre di diversi centimetri).

Il contenuto di *fillers* introdotti è un'altra variabile: essi possono essere aggiunti in piccole quantità o possono anche costituire la maggioranza del volume (in questo caso il precursore polimerico agisce come legante) permettendo di ottenere alte densità. In ogni caso, l'introduzione di cariche modifica le proprietà finali del componente ceramico, che diventa, in pratica, un materiale composito costituito da una fase derivata dalla pirolisi del polimero preceramico ed una o più fasi secondarie collegate all'incorporazione delle cariche stesse. [13]

2.2.1 *Fillers passivi*

Fillers passivi o inerti sono polveri ceramiche che non reagiscono con il residuo ceramico proveniente dal polimero preceramico, con i gas di decomposizione o con l'atmosfera. Tali riempitivi, come si può notare nella Figura 2.3, diluiscono semplicemente il polimero preceramico, andando quindi a diminuire la quantità di gas generato e il ritiro volumetrico associato, riducendo la probabilità di formare cricche macroscopiche durante la lavorazione. Il ceramico finale ha una chimica modificata, nel senso che la matrice polimerica che ne deriva è accompagnata da fasi secondarie. [10] Tipici esempi di cariche passive sono polveri di SiC o Si₃N₄, ma sono stati utilizzate anche polveri di Al₂O₃, B₄C e BN.

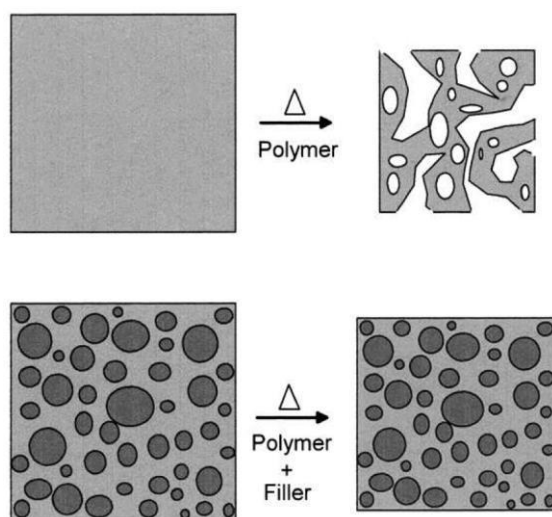


Figura 2.3 Riduzione del ritiro di un componente bulk prodotto tramite tecnica PDCs con l'aggiunta di un filler passivo. [13]

Infine si può affermare che l'introduzione di *fillers* passivi può anche rappresentare un modo per abbassare il costo globale del prodotto ceramico finale.

2.2.2 *Fillers* attivi

Il Prof. Peter Greil e al. denominarono "attivi" riempitivi specifici, soprattutto (ma non solo) metalli e composti intermetallici, poiché reagiscono, durante la pirolisi, con i gas di decomposizione generati durante il riscaldamento, con l'atmosfera o (meno frequentemente) con il residuo ceramico dal polimero preceramico. Le cariche sono normalmente abbastanza grossolane, al massimo della dimensione dei micron, per motivi di gestione e sicurezza, come particelle metalliche molto piccole possono esibire piroforicità. Prodotti tipici delle reazioni chimiche sono carburi, nitruri o siliciuri, con un impatto significativo sul ritiro generale. Infatti, la trasformazione metallo-ceramico avviene generalmente con un'espansione grande di volume, a causa di una forte diminuzione di densità, che compensa la contrazione associata alla conversione di polimeri in ceramico. [10] La Figura 2.4 offre un esempio dell'azione dei *fillers* attivi.

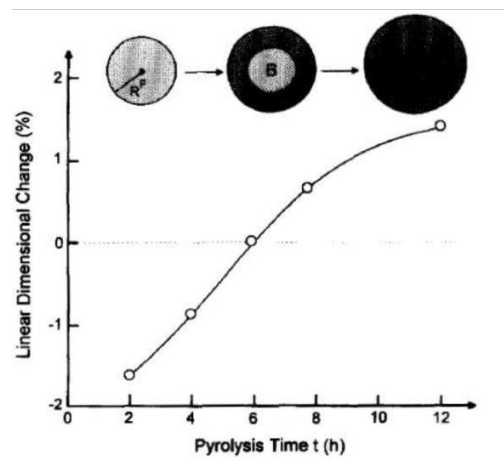


Figura 2.4 Variazione lineare delle dimensioni di una miscela polisilossano/40 vol% boro pirolizzata a 1480 °C in N₂, in funzione del tempo di reazione del filler. [13]

Specialmente quando si lavora con cariche attive, la scelta dei polimeri e la combinazione polimero/riempitivo non può essere arbitraria, ma deve basarsi su criteri termodinamici di stabilità, caratteristiche di espansione dei *fillers* e studio delle reazioni cinetiche (es. la formazione e l'eliminazione, in funzione della temperatura, della porosità aperta transitoria che governa il trasporto del materiale e il processo di reazione delle particelle di carica).

Sebbene l'uso della pirolisi controllata di polimeri preceramici con *fillers* attivi abbia dimostrato di essere estremamente efficace nel ridurre la quantità totale di porosità nei

ceramici finali, con conseguenti migliorate proprietà meccaniche, va detto che questa tecnica richiede un controllo estremamente preciso di tutte le condizioni di pirolisi, così come delle caratteristiche delle materie prime. Modelli teorici sono stati creati per una scelta a priori delle condizioni di lavorazione e delle caratteristiche dei riempitivi, ma piccole variazioni dell'ambiente di trattamento delle particelle, della distribuzione delle particelle e delle proprietà fisiche delle stesse possono portare a significative variazioni nella cinetica di reazione.

Per questi motivi, una procedura sperimentale per tentativi è ancora generalmente necessaria per ottimizzare le proprietà finali dei materiali prodotti secondo processo PDC. [13]

2.3 Fasi del processo PDC

Le fasi della tecnologia *polymer-derived ceramics*, che portano alla formazione del ceramico finale sono sostanzialmente quattro: formatura del polimero preceramico, reticolazione, pirolisi ed eventuale cristallizzazione.

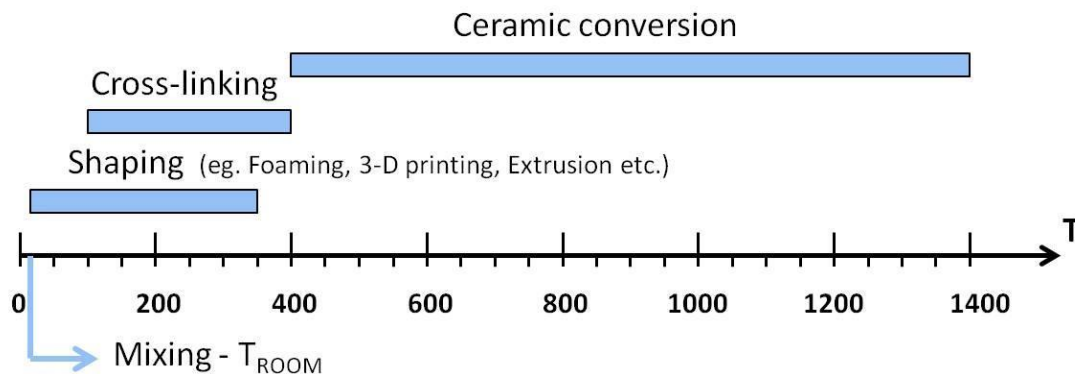


Figura 2.5 Fasi del processo PDC che portano alla formazione del ceramico finale e temperature standard operative. [11]

Nei paragrafi successivi vengono descritti singolarmente gli *step* per realizzare il ceramico, sia per quanto riguarda il procedimento dal punto di vista tecnologico, sia per l'evoluzione che il composto subisce nel passaggio da una fase all'altra. È importante evidenziare fin da subito ciò che verrà poi ripreso nel §2.4: la fase di formatura è preceduta, in genere, dall'aggiunta di *fillers* di varia natura (§2.2) al polimero preceramico e di conseguenza va preventivata una fase di miscelazione e omogeneizzazione del composto: questa parte del processo vedremo che risulta essere molto importante, in quanto è essenziale effettuare un buon lavoro di *mixing* al fine di ottenere una corretta miscela di partenza.

2.3.1 Formatura

Come accennato anche nel §2.1 la natura polimerica dei costituenti preceramici, porta ad una serie di vantaggi soprattutto in questa prima fase del processo produttivo. Infatti i polimeri possono essere lavorati e formati con numerose tecniche semplici ed economiche. Nel dettaglio vediamo che le tecniche di formatura di materie plastiche utilizzabili sono la pressatura a caldo, l'estrusione, lo stampaggio ad iniezione, il rivestimento di substrati a spruzzo, il rivestimento per immersione, lo *spin coating*, la *chemical vapour deposition* (CVD). L'unione del processo PDC con tecnologie di formatura speciali dà la possibilità di realizzare componenti unici, generalmente non facili, se non impossibili, da ottenere con tecnologia delle polveri: alcuni esempi rappresentativi includono la produzione di fibre, l'infiltrazione di *scaffolds* preformati per compositi a matrice ceramica (CMC), adesione/unione di componenti ceramici, produzione di micro-componenti mediante polimerizzazione selettiva di substrati con tecniche litografiche e realizzazione di schiume cellulari o *scaffolds* altamente porosi mediante schiumatura diretta, *Robocasting*, etc.

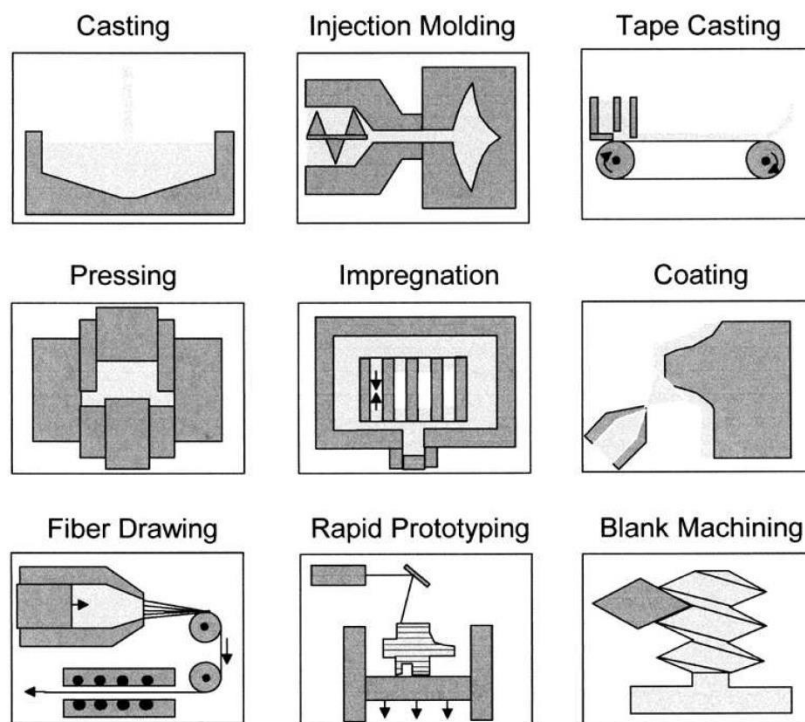


Figura 2.6 Tecnologie di formatura per PDCs. [13]

Partire da un composto polimerico permette una facile fabbricazione di compatti verdi senza necessità di leganti addizionali, compatti che presentano un'adeguata resistenza meccanica per ulteriori manipolazioni e, se necessario, lavorazioni dopo la reticolazione. La possibilità

di lavorazione prima della ceramizzazione è un notevole vantaggio rispetto alla tecnologia delle polveri, in quanto permette un controllo preciso della forma ed evita i problemi connessi all'usura e fragilità dei materiali ceramici.

Come osservazione finale, va sottolineato che questo approccio ha importanti vantaggi tecnologici, oltre l'uso di precursori molecolari, rispetto ad esempio al processo *sol-gel*: i polimeri preceramici non hanno alcun problema di essiccazione che ostacoli la possibilità di fabbricare componenti *bulk*, non necessitano di tempi di lavorazione lunghi per gelificare (ed essiccare), non richiedono solventi infiammabili, possono essere trattati allo stato fuso, le loro soluzioni sono stabili nel tempo e, almeno per gli economici polisilossani disponibili in commercio, non richiedono alcuna procedura speciale per la loro manipolazione.

2.3.2 Reticolazione

Un requisito specifico per la trasformazione di componenti che utilizzano polimeri preceramici è che, dopo la formatura, la parte polimerica termoidurente deve essere reticolata per conservare la forma durante la ceramizzazione. Tipicamente si utilizza un liquido reticolabile, o un solito fusibile e curabile, o ancora un solido infusibile ma solubile: infatti dopo la formatura il componente deve essere in grado di mantenere la geometria impressa durante la ceramizzazione. La presenza di gruppi funzionali come Si-H o Si-OH permette la formazione di un termoidurente grazie ad un meccanismo di condensazione od addizione, che avviene spontaneamente a temperature inferiori ai 200 °C. Per abbassare tale limite è possibile usare dei catalizzatori, che hanno il vantaggio aggiuntivo di evitare l'evaporazione degli oligomeri con formazione di bolle ed aumentare così la resa ceramica. Per contro i catalizzatori spesso favoriscono l'inizio della reticolazione già durante la fase di formatura, influenzando così il comportamento reologico del polimero. La reticolazione è importante anche perché aumenta il rendimento ceramico formando una struttura più stabile, che impedisce l'evaporazione di oligomeri durante il trattamento termico. Ciò a sua volta implica un rilascio minimo di gas e quindi una formazione minore di bolle ed eventualmente difetti nel materiale.

La metodologia più comune per ottenere l'indurimento della fase polimerica è la cura termica a temperature inferiori di 200 °C, ma in casi specifici ci sono modi alternativi per far reticolare il materiale e, come il trattamento ossidativo, radiazioni UV (se sono presenti i gruppi fotosensibili corretti), trattamento in una soluzione alcalina, uso di sostanze reattive,

in forma di gas o plasma. È possibile applicare anche la reticolazione laser, in particolare se viene richiesta una complessità morfologica di grado elevato.

Il rilascio di sottoprodotti gassosi, può avvenire durante la fase di cura, a seconda del meccanismo di reticolazione e dei *fillers* attivi presenti in miscela. La conseguenza di questo rilascio di gas è la generazione di bolle che possono rimanere intrappolate all'interno del mezzo polimerico: questo fenomeno è sfruttato per la produzione di corpi porosi da processi auto-espandenti (es. schiume cellulari), o può essere dannoso se è desiderato un ceramico denso privo di pori.

Va osservato che il grado di reticolazione influenza il comportamento reologico di un polimero preceramico, quindi deve essere controllato attentamente soprattutto quando si utilizzano tecnologie di formatura mutuata dai materiali plastici. Inoltre, è da notare che, quando un polimero preceramico è riempito con una maggiore quantità di *fillers*, la fase di reticolazione potrebbe non essere necessaria poiché gli additivi solidi possono offrire sostegno sufficiente alla matrice polimerica per mantenere la forma in seguito al riscaldamento. Infatti, l'incorporazione di riempitivi solidi influisce fortemente sul comportamento reologico dei polimeri preceramici e dei polimeri in generale. La fase di reticolazione infine è di fondamentale importanza per l'ottenimento di elevate rese ceramiche su pirolisi: efficaci reazioni di *cross-linking* comportano composti polimerici altamente ramificati/a peso molecolare superiore e quindi ad un minor contenuto di oligomeri e catene a basso peso molecolare che potrebbero volatilizzare a temperature più elevate.

2.3.3 Conversione da polimero a ceramico

Questa fase è probabilmente la più importante dell'intero processo di trasformazione dei polimeri preceramici ed è il risultato della decomposizione termica che avviene al di sopra di circa 400 °C. Ovvero, quando il polimero preceramico viene riscaldato a temperature sempre più elevate, il polimero inizia a decomporsi e vengono rilasciati gruppi organici. Ciò che resta è un residuo totalmente inorganico e non volatile. Il meccanismo che sta alla base della pirolisi è abbastanza complesso e comprende una serie di eventi che coinvolgono un riarrangiamento strutturale e delle reazioni radicaliche, che portano alla scissione dei legami chimici (ad esempio Si-H, Si-C, C-H), al distacco di alcuni gruppi funzionali organici (come CH₄, C₆H₆, CH₃NH₂) e alla formazione di un *network* inorganico. Il processo specifico dipende dalla composizione chimica del polimero, dall'atmosfera in cui avviene il

trattamento, se vi è o meno la presenza di cariche, dalle condizioni di riscaldamento. L'intero processo può essere semplificato in una sequenza di fenomeni, ognuno dei quali ha luogo in un *range* di temperature ben definito. Ad esempio, nel caso delle resine polisilossaniche, è stato osservato che tra i 600 °C e gli 800 °C il metano è la specie più facilmente rilasciata, mentre nel *range* tra i 600 °C e i 1100 °C è l'idrogeno. Inoltre a temperature superiori a 400 °C si forma una rete di canali porosi aperti, che, dopo ulteriore riscaldamento a 800÷1000 °C, può diminuire (porosità transitoria).

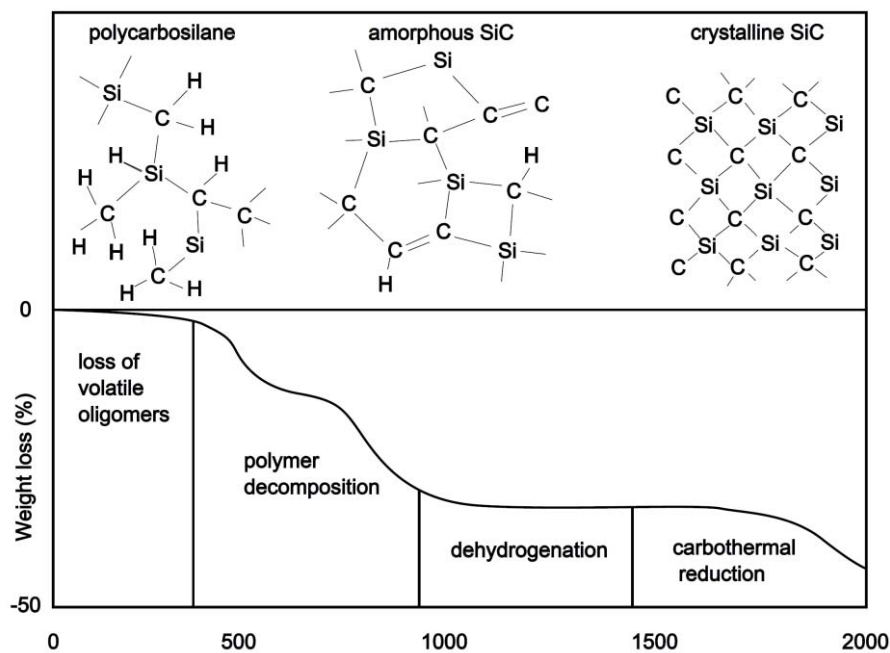


Figura 2.7 Tipiche fasi di trasformazione strutturale e analisi TG durante la decomposizione termica di un polycarbosilano in atmosfera inerte (Ar).¹²

Nella Figura 2.7 soprastante viene rappresentato un esempio dell'andamento dell'analisi termo-gravimetrica (TG). Con quest'ultima è possibile svolgere l'analisi quantitativa e lo studio dettagliato del comportamento del polimero nel corso del processo di decomposizione. Nella stessa Figura si può anche osservare la suddivisione nelle diverse fasi riconoscibili durante l'intero processo, secondo una schematizzazione di Greil.¹²

La resa ceramica o *ceramic yield*, introdotta al §2.3.2, è un parametro basilare da considerare nell'ambito della conversione dei polimeri preceramici. Essa viene definita come il rapporto tra la massa iniziale di polimero e la massa del residuo finale, dopo la pirolisi. Il processo di conversione da materiale organico a inorganico può considerarsi terminato tra gli 800 °C e 1000 °C ed è normalmente associato a una perdita in peso variabile tra il 10 % e il 30 %, quindi tipiche rese ceramiche si aggirano tra il 70 % e il 90 %. Naturalmente la natura del

precursore polimerico e la sua chimica sono essenziali nel determinare la resa ceramica finale: polimeri a basso peso molecolare o presenza di oligomeri possono ridurla drasticamente, a causa di fenomeni di volatilizzazione e reazioni di depolimerizzazione. Per questo motivo, come affermato precedentemente, la reticolazione rappresenta uno *step* imprescindibile prima di condurre la pirolisi. Anche la presenza di gruppi laterali ha una certa influenza nel determinare le possibilità di *cross-linking* e quindi la resa ceramica finale. Durante la decomposizione termica si verifica il rilascio di sottoprodotti gassosi: il fenomeno è inevitabilmente accompagnato dalla formazione di cricche e porosità all'interno del materiale, oltre che da una contrazione volumetrica più o meno pronunciata. Si osserva altresì un incremento della densità di un fattore 2 o 3, passando dalla fase polimerica ($\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$) alla fase ceramica ($\rho \sim 2.2 \div 2.6 \text{ g/cm}^3$ per SiO_2 , $3 \div 3.2$ per SiC e Si_3N_4).

Al termine della conversione i ceramici ottenuti mostrano una struttura amorfa, tipica dei PDCs e costituita da un miscuglio di legami covalenti (soprattutto Si-C, Si-O, Si-N e C-C). Salendo con la temperatura (1000-1800°C) si verificano ulteriori riarrangiamenti, che generano una separazione di fase e la cristallizzazione di fasi diverse. Anche questo fenomeno dipende dalla natura dei precursori di partenza causando a volte la formazione di nanocristalli e di zone ricche di C soggette a grafitizzazione. Nel caso di elevate temperature o lunghi tempi di mantenimento si può raggiungere un equilibrio tra le fasi cristalline. Solitamente la devetrificazione è indesiderata, poiché è spesso accompagnata da una degradazione delle proprietà dei PDCs.

Infine altro aspetto fondamentale nel corso della conversione da polimero a ceramico è il tipo di atmosfera scelta, in particolare la composizione dipende chiaramente dal sistema utilizzato. In atmosfera inerte, per esempio, polycarbosilano conferiscono una struttura amorfa SiC, polisilossani e polisilsesquiossani una struttura amorfa e SiCO. In generale, un'atmosfera ossidante porta alla formazione di una matrice di silice amorfa completamente privata del carbonio, il quale reagisce in reazioni di ossidazione. [13, 15]

2.4 PDS – evoluzione degli studi

Per ottenere silicati da polimeri preceramici, nel ruolo di *fillers* reattivi è possibile utilizzare ossidi, con l'influenza derivante della velocità di riscaldamento, della temperatura e della loro dimensione.

Ad esempio polveri di Al_2O_3 incorporate per avere ceramici ossidi trattati in aria, forniscono effetti diversi a seconda delle dimensioni delle particelle. Se di dimensione micro, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ incorporata in un polisilossano rimane non reagita fino a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e poi inizia a trasformarsi in mullite fino a $1500\text{ }^\circ\text{C}$; se, invece, le polveri sono di dimensione nano, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reagisce con la matrice di silice derivata dal silossano già da $1250\text{ }^\circ\text{C}$, portando ad una singola fase ceramica a $1350\text{ }^\circ\text{C}$.

Negli studi effettuati da Colombo, Bernardo e colleghi nel 2012 [16], venne discusso approfonditamente come *fillers* di dimensioni nanometriche portassero ad ottenere risultati ottimi nella realizzazione di ceramici avanzati a partire da polimeri preceramici. I risultati ottenuti mostrarono elevato grado di cristallizzazione dei silicati cercati in partenza. Modifiche a scala nanometrica del polimero preceramico consentono la fabbricazione di una vasta gamma di ceramici avanzati utilizzabili in numerose applicazioni tecniche e specializzate.

La Tabella 2.1 riassume i vari tipi di ceramici silicatici e ossinitruri che sono stati prodotti nell'*Università degli Studi di Padova* fino al 2014, a partire da polimeri preceramici contenenti cariche attive di dimensioni nano. La produzione di ceramici silicatici implica generalmente formatura, essiccazione e trattamento termico in aria, cioè con un metodo relativamente semplice che sfrutta la silice amorfa proveniente dal polimero preceramico.

Tabella 2.1 Riassunto dei ceramici silicatici e ossinitruri, da polimeri preceramici e cariche attive di dimensioni nano, preparati presso l'Università degli studi di Padova fino al 2014. [10]

Ceramic phase	Polymer	Nano-sized filler	Secondary components	Remarks
Mullite (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	MK	γ-Al ₂ O ₃ (15 nm, E)	–	Monoliths grain size <300 nm
	MK + H62C			Denser samples
	H62C		Borax	Acicular mullite crystals
ZTM (Zirconia Toughened Mullite)	MK	γ-Al ₂ O ₃ (15 nm, E)	ZrO ₂ (13 nm, E) TiO ₂ (13 nm, E)	Reinforced monoliths (K _C ~ 6.5 MPa·m ^{0.5})
Wollastonite (CaO·SiO ₂)	MK	–	Ca-acetate	Monoliths and foams
	MK + H62C	CaO (<170 nm, D) CaCO ₃ (90 nm, P)	– n-HAp, m-HAp	
Yttrium mono-silicate (Y ₂ O ₃ ·SiO ₂) Yttrium di-silicate (Y ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	MK	Y ₂ O ₃ (30–50 nm, I)	Eu ₂ O ₃ (45-60 nm, C)	Phosphor powders
		–	–	Environmental barrier coatings
Zircon (ZrO ₂ ·SiO ₂)	MK, H62C	ZrO ₂ (13 nm, E)	TiO ₂ (13 nm, E) Zircon seeds	Monoliths, environmental barrier coatings
Forsterite (2MgO·SiO ₂)	MK, H62C	MgO (30 nm, I)	TiO ₂ (13 nm, E) m-TiO ₂	Monoliths for dielectric components
Willemite (2ZnO·SiO ₂)	MK	ZnO (30–50 nm, I)	Mn-acetate	Phosphor powders
Cordierite (2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂)	MK, H62C	γ-Al ₂ O ₃ (15 nm, E) MgO (30 nm, I)	–	Monoliths and foams
Gehlenite (2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	MK	γ-Al ₂ O ₃ (15 nm, E) CaCO ₃ (90 nm, P)	Eu ₂ O ₃ (45-60 nm, C) CeO ₂ (20 nm, M)	Phosphors for treatment in air or in N ₂ ; Ce-doping effective in N ₂
Akermanite (2CaO·MgO·2SiO ₂)	MK, H62C	CaCO ₃ (90 nm, P) MgO (30 nm, I)	m-HAp Borax	Monoliths and foams
Hardystonite (2CaO·ZnO·2SiO ₂)	MK	γ-Al ₂ O ₃ (15 nm, E) ZnO (30–50 nm, I)	Eu ₂ O ₃ (45-60 nm, C)	Phosphor powders
β'-SiAlON	MK, H44	γ-Al ₂ O ₃ (15 nm, E)	Si ₃ N ₄ , AlN, SiC	Monoliths, foams, ceramic joints
	PSZ20, NN120-20		Si ₃ N ₄ (20 nm, G) Eu ₂ O ₃ (45-60 nm, C)	Monoliths, phosphor powders
Ca-α'-SiAlON	PSZ20	γ-Al ₂ O ₃ (15 nm, E) CaCO ₃ (90 nm, P)	Eu ₂ O ₃ (45-60 nm, C)	Phosphor powders
Y-Si-O-Ns	MK	Y ₂ O ₃ (30–50 nm, I)	Eu ₂ O ₃ (45-60 nm, C) CeO ₂ (20 nm, M)	Phosphor powders

Sempre Colombo e al.^[16] nello sviluppo dello studio relativo alla dimensione dei *fillers* utilizzati nel processo PDS, arrivarono ad affermare come non sia questione di particelle micrometriche o nanometriche, quanto piuttosto una questione di *mixing* delle materie prime per realizzare le miscele. Mescolando accuratamente il silicone con carica anche micrometrica è possibile ottenere comunque il silicato di calcio desiderato. [16]

La ricerca effettuata successivamente nel campo dei biomateriali da Bernardo e al.^[17] si concentra principalmente sul ceramico silicatico già citato nel §1.5, l'akermanite. Gli studi hanno portato a nuovi risultati per quanto riguarda il processo di realizzazione di silicati da

polimeri preceramici, in particolare attraverso nuovi progressi rispetto alle dimensioni e alle tipologie dei *fillers* presenti e nella lavorazione delle miscele.

Con il processo PDS è stata ottenuta akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) con successo, in particolare effettuando il trattamento termico delle resine siliconiche dopo aver incorporato nella miscela precursori MgO e CaO, in particelle di dimensioni micro - e nano - metriche, che agiscono come riempitivi reattivi. Con particelle di dimensione micro non si ottenne il raggiungimento della fase akermanite. O meglio, si verificò l'ottenimento di akermanite, ma non come fase pura, bensì con la presenza di molte impurezze, in particolare a 1100 °C sono evidenti molti inquinamenti, a 900 °C ancora di più. Tali inquinamenti sono wollastonite (silicato di calcio) e magnesio, il quale, non miscelandosi con il resto delle materie prime, restava presente come fase cristallina a sé stante. Questa situazione necessita di una particolare attenzione per applicazioni relative ai biomateriali, in quanto il magnesio all'interno del corpo umano può idratarsi formando idrossido di magnesio e quindi andare ad alzare il pH e creare tensionamenti al tessuto circostante dovuti all'espansione.

L'ottenimento di fase quasi totalmente pura è stato favorito con l'uso di particelle di dimensioni nanometriche, ma non solo. La svolta è stata l'aggiunta di un additivo secondario: il borato di sodio, il quale durante il trattamento termico da fase liquida. Il borato di sodio, come si può notare in Figura 2.8 ha favorito la cristallizzazione del silicato desiderato così come per le particelle di dimensione nano (anche se non in maniera così marcata).

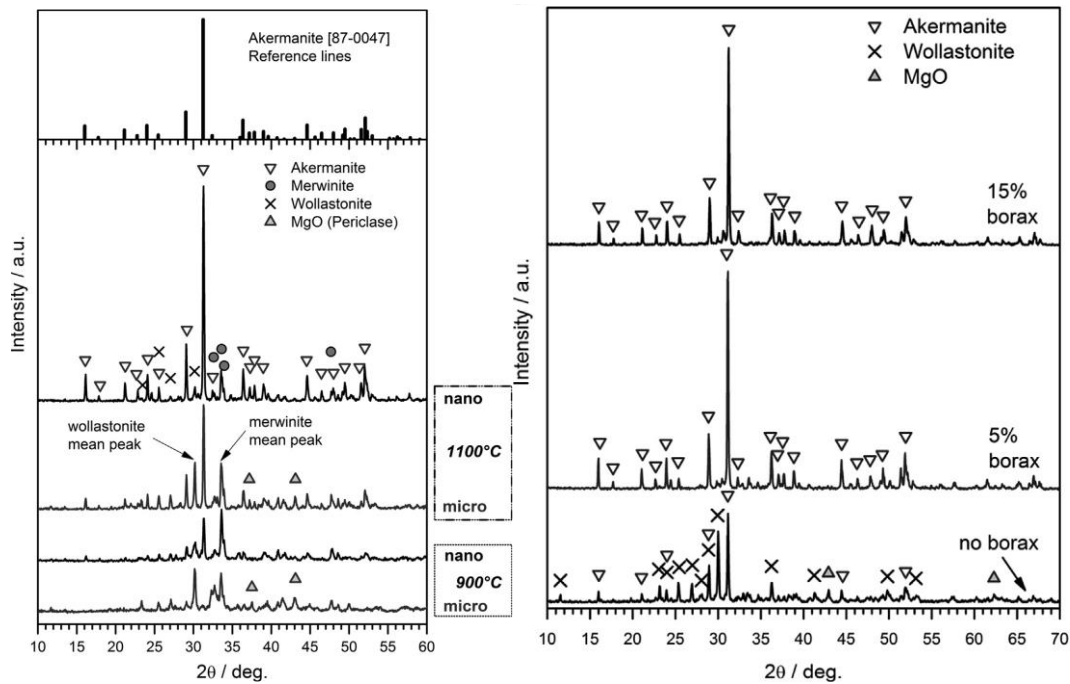


Figura 2.8 (a) spettro XRD che evidenzia l'influenza delle dimensioni delle particelle nel processo PDS (miscela silicone/fillers) finalizzata alla sintesi di akermanite. (b) spettro XRD che evidenzia l'effetto dell'aggiunta di borace nell'ottenimento della fase akermanite. [17]

Ecco che il *fillers* reattivo viene dimostrato essere, ancora una volta, non solo fornitore di ossidi, ma anche di fase liquida, che poi sarà fase vetrosa, permettendo di ottenere ciò che è paragonabile ad una vetroceramica. A differenza del normale processo per ottenere vetroceramiche evidente in Figura 2.9, dove il vetro solidificato senza cristallizzazione viene reso meno instabile termodinamicamente portandolo alle temperature in cui le velocità di nucleazione e accrescimento sono massimizzate, questo è un processo di sintesi diretta del materiale vetroceramico, che dunque non è definibile come vetroceramico vero e proprio, ma che ha caratteristiche paragonabili dal punto di vista strutturale.

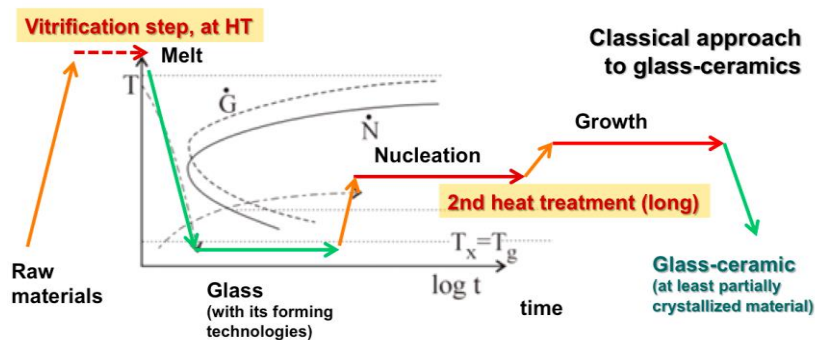


Figura 2.9 approccio classico per ottenere vetro-ceramiche. [18]

Non solo, considerando sali di boro idrati, ovvero che presentano dei gruppi –OH che interagendo condensano rilasciando acqua sotto forma di vapore durante il trattamento, è possibile ottenere schiume.

La presenza di borato di sodio in forma anidra ha permesso quindi la realizzazione del silicato di akermanite, mentre il borato di sodio idrato ha promosso l'ottenimento di una schiuma consistente e omogenea di miscele polimero-*fillers*, garantendo alle schiume di akermanite una buona resistenza alla compressione.

Si possono dunque riassumere quelli che sono stati i principali risultati di questo studio, che hanno permesso di compiere un passo in avanti in particolare sulla modalità di realizzazione di silicati ottenuti da processo PDS.

Prima di tutto proprio il fatto che si può facilmente ottenere akermanite attraverso la pirolisi di miscele realizzate con silicone e *fillers* CaO e MgO precursori. Andando più nel dettaglio si è confermato come la purezza della fase cristallina venga ottimizzata quando si aggiungono riempitivi di dimensioni nanometriche.

Si è passati poi all'aggiunta di borace, che ha un doppio effetto, cioè da contributo sia per lo sviluppo di una morfologia cellulare omogenea sia all'evoluzione di fase; tali miscele permettono di ottenere dei vetroceramici che presentano akermanite come la fase principale. Confrontando i due grafici XRD della Figura 2.8, è possibile notare come le dimensioni nanometriche delle particelle non forniscano una fase perfettamente pura, la presenza di borace come reagente secondario nella miscela invece sì. Ecco che questo permette di affermare che non è necessario lavorare con polveri di dimensioni nanometriche per ottenere la fase desiderata, ma è possibile raggiungere l'obiettivo anche con particelle micrometriche, che sicuramente sono caratterizzate da un costo di lavorazione della materia prima molto più basso, purché vi sia la presenza dei giusti reagenti nella miscela di partenza.

Infine, questo studio ha permesso un rilevante sviluppo per quanto riguarda il campo biomateriali. Le schiume realizzate reggono bene il confronto con bioceramici di akermanite precedentemente riportati in letteratura; gli ossidi associati a borace aggiunto (B_2O_3 e Na_2O) non hanno fama di degradare la biocompatibilità, essendo presente in biomateriali consolidati, come ad esempio biovetri. [17]

Anche i silicati Ca-Mg stanno ricevendo un crescente interesse nel campo della bioceramica, dovuto principalmente alla loro bioattività e biocompatibilità. Negli studi successivi svolti

da L.Fiocco e al.^[19] viene analizzata l'influenza dei precursori sulla sinterizzazione del silicato wollastonite-diopside, utilizzando due percorsi alternativi. In primo luogo, ceramiche wollastonite-diopside altamente porose sono state sintetizzate sulla base della tecnologia PDS. Come è possibile notare in Figura 2.10, il processo è stato applicato utilizzando resine siliciche miscelate con carbonato di calcio (CaCO_3) e idrossido di magnesio (Mg(OH)_2) come *fillers* attivi e borato di sodio come fillers remineralizzante e agente schiumante. I campioni risultanti erano quasi identici, in termini di fasi raggiunte, ai prodotti ottenuti dalla sinterizzazione-cristallizzazione di un vetro ricco di Ca/Mg.

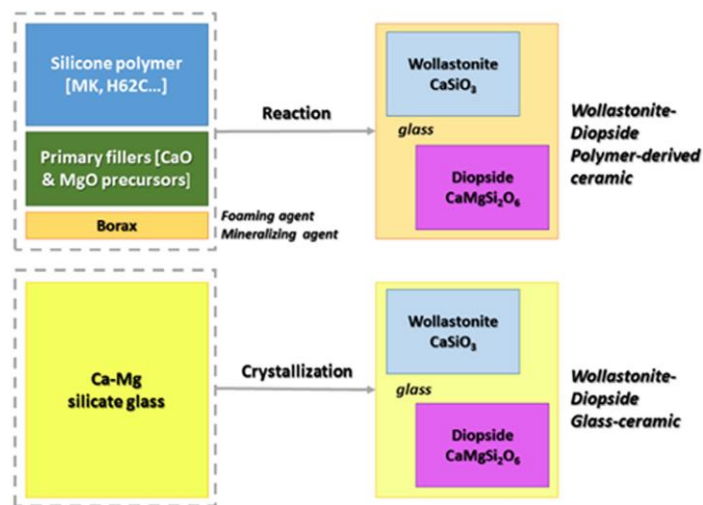


Figura 2.10 schema che descrive le due tecniche di realizzazione del ceramico wollastonite-diopside: (sopra) la tecnica PDS; (sotto) la convenzionale cristallizzazione a partire da vetro ricco di Ca/Mg. [19]

Tuttavia, il prodotto del processo PDS ha presentato qualche cricca, attribuita a variazioni di volume di cristallizzazione indotta (ritiro geometrico e rilascio di prodotti gassosi).

Tenendo conto di questo, è stata proposto un secondo percorso di trasformazione, in modo che polveri di vetro ricche in Ca e Mg fossero incorporate nelle miscele a base di silicone come *fillers* secondario, volto a fornire fase liquida durante il trattamento termico. Si ottennero quindi dei campioni privi di cricche, come è evidente dalla Figura 2.11, con miglioramenti in termini di morfologia e resistenza alla compressione, senza alcuna modifica significativa del ottenimento di fase, identica rispetto al vetro di partenza per il confronto ricco di Ca/Mg.

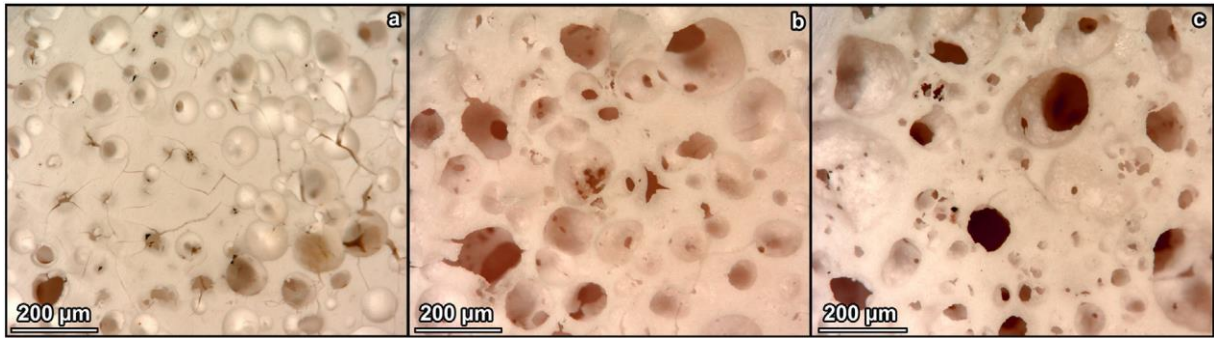


Figura 2.11 immagini SEM delle schiume di ceramico basate sulle seguenti formulazioni:
 (a) PDS glass-free; (b) PDS - 16 wt.% glass; (c) PDS - 33 wt.% glass. [19]

Importanti considerazioni possono essere fatte da questo studio anche per quanto concerne il presente elaborato. Innanzitutto la conferma che è possibile ottenere fasi cristalline identiche alle vetroceramiche ottenute con metodo convenzionale, anche con tecnologia PDS. Con quest'ultimo processo però la formazione di cricche dopo trattamento termico ha spinto a considerare il vetro stesso come riempitivo secondario, per evitare il forte ritiro geometrico. Nasce così l'applicazione del *low-glass approach*: all'interno della miscela preceramica di partenza introdurre una piccola percentuale in peso di vetro a svolgere il compito di *fillers*. [19]

Lo *step* seguente nella ricerca vede una scelta diversa dei *fillers* in gioco. I borati all'interno dei biomateriali non creano problemi di alcun tipo, ma un miglior risultato viene fornito dalla presenza di fosfati. Si verificò quindi la possibilità di ottenere silicato di wollastonite-diopside (silicato di calcio-magnesio) su matrice vetrosa. Wollastonite (CaSiO_3) e diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) sono silicati ceramici ampiamente studiati come materiali altamente bioattivi, adatti per applicazioni di ingegneria del tessuto osseo. In particolare furono realizzate schiume vetroceramiche altamente porose, sia con wollastonite che con diopside come fasi cristalline presenti. Il processo PDS è stato effettuato a partire da polimeri siliconici con aggiunta di CaO e MgO come *fillers* reattivi, in forma di microparticelle. La schiuma è dovuta al rilascio di acqua, a bassa temperatura, nella matrice polimerica prima della conversione in ceramica, avvenuto principalmente grazie alla presenza del fosfato di sodio idrato, usato come *fillers* secondario. Questo additivo si è rivelato essere "multifunzionale", come si può osservare anche nella Figura 2.12, poiché oltre ad aver favorito lo sviluppo di fase, dalla formazione di una fase liquida al momento del trattamento, ha promosso a sua volta l'interdiffusione ionica. Esso dunque catalizza tutte le reazioni di interdiffusione,

ovvero gli ioni si diffondono nel liquido e vanno a strutturarsi all'interno del silicato – accatastandosi nella struttura cristallina. La parte di fosfato di sodio che non cristallizza resta liquida, diventando successivamente vetro residuo.

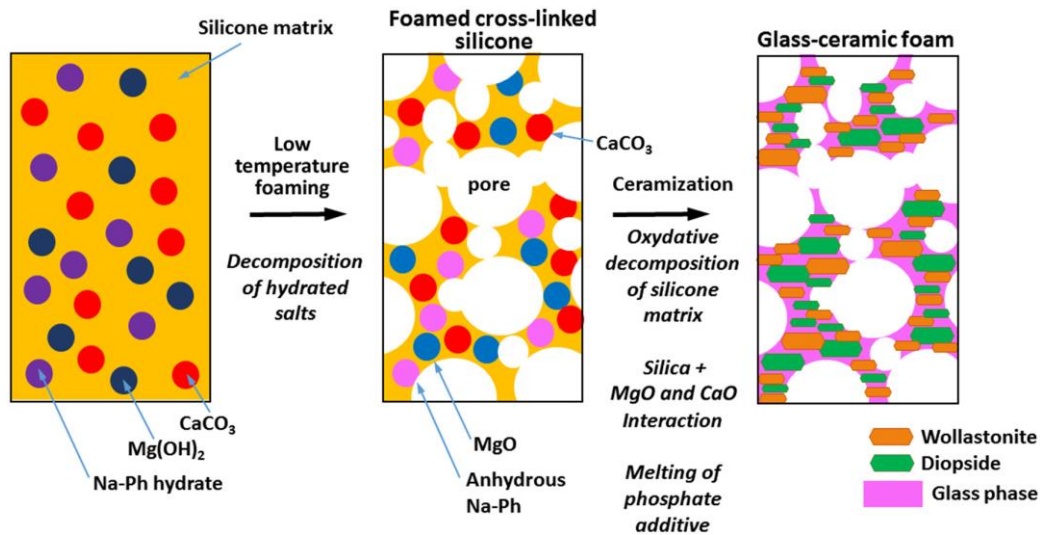


Figura 2.12 Schema adottato per ottenere schiume di silicati derivati da polimeri di wollastonite-diopside, con il doppio ruolo svolto da fosfato di sodio idrato (Na-Ph hydrate). [20]

In un secondo momento si verificò come anche dall'aggiunta di polveri di vetro nella miscela di partenza, come *fillers* secondari, abbia promosso fase liquida e successiva cristallizzazione in wollastonite e diopside, con significativi miglioramenti sia di integrità strutturale sia di resistenza alla compressione. [20]

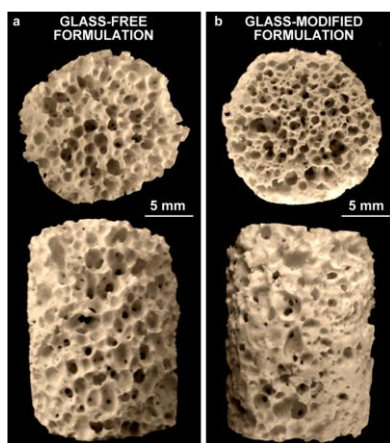


Figura 2.13 (a) formulazione senza vetro
(b) formulazione con vetro. [20]

Tabella 2.2 proprietà meccaniche delle schiume ottenute. [19]

Foam Formulation	Crushing Strength (MPa)
H62C + fillers (borax) *	1.8 ± 0.3
H62C + fillers (Na-phosphate)	1.4 ± 0.1
H62C + fillers + 10 wt% glass (Na-phosphate)	3.1 ± 0.7

Riprendendo il lavoro svolto da Zanotto e al.^[1], *Biosilicate*[®] concettualmente trova spunto dal *Bioglass* 45S5 scoperto da Hench. Esso è costituito da silice – calce – soda e ossido di fosforo (23.75Na₂O - 23.75CaO - 48.5SiO₂ - 4P₂O₅ (% in peso)).

In questo paragrafo è stato descritto il processo PDS nel suo sviluppo. Inizialmente applicato ad akermanite, fornendo ottimi risultati per quanto concerne il borato di sodio nel ruolo di *fillers* secondario. Il borace è stato utilizzato anche per ottenere wollastonite, ma sostituendolo con il fosfato di sodio nel compito di riempitivo, si ottenne fase wollastonite-diopside, mostrando come il *fillers* secondario in questione non solo fungesse da formatore di fase liquida ma anche come catalizzatore delle reazioni interdiffusive.

Dunque, mettendo insieme l'idea di Zanotto, con il processo di realizzazione di silicati a partire da polimeri preceramici e *fillers* nasce il seguente lavoro di Tesi. Aggiungendo al polimero preceramico, nel caso specifico silicone MK, in primo luogo *fillers* reattivi quali carbonato di calcio (CaCO₃) e carbonato di sodio (NaCO₃), e come *filler* secondario *sodium phosphate dibasic* in forma anidra (HNa₂O₄P) per la stampa 3D, in forma idrata (HNa₂O₄P·7H₂O) per la realizzazione di schiume, è possibile ottenere dopo trattamento, come rappresentato nello schema di Figura 2.14, un silicato di sodio e calcio esattamente corrispondente alle fasi cristalline provenienti dal *Biosilicate*[®].

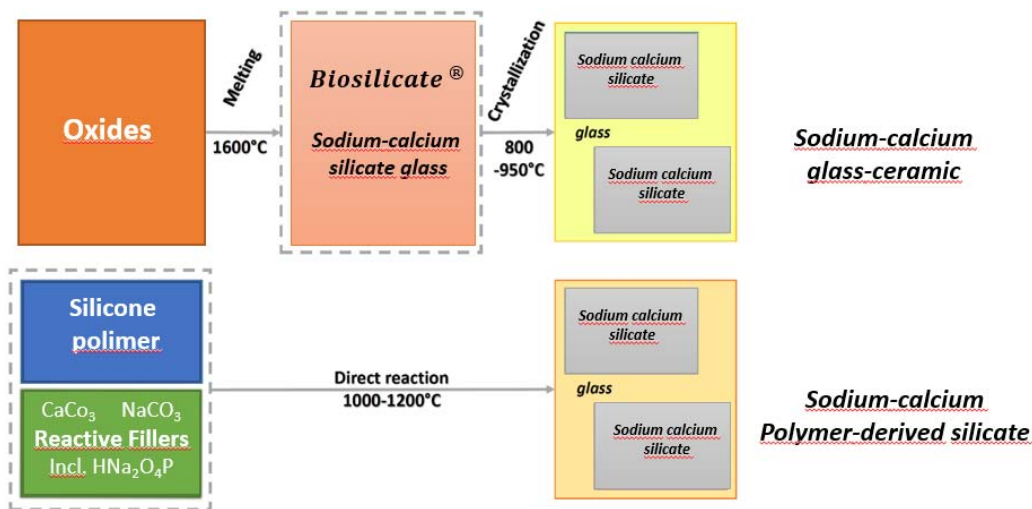


Figura 2.14 schema che descrive le due differenti tecniche, (sopra) la convenzionale cristallizzazione a partire da vetro per ottenere sodium-calcium glass-ceramic; (sotto) il processo PDS per ottenere sodium-calcium silicate paragonabile al soprastante vetroceramico.

Capitolo 3

Analisi della composizione chimica

In questo capitolo vengono descritte le procedure effettuate per realizzare pastiglie di silicati di sodio e calcio tramite tecnologia PDS, al fine di determinare la composizione chimica e che questa sia paragonabile alla composizione di *Biosilicate*[®]. In particolare verranno riportate e commentate le modalità con cui le pastiglie vengono prodotte, la ceramizzazione e per concludere il calcolo della densità e del ritiro geometrico, l'analisi XRD e l'analisi SEM effettuate sulle pastiglie dopo il trattamento termico. Le procedure sono state svolte inizialmente per sei tipologie di composizioni, successivamente per quattro. Possiamo raggruppare queste tipologie in quattro categorie: la prima, 100% PDS, vede la presenza di polimero preceramico e *fillers* reattivi e secondario, senza l'aggiunta di vetro *Biosilicate*[®]; nella seconda invece, denominata *low-glass approach*, viene inserita una piccola quantità di vetro come *filler*; la terza, *high-glass approach*, costituita da un alto contenuto in vetro, e basso PDS; e infine, nella quarta vi è il 100% di *Biosilicate*[®].

3.1 Procedura sperimentale: preparazione delle pastiglie

Come già accennato nel §2.4, *Biosilicate*[®] è costituito da silice – calce – soda e ossido di fosforo (23.75 Na₂O - 23.75 CaO - 48.5 SiO₂ - 4 P₂O₅ (% in peso)).

Per poter effettuare una comparazione stretta con le fasi cristalline ritrovate in *Biosilicate*[®], è necessario svolgere un'accurata preparazione della miscela, nata da un attento e preciso calcolo di quantità in gioco del polimero preceramico e dei *fillers*.

3.1.1 Miscelazione e ceramizzazione delle polveri

Questo *step* iniziale viene svolto prima di tutto considerando la fonte di silice all'interno del processo, ovvero, a partire dalla resa ceramica proveniente dal polimero preceramico silossanico utilizzato, nel caso specifico polvere di silicone MK (*Wacker-Chemie GmbH*, Monaco di Baviera, Germania), che risulta essere dell'84% in peso. La scelta di MK è finalizzata alla principale applicazione prevista per questo lavoro di testi: la stampa *Robocasting*. L'MK, infatti, oltre ad essere più reattivo rispetto ad H62C (resa ceramica del

58 %), presenta una ridotta evoluzione in fumi durante la pirolisi riducendo quindi il ritiro volumetrico, la perdita di peso e la formazione di micro e macro porosità.

In secondo luogo, è importante fare attenzione ai *fillers* reattivi in gioco, quali carbonato di calcio (CaCO_3 , $< 10 \mu\text{m}$, *Industrie Bitossi*, Vinci, Italia) e carbonato di sodio (NaCO_3 , *Sigma-Aldrich*, Germany), così come del *filler* secondario *sodium phosphate dibasic* in forma anidra ($\text{HNa}_2\text{O}_4\text{P}$, *Sigma-Aldrich*, Germany) e delle polveri di *Biosilicate*[®] ($< 5 \mu\text{m}$, provenienti da *Edgar Dutra Zanotto, Federal University of São Carlos*, Brazil) per quanto riguarda il *low-glass approach* e l'*high-glass approach*. Tali *fillers*, devono essere scelti nella corretta quantità affinché sia possibile ottenere un composto ottimale, e delle dimensioni adeguate al processo. Infatti, come sarà evidente nel commento dei risultati ottenuti (§3.2.1) è essenziale che le polveri di polimero preceramico e *fillers* siano di una dimensione tale da poter verificare una buona interazione tra gli elementi presenti. A tale scopo è stato necessario macinare il carbonato di sodio, inizialmente con una procedura manuale e setacciando a $300 \mu\text{m}$, successivamente con strumentazione *ball mill* e setacciamento a $75 \mu\text{m}$ e infine a $38 \mu\text{m}$.

Prima di elencare le fasi eseguite sperimentalmente, vale la pena sottolineare che la fase di miscelazione e omogeneizzazione è cruciale per ottenere un prodotto finale di qualità e, di conseguenza, è fondamentale individuare quali precursori polimerici e quali *fillers* ad essi miscelati diano luogo al composto ottimale.

Per poter realizzare la miscela con polveri di polimero preceramico e *fillers* viene utilizzato alcool isopropilico $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. I solventi con carattere apolare sono poco adatti per disciogliere siliconi, dato che non essendovi gruppi polari questi tendono ad aggregarsi precipitando all'interno della soluzione. I solventi fortemente polari, invece, generano un'iniziale buona dispersione, ma la presenza di gruppi idrossilici può determinare reazioni di sostituzione dei gruppi laterali nei siliconi con successiva reticolazione o reazioni di riduzione da parte del solvente (es. etanolo). I candidati favoriti sono i solventi a leggero carattere polare come l'acetone (che verrà utilizzato principalmente per la pulizia di tutte le strumentazioni utilizzate) o, appunto, l'alcool isopropilico.

3.1.1.1 Miscelazione e realizzazione pastiglie

Gli *step* relativi alla miscelazione e all'ottenimento delle pastiglie di preceramico sono i seguenti:

- Dissoluzione del polimero preceramico MK all'interno di un becher di vetro utilizzando alcool isopropilico. La quantità di solvente risulta essere di 10 ml per ottenere 10 g di prodotto finale. Per assicurarsi l'omogeneità della miscela il tutto viene mantenuto in agitazione tramite *stirring* magnetico per 15 minuti e successivamente viene posto nella macchina ultrasonica per altri 15 minuti, con l'obiettivo di eliminare l'eventuale presenza di gas disciolti all'interno. Gli ultrasuoni, inoltre, hanno la capacità di conferire l'energia necessaria per disgregare eventuali aggregati che si sono formati durante il processo di miscelazione. Per verificare che il silicone presenti una buona solubilità nel solvente proposto la soluzione finale deve presentarsi limpida, senza la presenza di agglomerati e grumi. Quando è stata raggiunta questa condizione si può procedere con gli *steps* successivi.
- Mantenendo la soluzione in *stirring*, aggiungere lentamente alla miscela le micro particelle di CaCO₃ e successivamente le particelle macinate e setacciate di NaCO₃, sempre proseguendo lentamente e lasciando loro il tempo di omogeneizzarsi con il resto della miscela, grazie alla presenza dell'agitatore magnetico. Aggiungere infine fosfato di sodio (HNa₂O₄P), *fillers* secondario, sempre mantenendo le stesse condizioni di esercizio.

Per quanto riguarda invece l'analisi con il *low - e high - glass approach* vengono infine inserite polveri di *Biosilicate*[®] precedentemente poste ad essiccare.

Per la quantità di questo *fillers* secondario, la cui presenza è finalizzata ad evitare la formazione di cricche durante la cristallizzazione, si fa riferimento alla Tabella 3.1.

- Terminata l'aggiunta dei *fillers*, sonicare tramite ultrasuoni per altri 10 minuti.
- Rimettere il becher sotto *stirring* magnetico per 10 minuti, al fine di ottenere nuovamente un'omogeneizzazione della miscela.
- Versare il tutto in un cristallizzatore di teflon. La scelta del teflon è necessaria per permettere il distacco della mescola dopo essiccazione. Per quanto riguarda la dimensione e la forma dei cristallizzatori, sono state utilizzate due tipologie di forme circolari differenti: il primo con diametro di circa 10 cm; il secondo con altezza doppia e diametro inferiore ai 4 cm. Nel primo contenitore la miscela si distribuiva creando uno spessore di qualche millimetro dopo essiccazione; per quanto concerne il secondo contenitore invece, la miscela versata superava il centimetro in altezza. È importante evidenziare queste due modalità di riempimento effettuate dalle

soluzioni, in quanto ci permetteranno di fare alcune considerazioni in seguito (§3.2.1).

- Lasciare il cristallizzatore ad essiccare durante la notte a 60-70 °C, per trasformare la miscela basata su MK in materiale compatto, facendo evaporare l'alcool isopropilico.
- Dopo l'essiccazione, rimuovere la miscela a base di silicone e cariche dal cristallizzatore, macinare a mano. Inizialmente si è deciso di setacciare le polveri a 300 µm, successivamente, per ragioni discusse al §3.2.1, a 75 µm.
- Una volta ottenute le polveri, predisporre 1 g in uno stampo cilindrico in acciaio inossidabile, composto da camera e punzone, per realizzare pastiglie da 16,5 mm di diametro, e uno spessore di 3 mm; applicare tramite pressa idraulica una pressione di 140 MPa per almeno 1 minuto e rimuovere la pastiglia dallo stampo.

3.1.1.2 Formulazioni adottate per la miscelazione e rispettivi quantitativi dei reagenti

Importante fare delle considerazioni sulle quantità di polveri utilizzate.

Prima di tutto, la presenza dei *fillers* carbonato di calcio, carbonato di sodio e fosfato di sodio, è finalizzata ad ottenere durante il trattamento termico rispettivamente: ossido di calcio, ossido di sodio e ossido di fosforo. In particolare la presenza del fosfato di sodio fornisce la percentuale di ossido di fosforo desiderata e dà contributo in forma di ossido di sodio, in aggiunta a quanto prodotto dal carbonato di sodio. Quindi è necessaria una giusta proporzione per quanto riguarda in particolare la loro resa in ossido dopo trattamento.

Un'altra considerazione deve essere fatta per le sei tipologie di formulazioni adottate per realizzare le pastiglie, suddivisibili in quattro categorie:

- **100% PDS e 100% Biosilicate®** → in cui vi è presenza solo del *polymer-derived silicate*, che verrà poi confrontata per le fasi cristalline ottenute, con la pastiglia realizzata solamente con *Biosilicate®*.
- **80% PDS - 20% Biosilicate®** → quantitativo previsto per analizzare il *low-glass approach*.
- **20% PDS - 80% Biosilicate®** → quantitativo previsto per analizzare l'*high-glass approach*.
- **60% PDS - 40% Biosilicate® e 40% PDS - 60% Biosilicate®** → quantitativi intermedi finalizzati al confronto.

Tabella 3.1 Le composizioni di interesse (polimero preceramico MK, fillers e Biosilicate® in peso) delle diverse formulazioni, per ottenere 10 g di silicato finale.

	MK [g]	CaCO ₃ [g]	Na ₂ CO ₃ [g]	HNa ₂ O ₄ P [g]	Biosilicate® [g]
100% PDS	da 5 a 7	da 4 a 6	da 2,5 a 5	da 0,5 a 1,5	0
80% PDS - 20% Biosilicate®	da 3 a 6	da 3 a 5	da 2,3 a 4,8	da 0,4 a 1,3	2
60% PDS - 40% Biosilicate®	da 2,5 a 5	da 2 a 4,5	da 1,8 a 4,5	da 0,3 a 1,2	4
40% PDS - 60% Biosilicate®	da 2,0 a 4,5	da 1 a 3,5	da 1,1 a 3,5	da 0,2 a 1,1	6
20% PDS - 80% Biosilicate®	da 0,5 a 3	da 0,2 a 2,5	da 0,3 a 3,0	da 0,1 a 1,0	8
100% Biosilicate®	0	0	0	0	10

In un secondo momento, dopo aver visto i risultati ottenuti dalle tipologie di quantitativi elencati in Tabella 3.1, è stata effettuata una correzione delle formulazioni per la realizzazione delle pastiglie, optando per una sequenza di questo tipo:

- **100% PDS e 100% Biosilicate®** → la prima in cui vi è presenza solo del *polymer-derived silicate*, che verrà poi confrontata per le fasi cristalline ottenute, con la pastiglia realizzata solamente con *Biosilicate®*.
- **70% PDS - 30% Biosilicate®** → quantitativo previsto per analizzare l'interazione polimero preceramico-*fillers* e vetro relativamente al *low-glass approach*.
- **30% PDS - 70% Biosilicate®** → quantitativo previsto per analizzare l'interazione polimero preceramico-*fillers* e vetro relativamente al *high-glass approach*.

Tabella 3.2 Le composizioni di interesse (polimero preceramico MK, fillers e Biosilicate® in peso) delle diverse formulazioni rivisitate, per ottenere 10 g di silicato finale.

	MK [g]	CaCO ₃ [g]	Na ₂ CO ₃ [g]	HNa ₂ O ₄ P [g]	Biosilicate® [g]
100% PDS	da 5 a 7	da 4 a 6	da 2,5 a 5	da 0,5 a 1,5	0
70% PDS - 30% Biosilicate®	da 3 a 6	da 2 a 5	da 2,0 a 4,8	da 0,2 a 1,3	3
30% PDS - 70% Biosilicate®	da 0,5 a 3	da 0,2 a 2,5	da 0,3 a 3,0	da 0,1 a 1,0	7
100% Biosilicate®	0	0	0	0	10

Dalla Tabella 3.2 si possono notare che non ci sono grandi differenze tra le due diverse procedure eseguite in merito alle proporzioni di silicone MK e cariche introdotte, ma la scelta

di adottare questa seconda tipologia di suddivisione è dettata prima di tutto dal fatto di non utilizzare troppo materiale per la caratterizzazione, in quanto la disponibilità di *Biosilicate*[®] risulta comunque essere limitata per costi e perché necessaria anche ad altri scopi di ricerca; in secondo luogo dal fatto che i risultati delle prime settimane, riportati al §3.2.1, hanno dato esito positivo all'interazione preceramico-*fillers* e vetro *Biosilicate*[®].

3.1.1.3 Ceramizzazione

Una volta realizzate le miscele con i quantitativi corretti di polimero preceramico MK, fillers e *Biosilicate*[®] nel caso di *low-glass approach* e *high-glass approach*, e terminata la formatura delle pastiglie con la pressa manuale, si effettua il processo di ceramizzazione, o meglio ancora di realizzazione del silicato desiderato. Tramite trattamento termico differenziato a tre temperature (900 °C, 950 °C e 1000 °C), è stato possibile vedere la diversa risposta fornita dal materiale, sia PDS che PDS-*Biosilicate*[®], permettendo di decidere a quale tra le tre temperature effettuare successivamente il trattamento termico per gli *scaffolds* stampati tramite *Robocasting* e le schiume (§3.3.1).

3.2 Caratterizzazione delle prime formulazioni di pastiglie

L'identificazione delle fasi cristalline è stata effettuata tramite diffrazione ai raggi X (XRD; *Bruker AXS D8 Advance*, Bruker, Germania), interfacciandosi al programma “DIFFRAC plus XRD comander – diffractometer!burker-pc”; e con l'ausilio del programma Match! (*Crystal Impact GbR*, Bonn, Germania).

Per effettuare l'analisi alle pastiglie è necessario macinare la pastiglia del silicato già ottenuto, fino ad ottenere polvere abbastanza fine. Dopo la macinazione, circa un grammo viene disposto nel piatto secondo la modalità illustrata nella Figura 3.1. È importante che la polvere sia ben distribuita per permettere alla macchina di lavorare in maniera corretta.

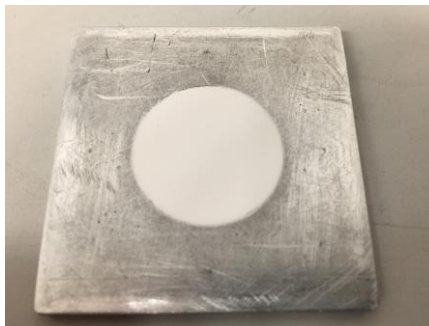


Figura 3.1 Piatto utilizzato per predisporre la polvere per l'analisi ai raggi X.

3.2.1 Discussione dei risultati

Come si può notare dal grafico della Figura 3.2, che mette in comparazione gli spettri di tutte le sei pastiglie realizzate e trattate come discusso al §3.1.1, vi sono alcune pastiglie che si sono comportate come previsto durante il trattamento termico, altre invece che hanno fornito una risposta che permette di affermare alcune cose importanti soprattutto sulla modalità di lavorazione delle materie prime, informazioni che risulteranno poi essere molto utili anche per la realizzazione della pasta per la stampa.

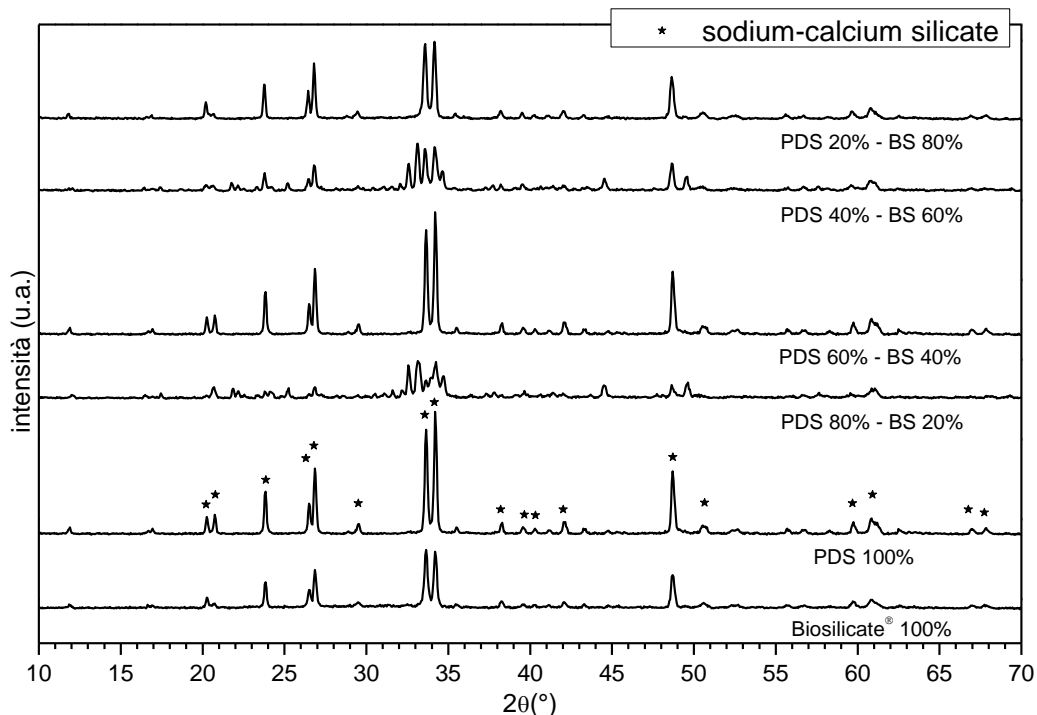


Figura 3.2 sequenza di spettri – diffrazione X delle prime formulazioni di pastiglie descritte al §3.1.1.2.

In particolare, nei sottoparagrafi seguenti è fondamentale discutere tre aspetti che portano con sé obiettivi e criticità di questa prima fase di caratterizzazione.

3.2.1.1 Cristallizzazione del 100% PDS – confrontato con 100% *Biosilicate*®

Il silicato che risulta da questo studio, come spiegato anche al §2.4, è paragonabile ad un vetroceramico, specialmente per quanto riguarda la struttura raggiunta. Cristalli situati in una matrice amorfa sono infatti descrittivi di questa tipologia di materiale. Ponendo il materiale preceramico ad elevate temperature con un tempo di mantenimento, così come è previsto dal trattamento termico eseguito, si ottengono riarrangiamenti della matrice, che

generano una separazione di fase e la cristallizzazione di fasi diverse. Come è evidente dal confronto presente nel grafico di Figura 3.3, gli spettri risultano entrambi descrivere la presenza della stessa fase: *sodium calcium silicate*. La cristallizzazione del 100% PDS però risulta più marcata della cristallizzazione del 100% *Biosilicate*[®].

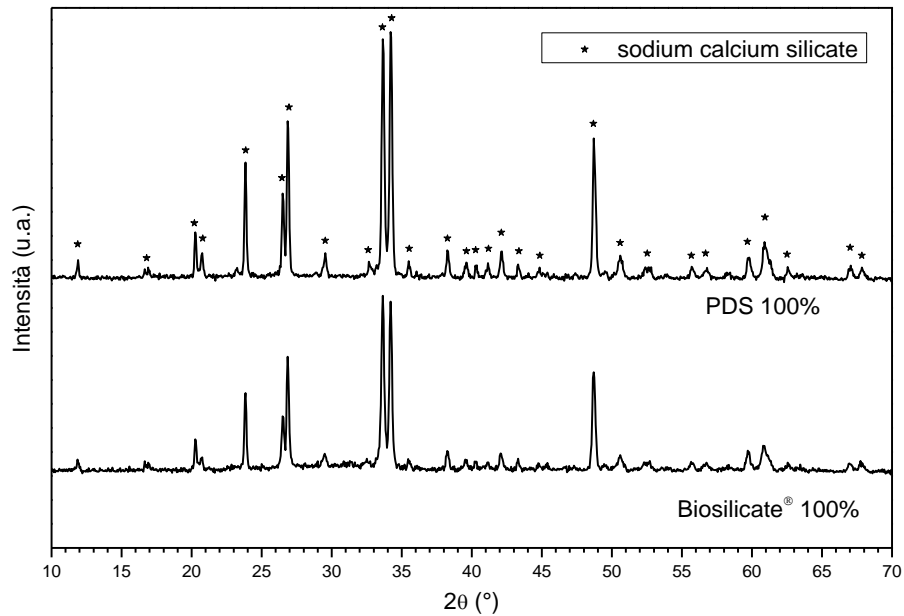


Figura 3.3 Confronto tra spettri – diffrazione X delle pastiglie 100% PDS e 100% *Biosilicate*[®].

3.2.1.2 Spettro non confrontabile per le pastiglie 80%PDS-20%Biosilicate[®] e 60%PDS-40%Biosilicate[®]

Osservando lo spettro alla Figura 3.2, le fasi presenti per queste due formulazioni di pastiglie, risultano essere completamente differenti rispetto alle fasi rappresentate per le altre formulazioni. È importante precisare il fatto che per questi due quantitativi di materie prime è stato utilizzato il contenitore in teflon più piccolo in diametro e con un'altezza maggiore.



Figura 3.4 Cristallizzatori in teflon. A sinistra quello di diametro piccolo, a destra quello più grande.

Come è possibile osservare anche alla Figura 3.4, la miscela riempiva il contenitore all'incirca un centimetro, a differenza delle altre miscele, che versate nel cristallizzatore più grande in diametro si disponevano sul fondo di quest'ultimo creando uno spessore molto sottile, di qualche millimetro. Probabilmente, durante la prima fase di cristallizzazione avvenuta in stufa a 65 °C, quando la miscela risultava ancora molto fluida, i *fillers* tendevano a depositarsi a strati, restando dunque separati e interagendo poco l'uno con l'altro, come invece è necessario avvenga proprio a partire dalla fase di miscelazione, sfruttando a pieno l'azione e l'interazione di tutti i componenti presenti. Questa disomogeneità si è verificata tale tanto da dare come risultato l'ottenimento di una pastiglia che, dopo trattamento termico, presenta colorazioni non omogenee, come l'anello di colore verde-azzurro formatosi nella pastiglia di sinistra della Figura 3.5.



Figura 3.5 Pastiglie 80%PDS - 20%Biosilicate® e 60%PDS - 40%Biosilicate®.

Si può affermare, quindi, che l'uso del cristallizzatore adatto (nel caso in esame quello con diametro più grande a destra nella foto della Figura 3.4), permette alla soluzione di disporsi nella maggior area superficiale possibile e di evitare la formazione di strati a diversa altezza che potrebbero indurre a segregazioni o aggregazioni preferenziali.

3.2.1.3 Mancata consistenza delle pastiglie

Un'altra criticità trovata nella realizzazione di questa prima tranches di pastiglie risulta essere la difficoltà a mantenere la forma di alcune pastiglie. Queste infatti, come è evidente in Figura 3.6, risultavano friabili al tatto e con cricche, presenti già dopo la formatura sotto la pressa.

Questo è stato un altro segnale di come i componenti non abbiano interagito bene tra di loro e che quindi nella miscela, durante la cristallizzazione, si siano formate delle aggregazioni.

Segnale che poi è stato dimostrato dalla presenza di fasi cristalline differenti da quella prefissata.



Figura 3.6 Pastiglie che non riescono a mantenere la forma e la consistenza.

Come prima scelta, per evitare questo fenomeno, si è optato per un aumento della pressione esercitata con controllo manuale sulla macchina, ma con scarsi risultati.

Dunque il motivo è da ricercare nell'interazione non avvenuta in fase di miscelazione tra le polveri in gioco. Ecco che sorge un'altra considerazione da fare a tal proposito, relativa alla dimensione delle particelle.

Inizialmente il carbonato di sodio (NaCO_3) era stato macinato manualmente e non era stato setacciato. Questa, oltre ad essere l'altra delle possibili cause di disomogeneità della miscela ottenuta, che ha prodotto di conseguenza quell'errata analisi delle fasi presenti nel silicato, è stata indice dell'importanza di un'accurata macinazione di ogni polvere presente, in particolare del carbonato di sodio, che si trova inizialmente in forma di granuli.

Dunque sono emerse due attenzioni da porre nella preparazione delle cariche e di conseguenza della miscela, decisioni che verranno poi applicate anche alla realizzazione della pasta per la stampa 3D:

1. Le polveri più grossolane (NaCO_3 e $\text{HNa}_2\text{O}_4\text{P}$) vengono macinate finemente tramite *ball mill* e setacciate a $38\ \mu\text{m}$.
2. Prima di introdurre i *fillers* nella soluzione di alcool isopropilico e silicone, le polveri nelle giuste quantità vengono miscelate insieme a secco, tramite mortaio, cercando di mescolarle il più possibile.

3.3 Seconda sequenza di formulazioni

Risultati e criticità della prima fase sono riassumibili nei seguenti punti:

- Riconoscimento della corrispondenza delle fasi cristalline tra PDS e *Biosilicate*[®];
- Importanza della lavorazione delle materie prime, con macinazione accurata e setacciamento, ottenendo le seguenti dimensioni per le polveri presenti:
 - $\text{CaCO}_3 \rightarrow < 10 \mu\text{m}$ – fornito
 - $\text{NaCO}_3 \rightarrow < 38 \mu\text{m}$ – tramite macinazione meccanica e setacciamento
 - $\text{HN}_2\text{O}_4\text{P} \rightarrow < 38 \mu\text{m}$ – tramite setacciamento
 - *Biosilicate*[®] $\rightarrow < 5 \mu\text{m}$ – fornito
- Utilizzo del cristallizzatore basso e con diametro maggiore al fine di evitare la formazione di strati a diversa altezza che potrebbero indurre a segregazioni o aggregazioni preferenziali.
- Necessità di determinare a quale tra le tre temperature utilizzate effettuare i trattamenti termici per tutti gli *steps* successivi da svolgere (*Additive Manufacturing* e schiumaggio).

A partire proprio da questi è stato scelto di effettuare una seconda tranches di pastiglie trattate a tutte e tre le temperature (900-950-1000 °C), scegliendo la seconda formulazione presentata al §3.1.1.2. Tale scelta è stata dettata dal fatto che la corrispondenza di fase tra le pastiglie ottenute tramite tecnologia PDS e *Biosilicate*[®] non necessitavano di altre verifiche, bensì risultava ancora non completamente definita per quanto riguarda il *low-glass approach* e l'*high-glass approach*, e di conseguenza una scelta più accurata per quanto riguarda la temperatura ufficiale da considerare nei futuri trattamenti termici.

Applicando dunque la stessa identica procedura descritta al §3.1.1, sono state realizzate le miscele e successivamente le pastiglie per le formulazioni:

- **100% PDS e 100% *Biosilicate*[®]** \rightarrow la prima in cui vi è presenza solo del *polymer-derived silicate*, che verrà poi confrontata per le fasi cristalline ottenute, con la pastiglia realizzata solamente con *Biosilicate*[®].
- **70% PDS - 30% *Biosilicate*[®]** \rightarrow quantitativo previsto per analizzare l'interazione polimero preceramico-*fillers* e vetro relativamente al *low-glass approach*.

- **30% PDS - 70% Biosilicate®** → quantitativo previsto per analizzare l'interazione polimero preceramico-*fillers* e vetro relativamente all' *high-glass approach*.

Come ci si aspettava grazie alla prima analisi effettuata sulla prima sequenza descritta, in Figura 3.7 è possibile osservare gli spettri ricavati dall'analisi XRD sulle pastiglie in esame portano a identificare una progressiva diminuzione della cristallizzazione aumentando il contenuto in vetro nelle miscele realizzate.

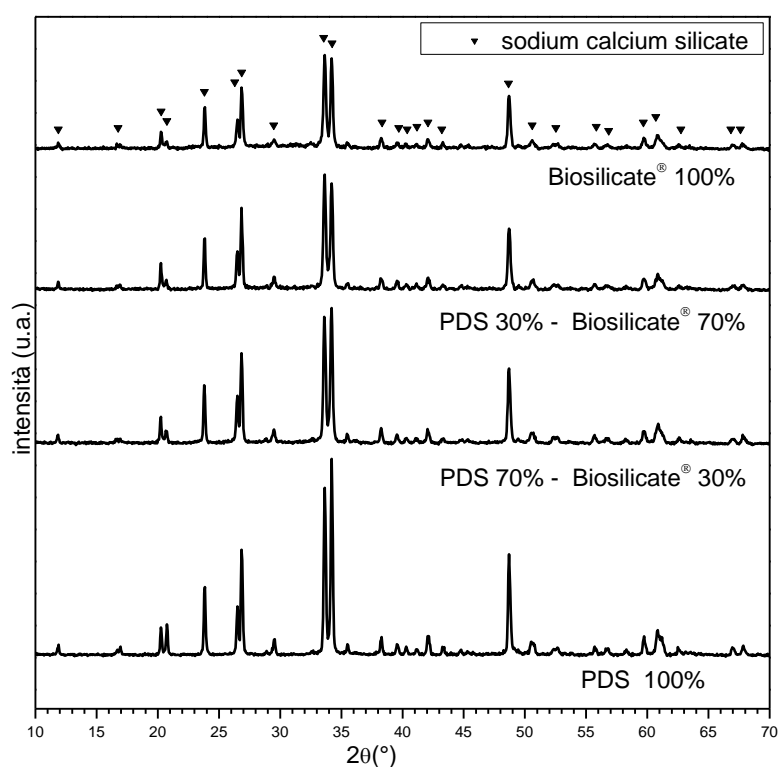


Figura 3.7 Sequenza di spettri – diffrazione X delle seconde formulazioni di pastiglie descritte al §3.1.1.2.

3.3.1 Scelta della temperatura più adatta tra 900 – 950 – 1000 °C

Secondo la valutazione di tre parametri avviene la scelta della temperatura a cui svolgere il trattamento termico ai campioni. In primo luogo, verificando le temperature di disidratazione e deossidrilazione tramite DTA (analisi termica differenziale) e TG (termogravimetria), per avere un'indicazione delle proprietà specifiche di polimero preceramico e *fillers* presenti e per capire a quale temperatura inizia la cristallizzazione. L'analisi DTA e TG sono riportate in Figura 3.8. e 3.9.

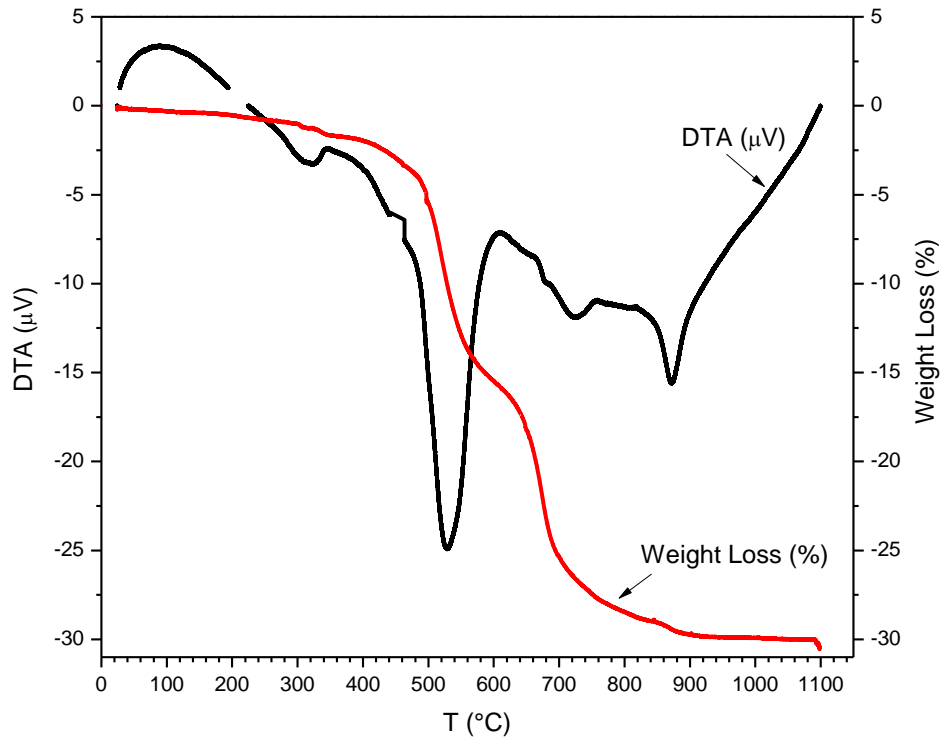


Figura 3.8 Curve DTA e TG di un campione di polvere di PDS 100%, ottenute in aria ad una velocità di 10 °C/min.

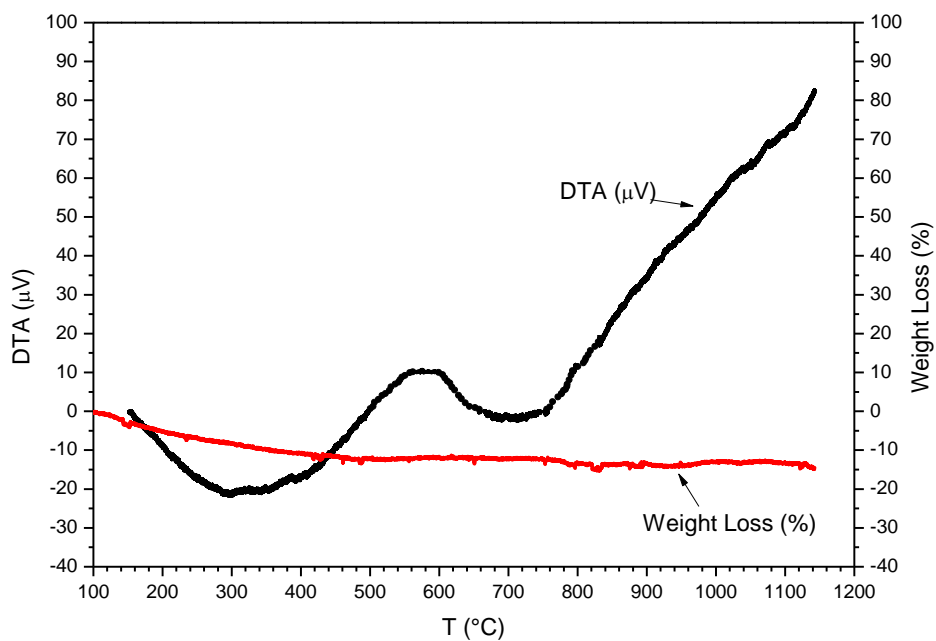


Figura 3.9 Curve DTA e TG di un campione di polvere di Biosilicate® 100%, ottenute in aria ad una velocità di 10 °C/min.

Le curve forniscono importanti informazioni riguardo alla cristallizzazione. In particolare nella Figura 3.8, la curva indicante la perdita di peso in % con l'aumentare della temperatura

ha un andamento decrescente nella zona in cui il polimero inizia a decomporsi e vengono rilasciati gruppi organici. In particolare questa rampa ha due gradini, nel primo avviene la decomposizione del polimero, la seconda indica invece la trasformazione degli altri elementi presenti. Al termine della pirolisi inizia la cristallizzazione: per quanto riguarda il 100% PDS dopo i 900°C. Lo stesso non si può di certo affermare per quanto riguarda il 100% *Biosilicate*[®] (Figura 3.9), che non avendo questo passaggio di decomposizione in quanto vetro, non manifesta nessun calo di peso con l'aumentare della temperatura. Questo primo segnale ci fornisce indicazione di come a 900°C sia appena avvenuta la completa trasformazione da polimerico a ceramico. Con il proseguire dell'aumento di temperatura la cristallinità aumenta.

Si valuta successivamente quanto sia marcata o meno la cristallinità alle diverse temperature tramite diffrazione ai raggi X: valutando a quale temperatura si ottengono picchi più definiti, ad indicare proprio una maggiore cristallizzazione presente. Per quanto riguarda il caso in esame il trattamento termico eseguito a 1000 °C porta ad avere una fase cristallina più marcata, come è evidente dallo spettro di Figura 3.10. Nella figura è stato riportato anche lo spettro derivante dall'analisi XRD anche per quanto riguarda il *Biosilicate*[®] solamente dopo il trattamento termico alla temperatura di 1000 °C. Tale confronto permette di sottolineare come alla temperatura di 900 °C il PDS cristallizza di più rispetto al vetroceramico *Biosilicate*[®] trattato a 100 °C in più.

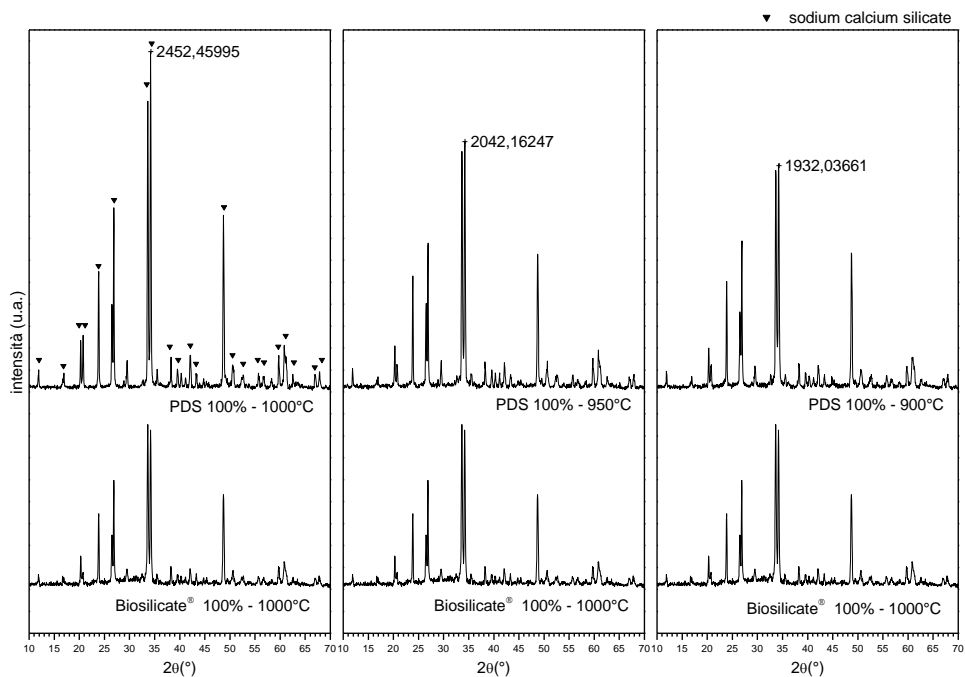


Figura 3.10 Confronto tra spettri PDS 100% (900-950-1000 °C) e *Biosilicate*[®] 100% (1000°C).

Il terzo e ultimo aspetto molto importante da considerare è relativo alla porosità presente. Nella Tabella 3.3 sono riportati i valori di quest'ultima. Confrontandoli si può notare come passando da 900 °C a 1000 °C la percentuale di porosità presente diminuisca notevolmente. Infatti, durante la decomposizione termica si verifica il rilascio di sottoprodotti gassosi: il fenomeno è inevitabilmente accompagnato dalla formazione di porosità all'interno del materiale. Tali porosità diminuiscono poi con l'aumentare della temperatura. Si osserva altresì un incremento della densità oltre che da una contrazione volumetrica più o meno pronunciata, come si può notare al §3.5.

Tabella 3.3 valore percentuale della porosità presente dopo trattamento termico alle temperature previste.

	100% PDS	70% PDS - 30% Biosilicate®	30% PDS - 70% Biosilicate®	100% Biosilicate®
	Porosità %	Porosità %	Porosità %	Porosità %
1000 °C	20,61 ± 1,5	29,32 ± 1,3	4,16 ± 1,9	1,59 ± 1,3
950 °C	41,82 ± 1,8	45,50 ± 1,9	31,67 ± 1,6	1,62 ± 1,1
900 °C	56,65 ± 2,2	51,51 ± 2,3	31,20 ± 2,1	1,63 ± 1,2

La porosità apparente (Porosità %) riportata in tabella rappresenta in percentuale il volume occupato dai pori aperti rispetto al volume totale occupato dal campione.

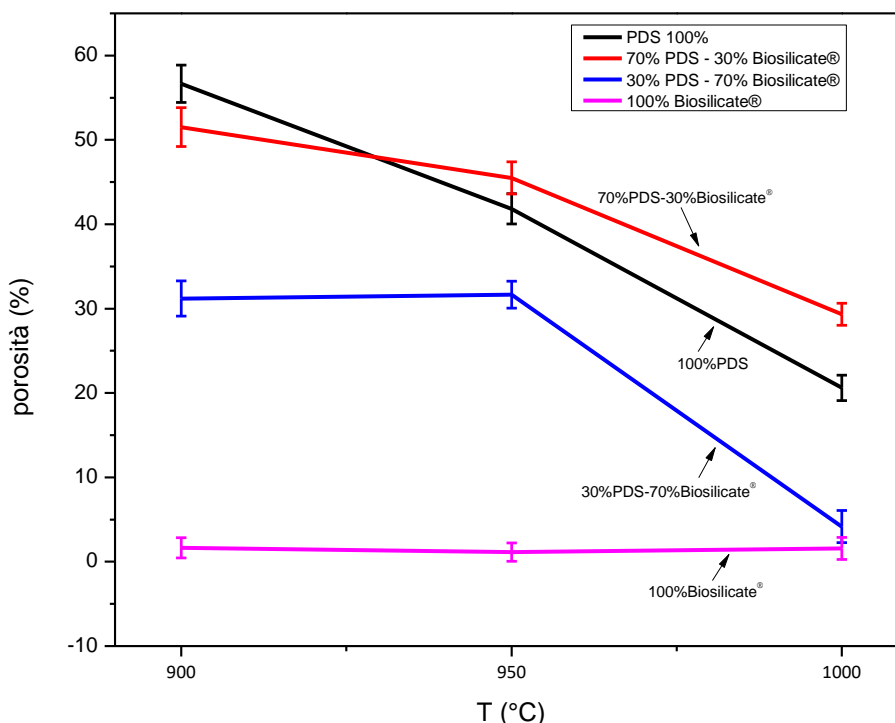


Figura 3.11 Grafico che illustra la porosità presente in percentuale della Tabella 3.4.

Grazie al grafico di Figura 3.11, il trattamento termico a 1000 °C risulta dunque essere il migliore rispetto agli altri due. Infatti riduce la porosità di quasi il 40% per quanto concerne il campione costituito da 100% PDS. Considerando la finalità dei *test*, ovvero la valutazione del materiale per poter poi realizzare la pasta per la stampa *Robocasting*, e riconoscendone il successivo impiego, questa diminuzione di porosità porta ad un possibile miglioramento delle proprietà meccaniche.

3.4 Confronto con pastiglie realizzate con silice colloidale e quarzo

Al fine di verificare la buona riuscita del materiale silicatico ottenuto da polimero preceramico e *fillers* sono state realizzate altre due miscele di confronto a partire da due diversi precursori: la silice colloidale e la silice quarzo.

La silice colloidale, così come per il quarzo, è costituita da unità di silice SiO₂ unite fra loro. Per questo motivo, a differenza delle quantità utilizzate considerando come polimero preceramico il silicone MK (resa ceramica 84%), è necessario ricalcolare il quantitativo in g di Si da utilizzare. Considerando quindi in questo caso una resa ceramica del 100%.

Tabella 3.4 Le composizioni di interesse (Silice colloidale e quarzo, fillers in peso), per ottenere 10 g di silicato finale.

	100 % da Si colloidale e quarzo [g]
Si	Da 4 a 5
CaCO₃	da 4 a 6
Na₂CO₃	da 2,5 a 5
HN_aO₄P	da 0,5 a 1,5

Tale scelta è finalizzata ad un confronto tra le fasi presenti dopo trattamento termico per questa miscela realizzata a partire da silice colloidale e da quarzo. Le pastiglie vengono realizzate sempre con la stessa procedura descritta al § 3.1.1.

È importante specificare che le dimensioni di partenza delle particelle risultano essere completamente differenti. La silice colloidale (SiO₂·x H₂O, *E. Merck*, Darmstadt, Germany) si presenta in forma di polveri nanometriche, il quarzo invece con dimensioni molto maggiori, necessita dunque di una macinazione e successivo setacciamento al fine di ottenere particelle di dimensioni < 300µm.

Gli spettri che risultano dall'analisi XRD, Figura 3.12, indicano una perfetta coincidenza delle fasi presenti. Tuttavia la cristallizzazione ottenuta con pastiglie di quarzo è paragonabile a quella ottenuta dal silicato con processo PDS, mentre quella ricavata con la silice colloidale è molto più marcata.

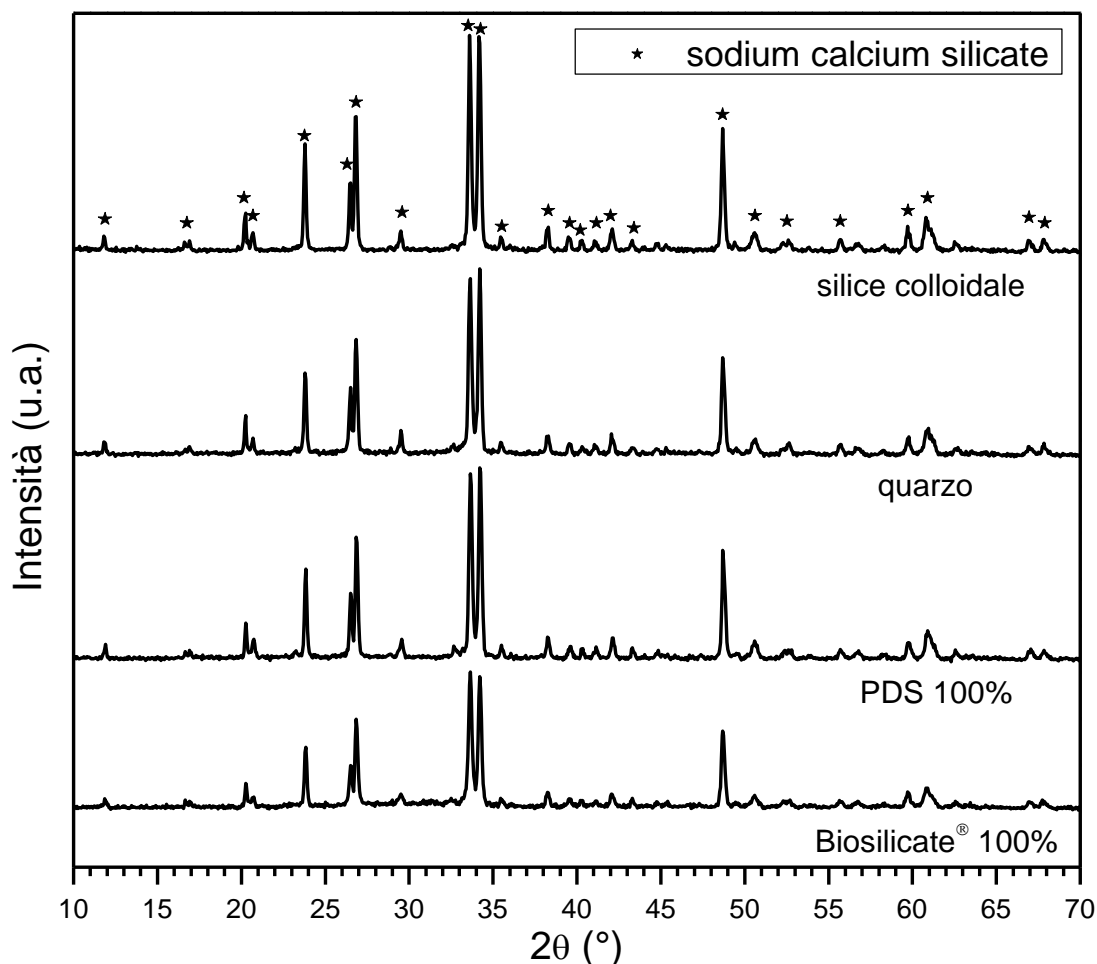


Figura 3.12 Confronto tra spettri Biosilicate® 100% - PDS 100% - Si quarzo 100% - Si colloidale 100%.
Tutti gli spettri provengono dall'analisi effettuata su pastiglie trattate a 1000 °C.

Questa analisi porta a confermare come particelle di dimensioni nanometriche favoriscano un'ottima interazione tra i reagenti coinvolti e di conseguenza una cristallizzazione accentuata del silicato.

Tuttavia, è fondamentale riportare la difficile formabilità della miscela così realizzata. La silice colloidale infatti, trovandosi in polveri così finemente disperse, reagisce moltissimo con i *fillers* appena vengono aggiunti alla miscela: disporre di particelle di dimensioni nano riduce i cammini di diffusione e aumenta la superficie specifica, facilitando globalmente il coinvolgimento delle particelle nelle reazioni con gli altri componenti della miscela, andando

ad aumentare moltissimo la sua viscosità in pochi istanti, come è possibile notare dalla Figura 3.13, ma senza che vi sia uniformità e senza creare legame tra i reagenti coinvolti.



Figura 3.13 (a sinistra) miscela realizzata con la Silice colloidale prima dell'essiccazione.
(a destra) miscela con Silice quarzo dopo essiccazione.

Quest'ultimo aspetto, appartiene anche alla miscela di quarzo, ed è il principale motivo per cui questi precursori non vengono presi in considerazione per la realizzazione della pasta per l'*Additive Manufacturing*, in quanto non garantiscono le stesse funzionalità derivate dal polimero preceramico silicone MK, che risulta svolgere bene il ruolo di *binder* (legante). Proprietà che, come vedremo al §4.3 risulta essere chiave in termini di stampabilità.

3.5 Misura delle proprietà fisiche: densità e ritiro geometrico

I calcoli per la densità apparente e la densità *bulk*, vengono eseguiti seguendo la normativa ASTM-C 373, "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products":

- la densità di *bulk* (B) è la densità calcolata sul volume totale occupato dal campione.
- la densità apparente (A) è la densità calcolata su un volume che esclude la porosità aperta.

Tabella 3.5 Densità apparente (A) e densità *bulk* (B) per i campioni al variare della composizione e del trattamento termico.

	1000		950		900	
	A [g/cm ³]	B [g/cm ³]	A [g/cm ³]	B [g/cm ³]	A [g/cm ³]	B [g/cm ³]
100% PDS	2,66 ± 0,03	2,11 ± 0,10	2,73 ± 0,04	1,59 ± 0,09	2,75 ± 0,05	1,19 ± 0,08
70% PDS - 30% Biosilicate®	2,69 ± 0,07	2,30 ± 0,08	2,82 ± 0,09	1,54 ± 0,06	2,78 ± 0,03	1,35 ± 0,05
30% PDS - 70% Biosilicate®	2,51 ± 0,05	2,40 ± 0,03	2,58 ± 0,08	2,11 ± 0,07	2,61 ± 0,07	1,80 ± 0,04
100% Biosilicate®	2,36 ± 0,9	2,32 ± 0,07	2,49 ± 0,05	2,46 ± 0,08	2,57 ± 0,08	2,53 ± 0,06

Si pone in evidenza che i valori relativi ad A, densità apparente, sono normalmente più alti di quelli relativi a B, densità di *bulk*, in quanto il volume su cui è calcolata A esclude lo spazio occupato dalla porosità aperta e quindi è inferiore al volume totale occupato dal campione con cui invece è calcolata B. Ciò che si può osservare dai dati della Tabella 3.5 è che la densità apparente A ha un andamento che resta all'incirca costante per tutte e quattro le formulazioni, tende ad essere più bassa a 1000 °C rispetto a quella misurata a 900 °C, ma con un cambiamento poco marcato. La densità di *bulk* invece, aumenta all'aumentare della temperatura di quasi 1 g/cm³, a dimostrare come la porosità all'interno della pastiglia diminuisca con le temperature più elevate, indice che conferma la scelta della temperatura a 1000 °C.

Effettuando le misure del diametro e dello spessore delle pastiglie dopo trattamento termico è possibile calcolare il ritiro geometrico. La formatura delle pastiglie infatti avviene in maniera ripetitiva e standard. Considerando per tutte 1 g di polvere predisposta nello stampo cilindrico in acciaio inossidabile, composto da camera e punzone, si ottengono pastiglie da 16,5 mm di diametro e spessore di 3 mm.

I valori in percentuale del ritiro sono riportati in Tabella 3.6 e 3.7.

Tabella 3.6 e 3.7 Percentuale di ritiro geometrico delle pastiglie in diametro e spessore al variare della T e della composizione.

DIAMETRO				
T	100% PDS	70% PDS - 30% Biosilicate®	30% PDS - 70% Biosilicate®	100% Biosilicate®
1000 °C	22,18 %	16,83 %	14,20 %	11,07 %
950 °C	16,97 %	12,71 %	13,72 %	11,15 %
900 °C	9,52 %	9,35 %	9,64 %	11,56 %

SPESSORE				
T	100% PDS	70% PDS - 30% Biosilicate®	30% PDS - 70% Biosilicate®	100% Biosilicate®
1000 °C	18,22 %	16,22 %	26,78 %	14,56 %
950 °C	7,67 %	7,22 %	24,67 %	19,78 %
900 °C	3,44 %	4,89 %	19,44 %	24,78 %

Tali valori permettono di vedere come all'aumentare della temperatura ci sia un forte aumento del ritiro geometrico per quanto riguarda campioni che contengono polimero

preceramico e *fillers*. Lo stesso non si può dire per quanto riguarda il vetro *Biosilicate*[®], che si comporta in maniera opposta. Questo da conferma di quanto presentato al §3.3.1, in particolare per due aspetti. Il primo indicato anche dalla curva TG delle Figure 3.8 e 3.9, dove si verifica per il PDS una forte perdita in peso con l'aumento della temperatura, evento che invece non avviene per il *Biosilicate*[®]. Ma soprattutto, per quanto riguarda i dati pretesi nella Tabella 3.4, riportante l'andamento della presenza di porosità in percentuale all'aumentare della temperatura: una diminuzione della porosità da circa il 50-55% al 20-25% coincide chiaramente con un'inevitabile ritiro geometrico.

3.6 Analisi SEM

Un'ultima analisi effettuata sulle pastiglie, in particolare sulla seconda sequenza di pastiglie (100% PDS; 70% PDS - 30% *Biosilicate*[®]; 30% PDS - 70% *Biosilicate*[®]; 100% *Biosilicate*[®]), permette di visualizzare la struttura a livello micrometrico, per verificare in particolare la presenza di porosità, cristallinità, eventuali agglomerazioni o comportamenti anomali della composizione specifica.

Nella Figura 3.14, 3.15 e 3.16 si possono osservare le sequenze delle micrografie realizzate al SEM a 500 – 100 – 30 μm per tutte quante le formulazioni, solamente per le pastiglie trattate a 1000 °C. L'analisi è stata effettuata incidendo e spezzando la pastiglia a metà, al fine di poter osservare la sezione trasversale di quest'ultime.

Nel dettaglio è possibile identificare le caratteristiche peculiari e le differenze tra le micrografie della formulazione 100% PDS rispetto a quella 100% *Biosilicate*[®]. Queste sono riassumibili in tre punti:

- Per entrambe le pastiglie sono presenti delle porosità distribuite uniformemente, ma in forma e dimensione differenti.
- Nelle micrografie più grandi è possibile identificare la presenza di cristalli solamente per quanto riguarda *Biosilicate*[®].
- La forma dei cristalli presenti nelle formulazioni in cui vi è *Biosilicate*[®] non ha spigoli vivi, come evidente con l'ingrandimento a 5 μm .

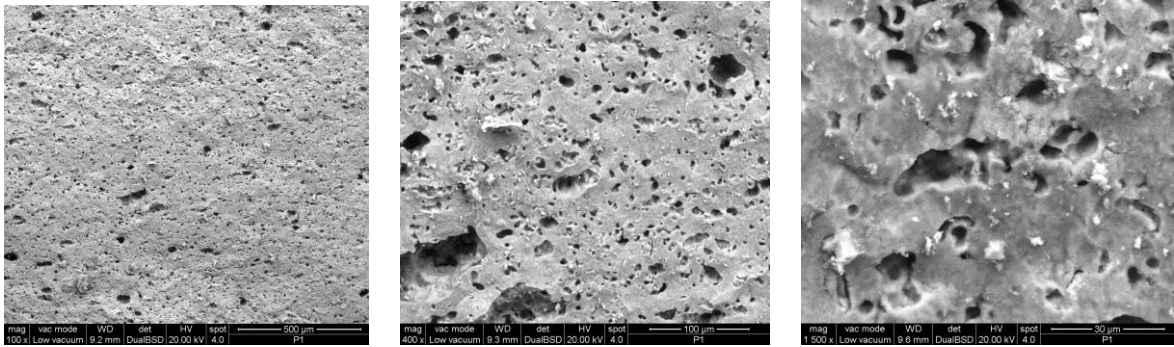


Figura 3.14 Micrografie SEM, 500 – 100 – 30 μm su pastiglie 100% PDS.

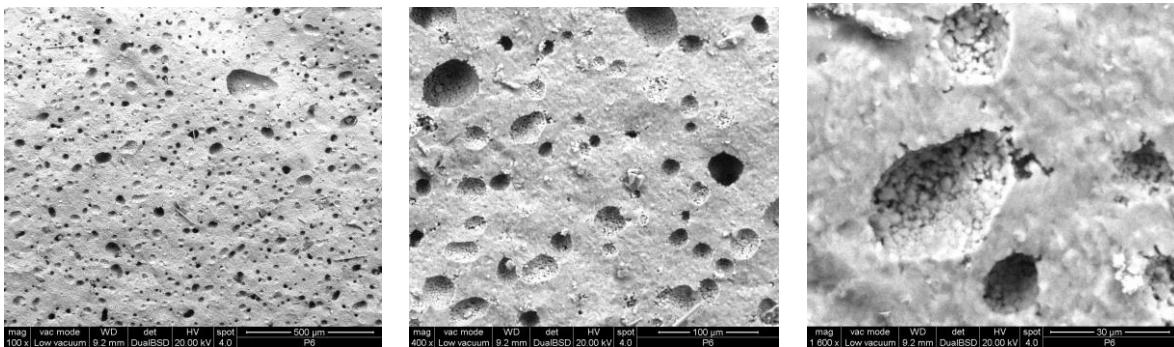


Figura 3.15 Micrografie SEM, rispettivamente a 500 – 100 – 30 μm su pastiglie 100% Biosilicate®.

Osservando l'ultima immagine relativa all'ingrandimento 30 μm si nota la presenza di cristalli all'interno delle porosità presenti, immerse nella matrice amorfa. Effettuando ingrandimenti a 10 e 5 μm, come in figura 3.16, è possibile visualizzare nel dettaglio la presenza e la morfologia di questi cristalli.

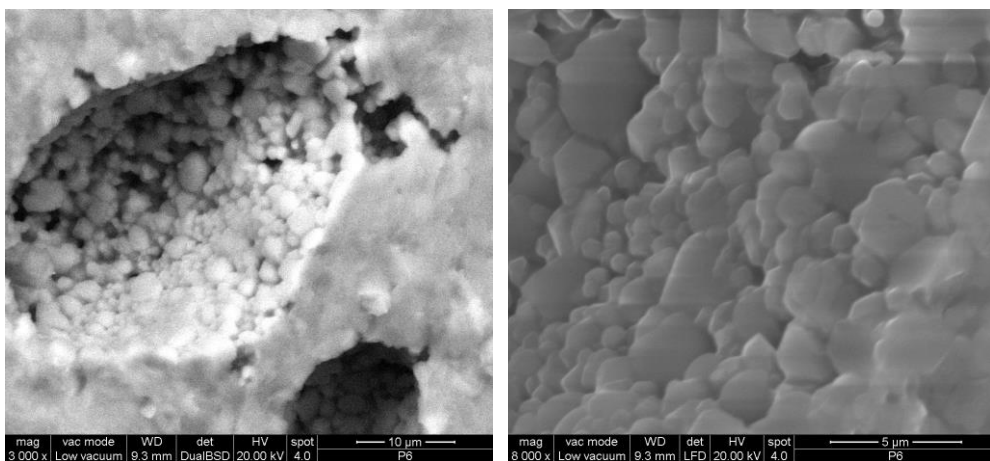


Figura 3.16 Micrografie SEM, rispettivamente a 10 - 5 μm su pastiglie 100% Biosilicate®.

Infine è possibile riportare il confronto anche per quanto riguarda il *low-glass approach* e l'*high-glass approach*. Nella prima formulazione, 70% PDS - 30% *Biosilicate*[®], è evidente, soprattutto agli ingrandimenti massimi 30 e 10 μm , come i cristalli notati nelle porosità della composizione 100% *Biosilicate*[®] siano invece distribuiti più omogeneamente in tutta la sezione. Nel secondo invece, 30% PDS - 70% *Biosilicate*[®], si evidenzia una struttura molto simile a quella presentata da 100% PDS, tuttavia ingrandendo bene a 10 μm , come si può notare nell'ultima immagine a destra della Figura 3.18, le porosità presentano le forme cristalline ritrovate nella formulazione *Biosilicate*[®] 100%.

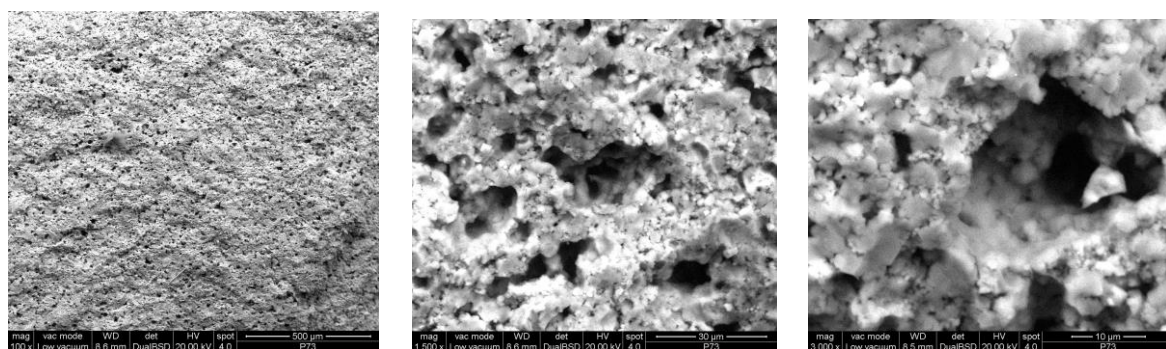


Figura 3.17 Micrografie SEM, rispettivamente a 500–30–10 μm su pastiglie 70% PDS - 30% *Biosilicate*[®].

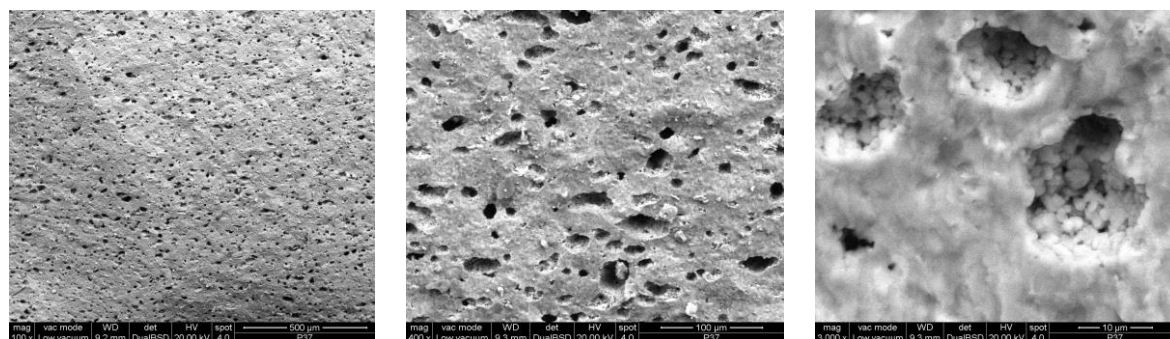


Figura 3.18 Micrografie SEM, rispettivamente a 500–100–10 μm su pastiglie 30% PDS - 70% *Biosilicate*[®].

Capitolo 4

Stampa Robocasting di *scaffolds* 3D

La seconda parte di questa Tesi sperimentale prevede la realizzazione dell'obiettivo principale dello studio: la verifica della formabilità del polimero preceramico e *fillers* tramite stampa 3D diretta. A fronte dei risultati ottenuti dall'analisi della composizione chimica delle pastiglie prodotte a varie formulazioni di PDS, *Biosilicate*[®] e interazioni tra i due, si vuole prima di tutto approfondire la ricerca per quanto concerne la composizione 100% PDS applicando ad essa la tecnologia di *Additive Manufacturing Robocasting/DIW* per stampare *scaffolds* 3D. Gli scopi sono ottenere strutture cellulari altamente porose ed omogenee, per poi effettuare le prove meccaniche sui campioni che si è potuto stampare al fine di ricavare una stima delle proprietà meccaniche. Successivamente, la realizzazione di *scaffolds* 3D, con formulazioni rappresentative del *low glass approach*, al fine di verificare l'interazione PDS-vetroceramico *Biosilicate*[®]. In particolare questa parte è stata sviluppata per verificare se la fase liquida prodotta da *Biosilicate*[®] durante la pirolisi possa evitare la presenza di microcricche facilmente generabili nel ceramico ottenuto con processo PDS. Questo studio permette di dimostrare come la tecnologia PDS sia applicabile ad una varietà di metodi di formatura mutuati dalle tecniche di produzione delle materie plastiche, nonostante la realizzazione delle paste del materiale in esame non siano per nulla semplici da ottenere. Infine, un ultimo *proof of concept* è stato dedicato alla realizzazione di *scaffolds* tramite tecnica di stampa indiretta, a partire da *layers* di polvere omogeneamente distribuiti e successivamente bagnato in maniera uniforme con opportuno solvente: inizialmente etanolo che essendo un solvente fortemente polare, genera un'iniziale buona dispersione e la presenza di gruppi idrossilici può determinare reazioni di sostituzione dei gruppi laterali nei siliconi con successiva reticolazione; in seconda battuta invece, è stato scelto l'isopropanolo. Lo stato dell'arte, che non viene indicato direttamente nel testo, è un riassunto delle fonti bibliografiche [22].

4.1 Gli *scaffolds*

Come già accennato nel primo capitolo introduttivo sui biomateriali, la sfida dei nostri giorni è quella di riuscire a passare dalla sostituzione dei tessuti viventi con protesi, alla reale rigenerazione dei tessuti. In particolare, si è visto al §1.2 che questo è reso possibile in virtù della disponibilità di materiali che siano al contempo bioattivi e biorisorbibili.

La rigenerazione dei tessuti può essere identificata in particolare con la *tissue engineering*, nella quale ci si serve solitamente di costrutti tridimensionali bioattivi e biorisorbibili, che prendono il nome di *scaffolds*.

4.1.1 Criteri di idealità per uno scaffold

Per poter interagire bene con l'ambiente biologico, riprodurre efficacemente la matrice extracellulare e fornire un corretto sostegno sia in termini di proprietà meccaniche sia per l'adesione delle cellule e la ricrescita dell'organismo, gli *scaffolds* devono possedere determinate caratteristiche. In particolare è richiesto di:

1. Fornire l'impalcatura (da cui il nome stesso "*scaffold*") per il tessuto neo-formato, permettendo la ripopolazione cellulare e la rivascolarizzazione;
2. Essere costituito da materiali biocompatibili, biorisorbibili e bioattivi;
3. Garantire la formazione di un legame forte e stabile con gli altri tessuti (tessuto osseo e tessuto molle), senza formare capsule fibrotiche;
4. Possedere proprietà meccaniche simili a quelle del tessuto da riparare, evitando fenomeni come lo *stress shielding*;
5. Essere facilmente riproducibile, anche in forma irregolare, riuscendo ad imitare la geometria del difetto che deve riparare;
6. Essere industrialmente riproducibile, ovvero fornire garanzie dal punto di vista del processo produttivo e che sia realizzabile su larga scala, oltre che sterilizzabile.^{17,31,32,[23]}

Il primo criterio è adeguatamente soddisfatto se lo *scaffold* possiede una struttura a porosità aperta. È necessario, per garantire la funzionalità dell'impianto, che la dimensione dei pori sia di almeno 100 µm. Infatti, tale dimensione garantisce la possibilità alle cellule di formare nuovo tessuto all'interno dello *scaffold* e contemporaneamente permette la

vascolarizzazione, necessaria al trasporto delle sostanze nutritive per mantenere in vita il nuovo tessuto.

Da tali criteri emergono quindi le caratteristiche che si è cercato di riprodurre nei campioni realizzati. Sia per quanto riguarda la realizzazione della stampa che delle schiume si è tentato di riprodurre geometrie con elevata porosità aperta, a volte anche superiore all'80% e di dimensioni maggiori o uguali ai 100 μm , per garantire, in un successivo test sulla bioattività, il popolamento da parte delle cellule e la vascolarizzazione. Inoltre con la stampa 3D in particolare si è cercato di realizzare una geometria tale da garantire una resistenza meccanica a compressione maggiore rispetto a quella caratteristica di materiali realizzati con altre tecniche come lo schiumaggio, questa proprietà è necessaria per permettere al costrutto di sostenere i carichi fisiologici dell'organismo umano.

4.1.2 Diverse tecniche per ottenere scaffolds bioceramici

Il biovetro è approvato dal FDA e dal marchio CE e utilizzato *in situ* sottoforma di polvere o *filler*, soprattutto in applicazioni odontoiatriche (*Novamin*[®], *Novabone*[®], *Perioglass*[®]) o come riempitivo per riparazioni ossee. Oppure si trova anche in forma monolitica come innesti solidi, ottenuti soprattutto dalla sinterizzazione di polveri per fusione (*melt-derived glasses*)

La più semplice tecnica utilizzata è la **sinterizzazione** di particelle, per questo processo è possibile utilizzare anche degli agenti porogeni per far sì che ci siano più porosità, oppure anche la presenza di determinati *fillers* che durante la sinterizzazione bruciano e formano gas che viene rilasciato generando appunto porosità.

Un'altra tecnologia utilizzata è ad esempio il **gel-casting**. Per questa viene prima promossa la gelificazione e successivamente la miscela viene fatta schiumare agitandola; infine si procede con la sinterizzazione sopra i 1300 °C.¹⁷

Infine, è possibile citare l'ottenimento per **replica**, il quale consiste nell'immersione di una schiuma poliuretana a celle aperte in uno *slurry* ceramico sotto vuoto, in modo da consentire allo *slurry* di penetrare nei pori della schiuma. In seguito a un trattamento termico sui 200-300°C i componenti organici bruciano e a 1350°C sinterizza la schiuma ceramica, producendo uno *scaffold* con porosità interconnessa. [23]

Altre tecnologie a cui si può ricorrere per formare materiali ceramici cellulari vengono classificate con il nome di **Rapid Prototyping**, tra cui si possono citare: stereolitografia,

sinterizzazione laser selettiva, *3D-printing*, *Fused Deposition Modeling* e simili. Nei paragrafi seguenti verranno riportate le tecniche utilizzate in questo lavoro e i rispettivi vantaggi.

4.2 Additive Manufacturing

Additive Manufacturing o Manifattura Additiva (AM), denominata anche come *Solid Freeform Fabrication* (SFF), Prototipazione Rapida (RP), o la stampa 3D, descrive una classe di tecnologie. Essa è definita dalla ASTM F2792-12a (*Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies*) come “*the process of joining materials to make objects from 3D model data, usually layer upon layer, as opposed to subtractive manufacturing methodologies, such as traditional machining*”.

La stampa 3D di materiali ceramici è ottenuta tramite diverse tecnologie che stanno ottenendo crescente interesse nella ricerca scientifica, in quanto sono in pieno sviluppo e continuo miglioramento. Nonostante le tecniche siano differenti l'una dall'altra il principio di base, secondo il quale si ottiene la parte desiderata, è sempre lo stesso per *l'Additive Manufacturing*. Ovvero, a partire da un modello virtuale 3D e dal materiale in forma di polveri (*powder*) oppure paste (*ink*), si ottiene il campione desiderato per formatura diretta tramite l'aggiunta di materiale per strati sovrapposti e successivi, seguendo la geometria proposta dal modello 3D.

Questo concetto è esattamente l'opposto rispetto alla tecnologia sottrattiva, come ad esempio la tornitura.

La manifattura di ceramici è stata adoperata per fabbricare strutture porose con buona parte di queste tecniche di stampa 3D, presentate al §4.2.1, applicate con successo in diversi campi, come per esempio *scaffolds* per applicazioni biomediche, filtri o strutture leggere reticolari. Principalmente il successo della stampa in questa produzione è dovuto alla sua potenzialità di ottenere buone proprietà meccaniche grazie anche alla minimizzazione della porosità strutturale; garantire comunque di realizzare geometrie tridimensionali che abbiano porosità (tra un *layer* e l'altro), oppure programmare la presenza di una certa quantità di porosità residua nella parte solida ceramica dello *scaffold*, proprio per soddisfare i requisiti biomedicali.

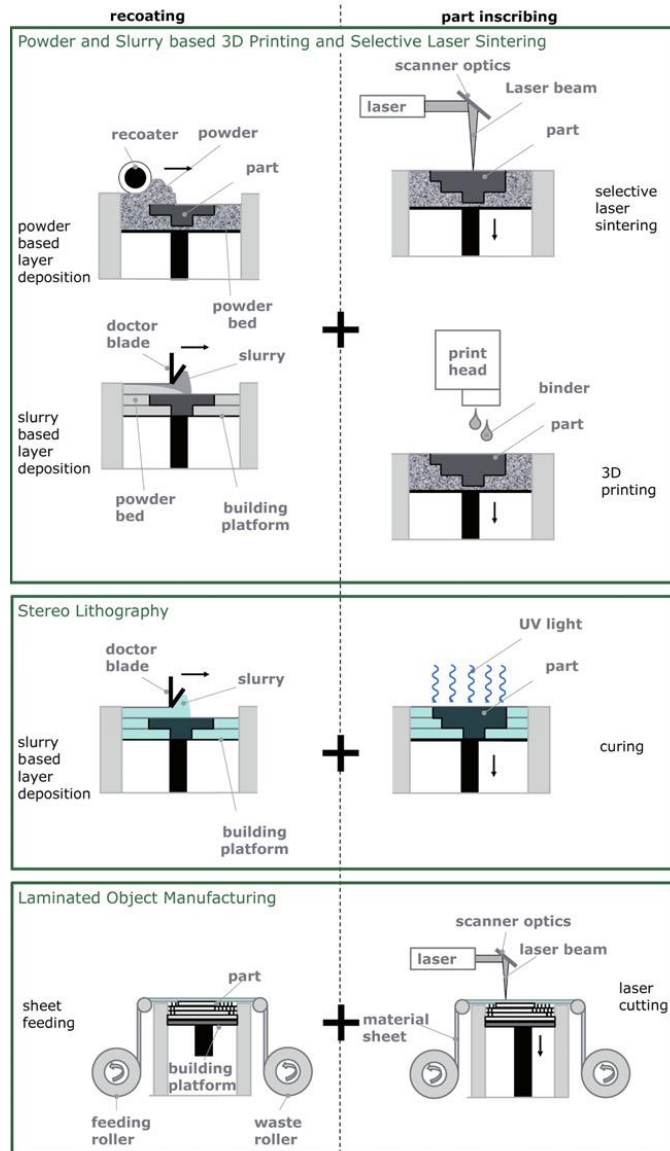
4.2.1 Tecnologie di stampa dell'Additive Manufacturing

Tra le varie tecnologie presenti per il *Rapid Prototyping* si può effettuare una macro classificazione in due grandi categorie:

1. Le tecniche definite come “**stampa diretta**”, in cui il materiale viene direttamente depositato nel punto di interesse a formare la geometria desiderata. A questa categoria appartengono:
 - la *Direct Inkjet Printing* (DIP)
 - deposizione di singole gocce di miscela ceramica.
 - la *Direct Ink Writing* (DIW) o *Robocasting*
 - *Fused Deposition Modeling* (FDM)
 - entrambe basate sull'estrusione di filamento polimerico/ceramico

2. Le tecniche nominate di “**stampa indiretta**”, nelle quali il primo strato viene direttamente depositato, per poter formare un basamento, mentre i successivi *layers* vengono realizzati disponendo uno strato ben calibrato di polvere di materiale e successiva realizzazione del composto finale tramite passaggio di laser o leganti (solventi). Il materiale in eccesso agisce da supporto nei confronti dei *layers* successivi e al termine della stampa viene rimosso. Tra queste tecnologie si trovano:
 - *Powder Based 3D Printing*(P-3DP)
 - si effettua una compattazione locale di strati di polvere tramite collanti.
 - La *Selective Laser Sintering* (SLS)
 - dove l'incisione avviene tramite tecniche laser.
 - *Stereolitografia* (SL)
 - basata sulla fotopolimerizzazione localizzata.

indirect AM technologies



direct AM technologies

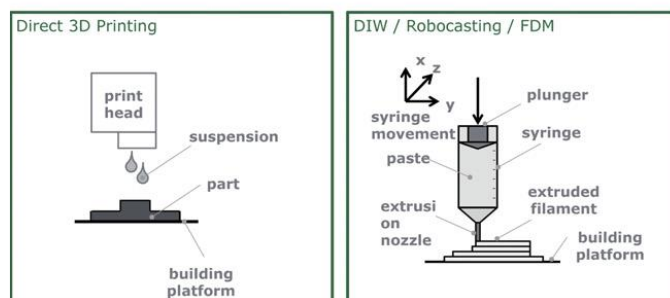


Figura 4.1 Schema delle tecniche di Additive Manufacturing. In alto stampa Indiretta, sotto stampa Diretta. [22]

4.3 Robocasting, Direct Ink Writing (DIW), Fused Deposition Modeling (FDM), Stampa 3D

La deposizione diretta di prodotti ceramici è senza dubbio la tecnologia di *Additive Manufacturing* più utilizzata per la generazione di strutture porose. Essa consiste nell'estrusione attraverso un ugello di una pasta ceramica viscosa sotto forma di un filamento. Il controllo delle proprietà reologiche del filamento è essenziale per evitare la deformazione del pezzo dopo l'estrusione e cedimenti improvvisi del filamento. La tecnica è stata originariamente brevettata e sviluppata da Cesarano al *Sandia National Laboratories* negli Stati Uniti sotto il nome di "*Robocasting*".³³ Nella stampa 3D, la sospensione di ceramica subisce una trasformazione da un comportamento pseudoplastico a un comportamento dilatante quando viene estrusa in aria, fenomeno che viene innescato da un leggero essiccamento dell'inchiostro, per effetto dell'evaporazione del solvente con la quale viene preparata. L'essiccazione in aria, tuttavia, limita il diametro minimo dell'ugello per la stampa ad un valore di circa 500 micron. Per evitare che questi problemi si manifestino, gli inchiostri sono stati sviluppati appositamente e l'estrusione viene effettuata con immersione in apposito bagno (spesso di olio - $\rho_{oil} = 0.92 \text{ g/cm}^3$) per accogliere il pezzo stampato ed evitare che la superficie esterna si secchi, intasando l'ugello e deformando la parte.

Scaffolds prodotti con DIW possiedono generalmente migliori proprietà meccaniche rispetto agli *scaffolds* prodotti dalle tecnologie a base di polvere. La Figura 4.2 mostra la dipendenza della resistenza a compressione della porosità presenti, per diversi *scaffolds* porosi fabbricati utilizzando diverse tecnologie di *Additive Manufacturing* ed aventi una porosità totale in un ampio intervallo (20-80% del volume). Non è facile confrontare direttamente *scaffolds* con differenti geometrie e realizzati in materiali differenti, ma gli esempi riportati includono solamente biomateriali, basati principalmente su fosfati di calcio. *Scaffolds* prodotti con stampa 3D possiedono generalmente una geometria cubica con pori ortogonali, mentre quelli prodotti con tecniche *Additive Manufacturing* indirette hanno per lo più una geometria cilindrica con pori ortogonali o radiali. È possibile sviluppare entrambe le geometrie sia con tecniche dirette che indirette, ma nel caso della DIW è utilizzata una geometria cubica perché semplifica il percorso di deposizione, considerando che le tecnologie indirette sono quasi indipendenti dalla geometria.

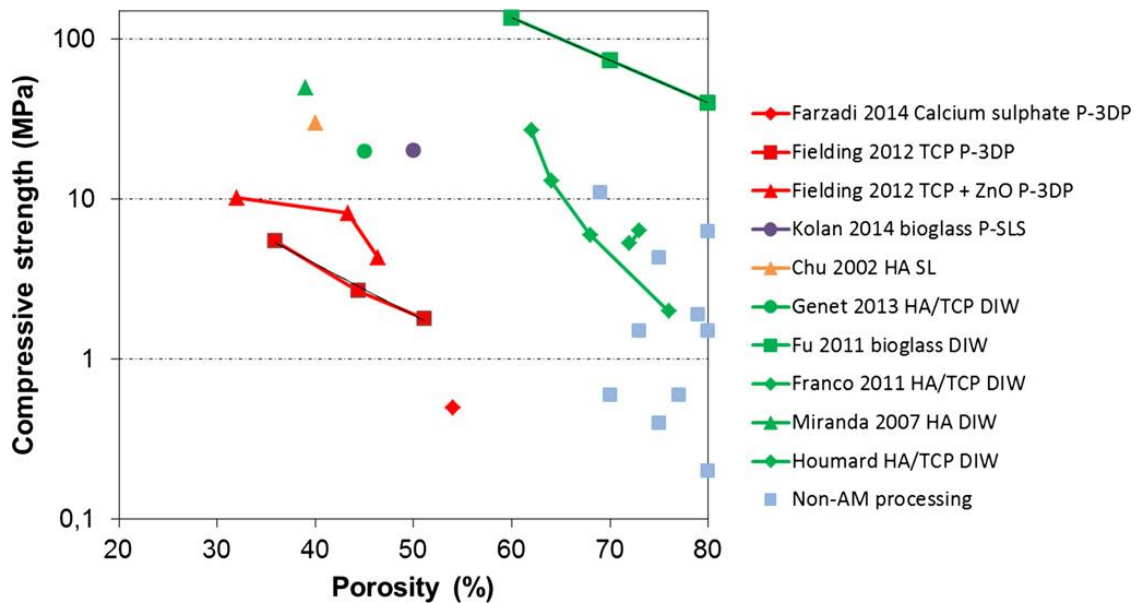


Figura 4.2 Resistenza a compressione vs. porosità per componenti bioceramici porosi realizzati utilizzando differenti tecnologie di Additive Manufacturing. [22]

Tracciando l'asse y con una scala logaritmica è possibile osservare che i dati di resistenza tendono a seguire una dipendenza lineare con la porosità, corrispondente ad una legge esponenziale nota:

$$\sigma(P) = \sigma_0 \cdot e^{-bP} \quad (4.1)$$

dove: $\sigma(P)$ è la resistenza a compressione, σ_0 una costante correlata alla resistenza del materiale senza porosità, b un'altra costante e P la porosità.³⁴

I valori assoluti di resistenza alla compressione sono distribuiti in un ampio intervallo di valori, da 0,5 a oltre 100 MPa. Tuttavia, vi è una tendenza chiara: *scaffolds* prodotti con tecnica P-3DP hanno, in particolare, una forza che è di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla resistenza di *scaffolds* realizzati da DIW. Sembra ragionevole correlare questa osservazione con la presenza di microporosità nei filamenti depositi per ottenere gli *scaffolds*. Ovvero, anche se questo valore dipende dallo specifico materiale utilizzato, vi è una chiara influenza proveniente dal processo produttivo utilizzato. Parti prodotte dalla P-3DP generalmente hanno un alto livello di microporosità residua, mentre le parti ottenute con processi a base fluida, come nel caso DIW, possono essere prodotti considerati quasi totalmente densi dopo la sinterizzazione.

4.4 Direct Ink Writing di PDS 100%

La tecnologia PDS per ottenere silicati da polimeri preceramici e *fillers* offre una valida alternativa al tradizionale percorso di trasformazione della polvere, non solo in termini di tecnologie di fabbricazione classiche, ma anche per quanto riguarda l'*Additive Manufacturing*. Il notevole vantaggio di PDS, come già spiegato al §2.3.1, nasce dalla loro relativamente semplice trasformazione partendo dai precursori polimerici, che permette ai componenti di essere fabbricati utilizzando tecnologie adatte per i polimeri e per la produzione di materie plastiche.

4.4.1 Procedura sperimentale

Come è stato accennato al §3.1.1 per la formatura delle pastiglie, anche la preparazione della miscela, comunemente chiamata “inchiostro” (in inglese *ink*) per la stampa *Robocasting*, necessita di un accurato procedimento di lavorazione delle materie prime e di interazione tra le stesse. Non solo la miscela di polimero preceramico e *fillers* richiede un preciso lavoro per poter formare un buon prodotto finito, ma anche la realizzazione della geometria e la scrittura del codice macchina sono passaggi molto importanti per poter permettere alla stampante di riprodurre fedelmente quanto desiderato. Questi due punti di partenza sono fondamentali e richiedono precisione e cura dei dettagli per poter realizzare un materiale preceramico adatto a convertirsi attraverso trattamento termico in un silicato che sia il più possibile funzionale.

4.4.1.1 Realizzazione della geometria e scrittura del G-code

Il primo passaggio per poter realizzare lo *scaffolds* è la realizzazione della geometria più adatta alla stampa. Tramite *software* CAD 3D è possibile disegnare la geometria come desiderata. Nel caso specifico si è fatto uso di *Rhinoceros*, comunemente chiamato *Rhino*, un *software* applicativo commerciale per la modellazione 3D di superfici *free form* (*Robert McNeel & Associates*, Seattle, Washington, USA), adatto a realizzare geometrie relativamente semplici come quella richiesta per lo *scaffold*.

Principalmente sono state realizzate due categorie di *scaffolds*:

- La prima geometria prevede stratificazione di due *layers* ortogonali: il primo orientato a 0° il secondo a 90° rispetto all'orizzontale; per un totale di dieci *layers*. (Figura 4.3)
- La seconda geometria, più articolata, prevede la stratificazione di quattro *layers*: il primo orientato a 0°, poi a 45° e a 135° e infine un ultimo a 90°, sempre rispetto l'orizzontale; per un totale di dodici *layers*.

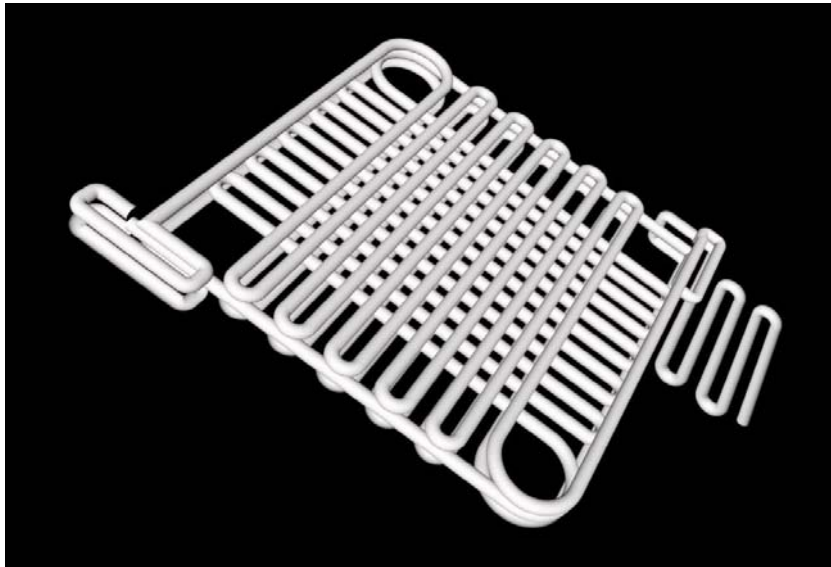


Figura 4.3 rappresentazione del file .stl della geometria scaffolds "0°-90°".

Delle due geometrie realizzate sono state poi effettuate modifiche dimensionali al fine di ottenere diverse porosità aperte e interconnesse. In particolare, queste sono suddivisibili in tre sottocategorie:

- porosità da 0,6 mm – 200 μm in meno rispetto al diametro del filamento
- porosità da 0,8 mm – della stessa dimensione del filamento
- porosità da 1,0 mm – 200 μm in più rispetto al diametro del filamento.

Per tutte queste categorie la dimensione del filamento prevista è di 800 μm (0,8 mm), in quanto per la tipologia di inchiostro realizzato in questo studio, risulta difficile realizzare stampe con diametro minore, per la dimensione delle polveri di partenza e per la facile formazione di agglomerati durante la formatura dell'inchiostro.

Una volta disegnata la geometria tramite i programmi di modellazione e creato il file .stl si procede con la scrittura del G-code. Utilizzando il *software Repetier-Host* (Copyright © 2012-2016 *Hot-World GmbH & Co. KG*, Knickelsdorf, Willich, Germania) è stato possibile

convertire il disegno in un linguaggio comprensibile alla stampante 3D. Viene effettuato quindi lo *slicing* del modello realizzato (con l'ausilio del software *Slic3r*) che grazie ad una serie di parametri impostati elabora il modello 3D, calcolando il percorso più efficiente che la stampante 3D deve fare per ottenere il risultato migliore. In particolare il programma seziona il modello in "fette" (*slices* – da cui prende il nome il software stesso) generando i percorsi che l'ugello dovrà percorrere e calcolando le quantità di materiale in uscita impostando velocità di flusso e della macchina.

Successivo compito è quello di rielaborare ciò che è stato generato automaticamente, in particolare per quanto riguarda il percorso che l'ugello dovrà effettuare, l'altezza di ogni *layers*, la velocità della macchina e del flusso stabilite e la ripetizione del codice al fine di ottenere stratificazione desiderata.

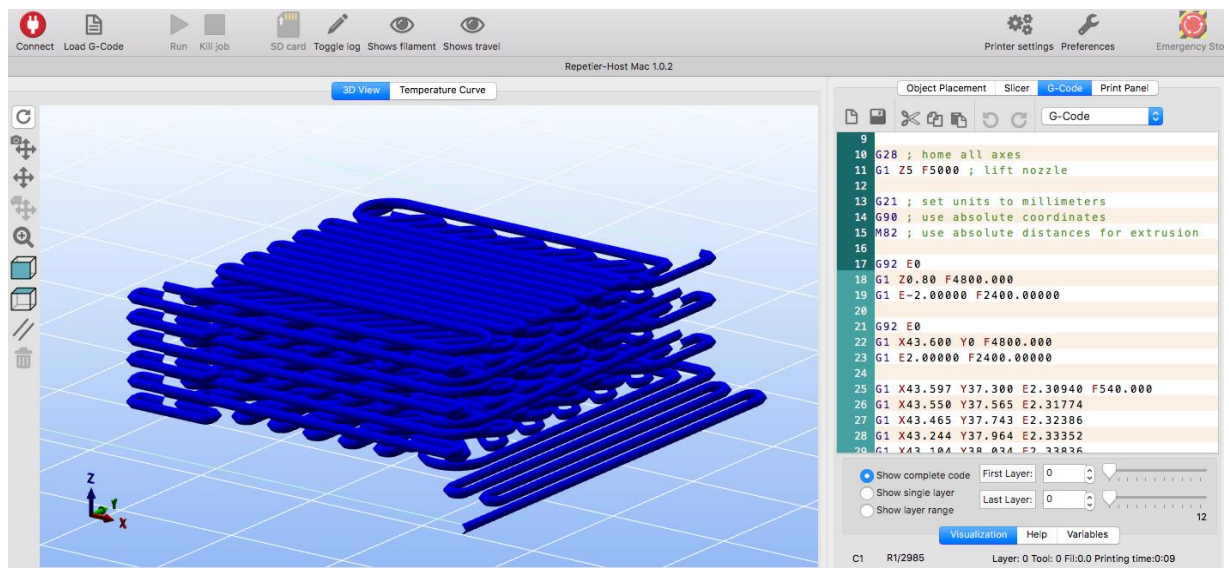


Figura 4.4 Schermata di Repetier-Host, relativa alla generazione del G-code per il modello di geometria 0° - 45° - 135° - 90° .

Come è possibile notare anche dalla Figura 4.4, il programma permette anche il controllo manuale della stampante durante il funzionamento della macchina.

Per quanto riguarda il susseguirsi del presente lavoro di tesi verrà presa in considerazione la geometria già ottimizzata per la realizzazione di *scaffolds* con filamento e porosità da 800 μm (0,8 mm).

4.4.1.2 Preparazione dell'Inchiostro

Il secondo passaggio fondamentale della fase preparatoria alla *Robocasting* è l'ottenimento dell'inchiostro di consistenza adatta alla stampa. In particolare dunque, le proprietà reologiche devono essere controllate e i quantitativi delle materie prime devono essere tali da fornire una corretta viscosità all'impasto: né troppo bassa da non poter garantire il mantenimento della forma durante l'estrusione e la deposizione del filamento; né eccessivamente alta da non permettere alla pressione esercitata dall'aria di spingere il materiale verso l'ugello, nemmeno con l'aiuto della vite, che ne garantisce la lavorazione proprio durante il passaggio dalla siringa all'ugello.

Per la composizione è stato utilizzato il polimero preceramico polisilossanico MK, disponibile in commercio in forma di polvere, (*Wacker-Chemie GmbH*, Monaco di Baviera, Germania). È stato considerato come fonte di silice con una resa ceramica del 84 % in peso. Come già detto in precedenza al §.3.1, MK è più reattivo rispetto al silicone in forma liquida ad H62C (resa ceramica del 58 %) e inoltre presenta una ridotta evoluzione in fumi durante la pirolisi riducendo quindi il ritiro volumetrico, la perdita di peso e la formazione di micro e macro porosità.

Sono stati poi utilizzati il carbonato di calcio, CaCO_3 ($< 10 \mu\text{m}$, *Industrie Bitossi*, Vinci, Italia) e carbonato di sodio, NaCO_3 (*Sigma-Aldrich*, Germany) come dei *fillers* attivi. Mentre *sodium phosphate dibasic* in forma anidra, $\text{HN}_2\text{O}_4\text{P}$ (*Sigma-Aldrich*, Germany) aggiunto come riempitivo secondario. Inoltre, essenziale l'apporto di Silica fume, SiO_2 (*Aerosil R106*, Evonik, Germania; 3.55 wt% della resa ceramica totale), utilizzata allo scopo di modificare il comportamento reologico dell'inchiostro. La Silica fume svolge dunque il ruolo di addensante e di agente tixotropico in solventi a basso peso molecolare.

Tutte le materie prime utilizzate sono in forma di polvere, e questo richiede l'intervento di un solvente a leggero carattere polare, nel caso specifico l'isopropanolo $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

In particolare, la polvere di MK disciolta inizialmente nell'alcool isopropilico, può variare la viscosità della pasta in un ampio intervallo anche solo alla minima variazione di quantità in gioco.

Ecco che le variabili su cui poter effettuare delle modifiche per modulare le proprietà reologiche dell'inchiostro di questa composizione sono quindi: la quantità di isopropanolo e la quantità di Silica fume. In particolare dagli studi effettuati da A. Zocca e al.^[24], si può prendere spunto per la realizzazione dei quantitativi in peso per la realizzazione

dell'inchiostro dalla viscosità più adatta alla stampa *Robocasting*. Principalmente, la quantità di Silica fume appropriata per il raggiungimento della reologia desiderata è il 10 % in peso, espressa come quantità di (Silica fume)/(silice totale), dove silice totale è la silice fornita dal polimero preceramico (resa ceramica 84%) più la Silica fume. Allo stesso modo l'isopropanolo in miscela è il 27 vol%, volume totale calcolato considerando il quantitativo in grammi e la densità di tutte le polveri in gioco (polimero preceramico e *fillers*).

È possibile dunque elencare gli *step* seguiti per l'ottenimento dell'inchiostro adatto alla realizzazione della stampa.:

- Disciogliere l'MK nell'alcool isopropilico C_3H_8O → 27 vol% del volume totale.
- Miscelare la miscela silicone MK-isopropanolo con la polvere di Silica fume, con l'utilizzo di un mulino a palle in una giara d'allumina (60 min a 150 rpm, *Pulverisette 7 planetary ball mill*, Fritsch, Idar-Oberstein, Germania).
- Solamente all'ottenimento di una soluzione limpida, senza la presenza di agglomerati e grumi, si può procedere con l'aggiunta dei *fillers*:
 - $CaCO_3$ → < 10 μm – fornito
 - $NaCO_3$ → < 38 μm – tramite macinazione meccanica e setacciamento
 - HNa_2O_4P → < 38 μm – tramite setacciamento

È risultato importante, come deciso al §3.2.1.3, prima di introdurre nella soluzione di alcool isopropilico e silicone, che le polveri nelle giuste quantità fossero miscelate insieme a secco, tramite mortaio, cercando di mescolarle il più possibile, e successivamente setacciate insieme, tanto da formare un'omogenea miscela a secco.

- Una volta aggiunte lentamente le cariche, con l'ausilio di una spatola per una migliore interazione con la miscela MK-isopropanolo-Silica fume, mescolare nuovamente utilizzando il mulino a sfere per 4 ore a 400 rpm, per rompere gli aggregati di polvere ed ottenere una migliore omogeneità dell'inchiostro, con lo scopo di avere un flusso continuo attraverso l'ugello durante la stampa 3D. Proprio per evitare che si formino questi agglomerati, è necessario che le dimensioni delle particelle siano almeno quelle presentate e che sia effettuata la miscelazione a secco prima del loro inserimento nella giara.



Figura 4.5 Fasi del processo di realizzazione dell'inchiostro:
 (sinistra) miscela MK–isopropanolo–Silica fume; (centro) aggiunta dei fillers; (destra) inchiostro pronto.

Riassumendo, l'ottenimento della miscela è stato inizialmente svolto con queste quantità indicative:

- Alcool isopropilico → 7,5 ml (27 vol.%).
- Silica fume → 10% in peso.
- MK → 90% in peso rispetto al quantitativo utilizzato per le pastiglie.

Tuttavia l'inchiostro non è risultato della giusta consistenza, o meglio, dopo l'aggiunta dei *fillers* e la successiva miscelazione servendosi del mulino a sfere per 4 ore, si presentava con troppi agglomerati, poco omogeneo e quasi completamente solidificato.

Si è dunque tentato di fare alcune osservazioni, nonostante la dimensione delle polveri non fosse eccessivamente fine, sul numero e sulla quantità delle cariche presenti per quanto riguarda l'influenza sulla reologia dell'inchiostro. In particolare, più piccole sono le particelle, più vi è superficie di interazione, dunque più attrito e di conseguenza più viscosità. Nel caso specifico, la quantità dei riempitivi, produce delle variazioni sul suo comportamento reologico e sulla viscosità tanto da far incontrare difficoltà nel processo di miscelazione e omogeneizzazione di polimero e *fillers*.

Si è scelto dunque di considerare un quantitativo maggiore di isopropanolo, in sequenza i seguenti valori corrispondenti a ogni tentativo:

- 10 ml (33,5 vol.%); 12,5 ml (38.7 vol.%); 15 ml (43 vol.%).

Per tutti questi tentativi, con quantità di alcool isopropilico molto alto rispetto al volume percentuale, l'omogeneità della pasta risultava molto buona, ma al mattino seguente la pasta

si presentava in forma completamente solidificata, quasi in uno stato gommoso, al punto da non consentire alcuna possibilità di stampa.

Questa fase della procedura sperimentale eseguita ha permesso di dedurre che la miscela solidificava durante la notte per motivi non ancora completamente compresi, legati all'interazione tra le polveri in gioco e non all'evaporazione dell'isopropanolo.

Si è in definitiva optato per la realizzazione dell'inchiostro con due nuovi quantitativi di solvente e in particolare di effettuare la stampa immediatamente dopo le 4 ore di lavorazione al mulino. I due quantitativi sono i seguenti:

- 8,5 ml (29,9 vol.); 8 ml (28,7 vol.).

Questo ci ha permesso di verificare le considerazioni conclusive tratte da A. Zocca e al.^[24], anche per quanto concerne questo tipo di inchiostro ottenuto con *fillers* diversi. In particolare, come una minima variazione di quantità del solvente (0,5 ml – circa 0,15 g), comporti notevoli differenze nell'ottenimento dell'inchiostro per la stampa.

Con la seguente nuova formulazione è stato possibile effettuare la stampa:

- Alcool isopropilico → 8,0 ml (28,7 vol.).
- Silica fume → 10% in peso.
- MK → 90% in peso rispetto al quantitativo utilizzato per le pastiglie.

4.4.1.3 Stampa *Robocasting* e ceramizzazione

Una volta realizzato l'inchiostro della giusta viscosità, verificata dal mantenimento della forma del filamento con una stampa a mano, è possibile proseguire la procedura sperimentale con la deposizione del filamento secondo la geometria realizzata e opportunamente convertita in G-code. Prima di tutto è necessario attrezzare la macchina utilizzata: la *Delta 20x40* (*Wasp*, Massa Lombarda, Italia), una stampante 3D adatta alle lavorazioni di materiali polimerici, ma anche di materiali ceramici come l'argilla e la porcellana. Pur non essendo una stampante propriamente adatta all'*Additive Manufacturing* di biomateriali realizzati da preceramici e *fillers*, la caratteristica del materiale e la sua capacità a prestarsi a questo tipo di formabilità, permettono di servirsene comunque.

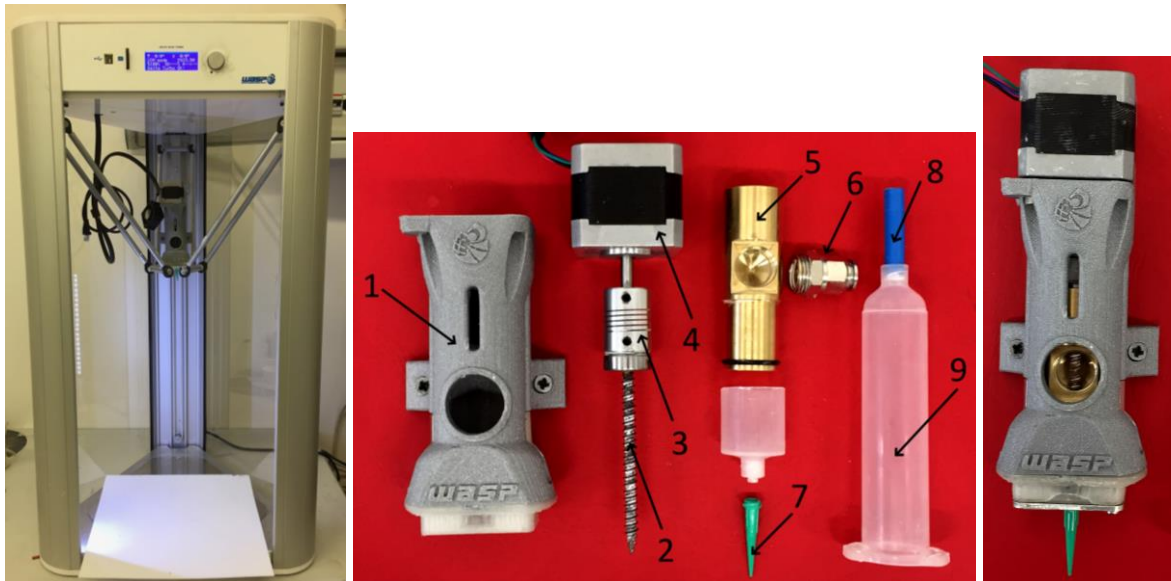


Figura 4.6 (sinistra) Delta 20x40 (Wasp, Massa Lombarda, Italia);
 (centro) componenti dell'estrusore tra cui l'ugello conico (EFD, Westlake, Ohio)
 (destra) componenti dell'estrusore e ugello assemblati.

Come si può notare anche dalle immagini di destra della Figura 4.6, i componenti assemblati e inseriti all'interno della copertura in ABS dell'estrusore (1) svolgono funzioni importanti per la buona riuscita della deposizione del filamento:

- **Componente in ottone** (5) è finalizzato al passaggio del materiale in stretto contatto con la vite per essere lavorato durante il processo. La filettatura permette il fissaggio, tramite raccordo (6) e tubo per l'aria compressa da 0,8 mm (8), con il serbatoio esterno (nel caso in esame, una siringa – 9 – è sufficiente per contenere un quantitativo totale di circa 80 g, proveniente dalla lavorazione simultanea di due giare). Questo componente realizzato appositamente per stampa di biomateriali, a differenza di quello in Nylon precedentemente utilizzato, garantisce maggior tenuta e meno perdite di materiale e di pressione, che rischiano di causare la formazione di vuoti d'aria non voluti durante il processo.
- **Sistema motore** (4) – **accoppiatore** (3) – **vite** (2), collegati alla macchina, vengono fatti lavorare ad un numero di giri adatto per garantire all'inchiostro la miglior velocità di flusso, affinché arrivi la quantità giusta da estrudere in prossimità dell'ugello. Tale velocità di flusso così come la velocità della macchina, ovvero del sistema telaio-ugello, viene decisa e impostata dall'operatore tramite l'apposito *display* (immagine di sinistra della Figura 4.6) con cui è possibile interfacciarsi e controllare tutto il processo, in particolare osservando la deposizione del filamento.

- **Ugello conico** (EFD, Westlake, Ohio) (7), dal diametro di 0,81 mm, per poter estrarre un filamento dal diametro finale compreso tra $800 \div 900 \mu\text{m}$.

Dopo aver impostato la corretta altezza di stampa, affinché il movimento del sistema telaio-ugello raggiunga la giusta posizione per depositare correttamente il primo *layer*, quindi di conseguenza tutti gli altri, sul piatto di stampa, è possibile eseguire la stampa degli *scaffolds*, come si può osservare dalla sequenza di immagini della Figura 4.7.



Figura 4.7 Sequenza di realizzazione della stampa di scaffolds ($\phi = 800 \mu\text{m}$; porosità 0,8 mm).

Una volta terminata la stampa *Robocasting* di 7 *scaffolds* con un quantitativo di inchiostro di circa 70 g effettivi (escluse le perdite) è necessario lasciarli all'aria per un periodo adatto all'essiccazione e successivamente posizzarli in una stufa tra i 70 e gli 80 °C, affinché vi sia la completa evaporazione dell'alcool isopropilico. Terminato questo periodo, di circa tre settimane si può effettuare il trattamento termico per la conversione da polimero preceramico e *fillers* a ceramico a base di silicati.

Quest'ultimo *step* previsto dalla tecnologia PDS per la ceramizzazione è avvenuto secondo questo trattamento termico, presente anche graficamente alla Figura 4.8:

- Prima rampa di riscaldamento: velocità di 1.0 °C/min fino a 500 °C.
- 3 h a temperatura costante di 500 °C.
- Seconda rampa di riscaldamento: velocità di 1.0 °C/min.
- 1 h a temperatura costante 1000 °C.
- Raffreddamento fino a T_{amb} con una rampa da 5 °C/min.

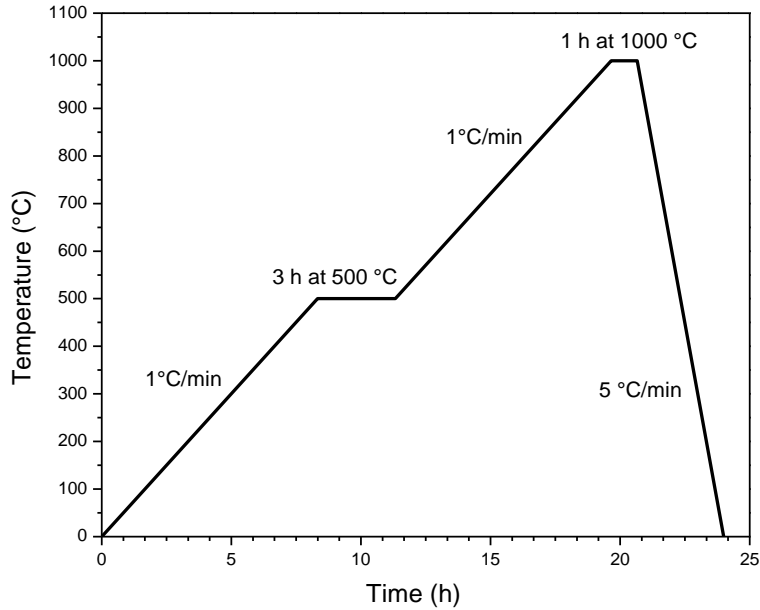


Figura 4.8: Schematizzazione del trattamento termico a cui sono stati sottoposti i campioni per ottenere la conversione a ceramici.

La scelta della temperatura di ceramizzazione di 1000 °C, deriva dalle considerazioni fatte al §3.3.1. Invece la decisione di mantenere lo *scaffolds* alla temperatura di 500 °C è ripresa dagli studi DTA-TG di A. Zocca et al.^[24] sulla decomposizione del polimero preceramico MK.

4.4.2 Discussione dei risultati ottenuti

Finito il trattamento termico, gli *scaffolds* si presentano di colore grigio chiaro, tendente al bianco. Confrontando uno *scaffold* prima del trattamento termico, quindi ancora in stato polimerico, con quello ceramico, si possono notare subito alcune differenze, grazie anche all'aiuto delle immagini in Figura 4.8, che verranno poi approfondite con le analisi successive. In particolare:

- La differenza di colore → il polimero preceramico è perfettamente bianco; il silicato, invece, risulta essere leggermente grigio. La pirolisi è stata condotta in atmosfera ossidante, cioè in aria, dunque il C dovrebbe essere ossidato a CO₂. Probabilmente quest'ultimo non si è completamente ossidato, tanto da conferire quel leggero tenore di grigio alla struttura.
- La differenza delle dimensioni → così come è avvenuto per le pastiglie, anche per gli *scaffolds* si è verificato un certo ritiro geometrico, che sarà poi discusso al §4.4.2.4.

- La differenza della consistenza al tatto e all'udito → lo *scaffold* preceramico, anche dopo reticolazione, presenta una scarsa coesione tra i diversi *layers*, e si rompe facilmente applicando il minimo sforzo. Prima della reticolazione è possibile incidere facilmente la superficie del filamento essendo ancora una pasta tenera (anche per la presenza del solvente) e una volta incisa rimane segnata; dopo reticolazione invece tende a spezzarsi. Diversamente per il ceramico, già al tatto presenta una buona resistenza e dà l'idea di aver raggiunto una buona coesione tra i diversi *layers*, confermata successivamente dalle analisi al microscopio ottico (§4.4.2.2). Oltre a queste impressioni, anche il suono del materiale è indice di aver raggiunto una buona cristallizzazione.

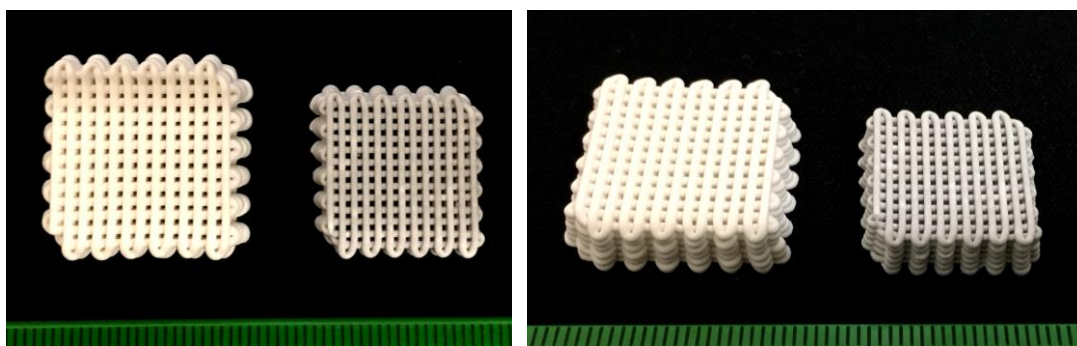


Figura 4.9 confronto tra scaffold preceramico e scaffold dopo trattamento termico. (scala - 1mm).

Nei paragrafi seguenti è possibile approfondire i risultati e la loro discussione a partire dalla caratterizzazione chimica tramite l'analisi XRD; la verifica del mantenimento della forma e della corretta estrusione del filamento con analisi al microscopio ottico; l'analisi microscopica della struttura al SEM; infine, le prove fisiche e meccaniche per caratterizzare le proprietà dei campioni stampati.

4.4.2.1 Analisi XRD

L'identificazione delle fasi cristalline è stata effettuata tramite diffrazione ai raggi X (XRD; *Bruker AXS D8 Advance*, Bruker, Germania), interfacciandosi al programma "DIFFRAC plus XRD comander – diffractometer!burker-pc"; e con l'ausilio del programma Match! (*Crystal Impact GbR*, Bonn, Germania).

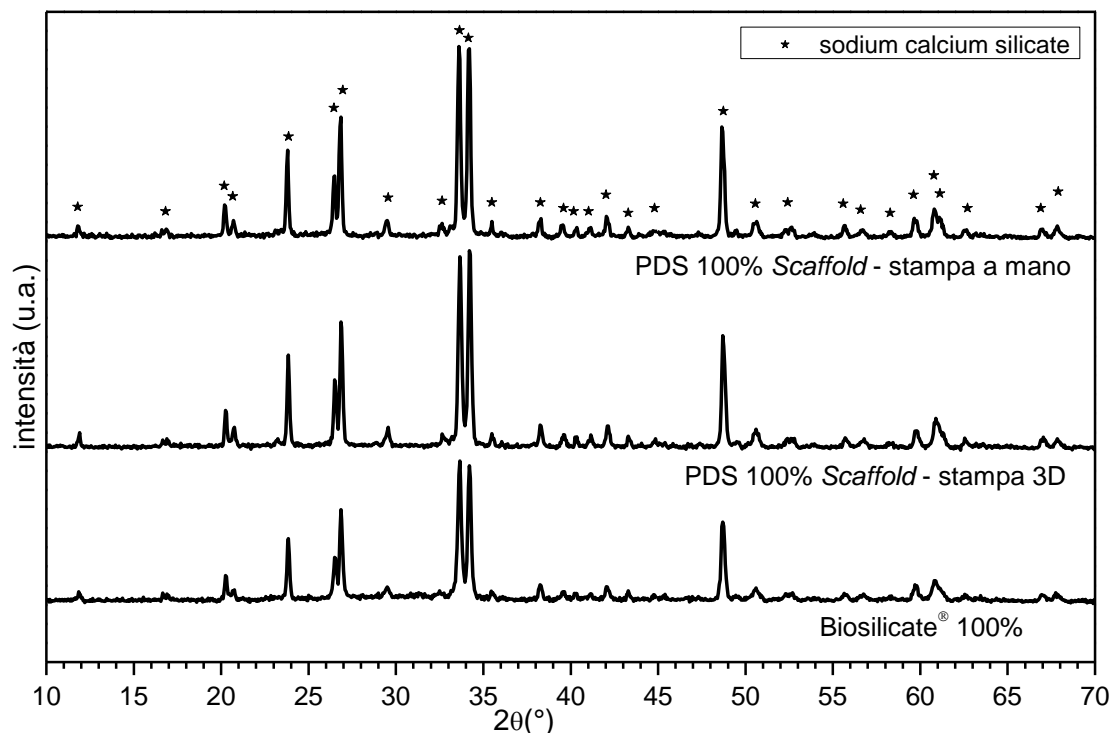


Figura 4.10 Confronto tra spettri – diffrazione X di 100% PDS (stampati a mano e con tecnica Robocasting) e 100% Biosilicate® (analisi proveniente dalle pastiglie).

Come è evidente dal confronto presente nel grafico di Figura 4.10, lo spettro che risulta dall'analisi XRD effettuata su campioni polverizzati provenienti dagli *scaffolds* stampati e trattati a 1000 °C per 1 ora, descrive la presenza della stessa fase delle pastiglie di Biosilicate®: *sodium calcium silicate*. La cristallizzazione del 100% PDS però risulta più marcata della cristallizzazione del 100% Biosilicate®.

4.4.2.2 Analisi al microscopio ottico

Le immagini al microscopio ottico permettono di verificare quanto accennato in precedenza. In particolare nella Figura 4.11, si nota grazie alla presenza della scala millimetrica, che la dimensione del diametro dei filamenti è compreso nel *range* 700÷800 µm dopo ceramizzazione. Si può osservare anche il mantenimento della forma, in particolare per quanto riguarda il rapporto materiale denso/porosità mantenuto bene sia dopo la stampa che dopo trattamento termico.

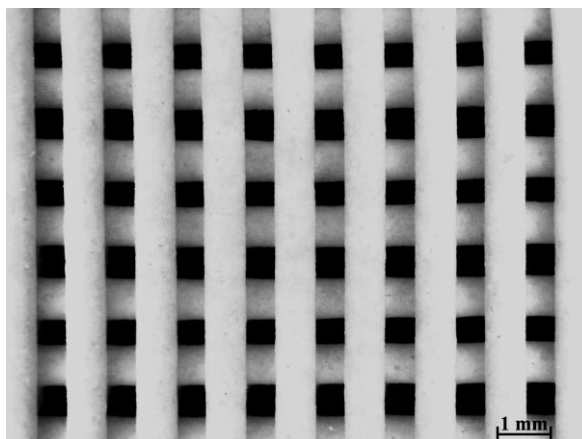


Figura 4.11 Faccia superiore dello scaffold PDS 100%.

Il mantenimento della forma viene rappresentato anche alle immagini della Figura 4.12, dove si possono notare sia per i *layers* paralleli al foglio, sia per quelli in direzione ortogonale, che non vi è stato alcun cedimento strutturale da portare a un'otturazione delle porosità.

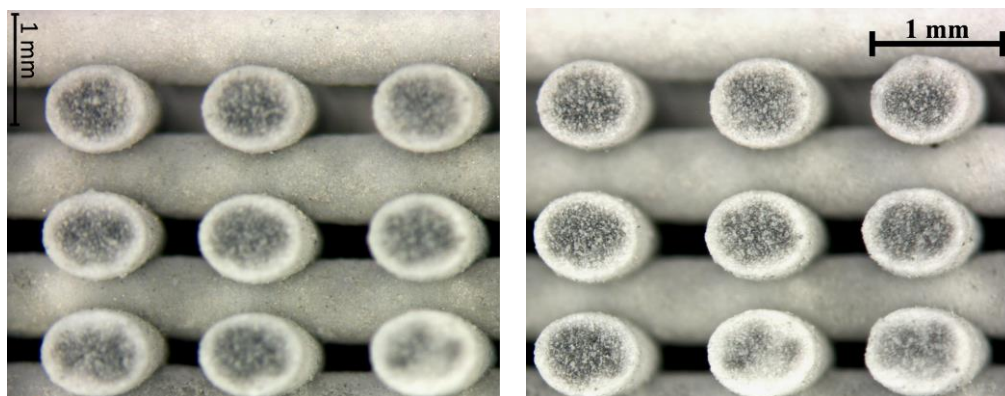


Figura 4.12 Sezione trasversale dello scaffold PDS 100%. (sinistra) Rappresentazione del mantenimento di forma dei layers paralleli al foglio; (destra) mantenimento di forma dei layers ortogonali al foglio.

Infine, con l'ausilio del microscopio ottico, è possibile verificare l'interazione nei punti di contatto tra i diversi strati di filamento depositato (Figura 4.13), caratteristica molto importante per quanto riguarda il miglioramento delle proprietà meccaniche dello *scaffold*.

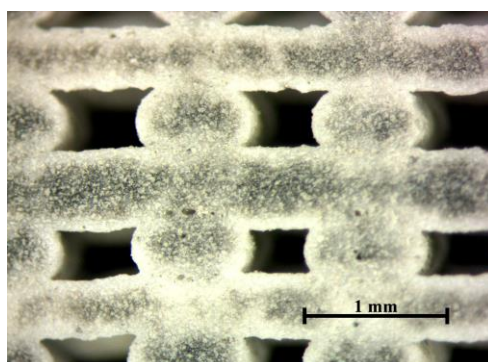


Figura 4.13 Sezione trasversale dello scaffold PDS 100% per descrivere l'interazione tra i diversi layers.

Per quanto concerne la colorazione delle parti sezionate si può affermare che non è del tutto fedele alla realtà, in quanto influenzata dalla lavorazione della superficie per eliminare i bordi dello *scaffolds* per poter osservare la sezione dei filamenti e lavorare con porosità aperte, anche per quanto riguarda il resto delle prove (per le proprietà fisiche e meccaniche).

4.4.2.3 Analisi SEM ed EDS

L'analisi al Microscopio a Scansione Elettronica (*FEI Quanta 200 ESEM*, Eindhoven, Paesi Bassi) permette di visualizzare la struttura a livello micrometrico, per verificare in particolare la presenza di microporosità strutturali, la cristallinità, eventuali agglomerazioni o comportamenti anomali della composizione specifica.

Le immagini sono state effettuate per la facciata superiore e per la sezione trasversale dello *scaffold* e di un filamento prelevato dal bordo sempre della superficie superiore dello *scaffold*.

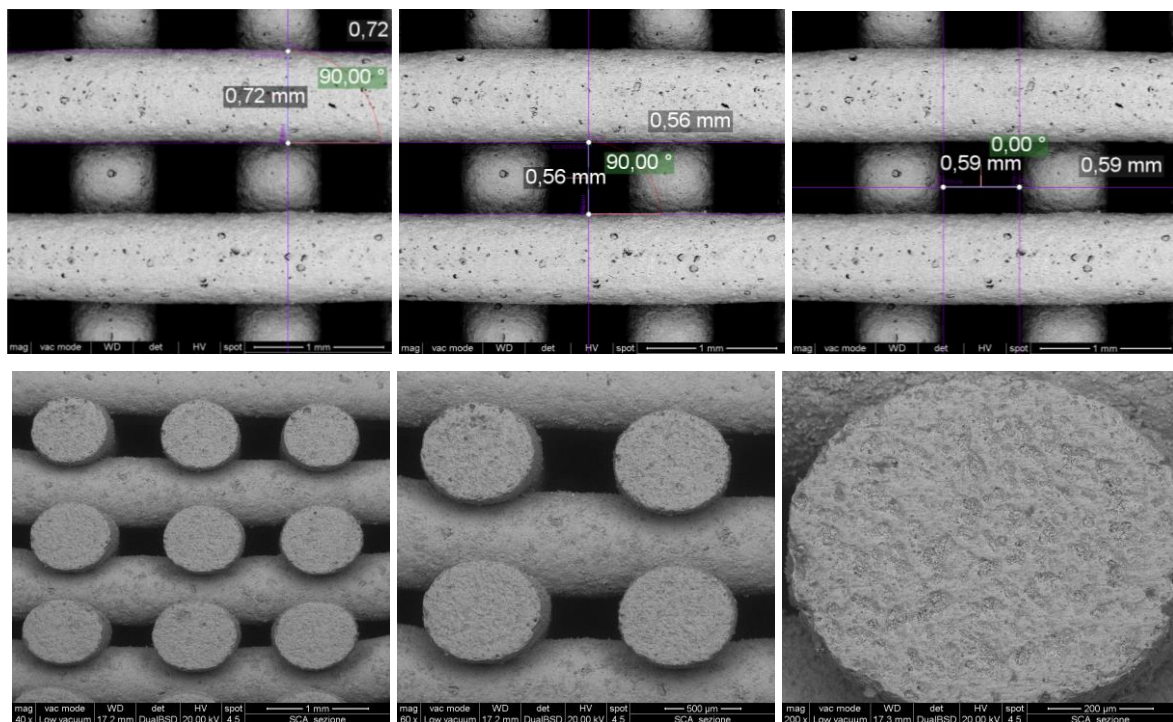


Figura 4.14 (sopra) Micrografie SEM della superficie superiore del campione, 1mm.
Rappresentazione delle dimensioni: diametro filamento e altezza/larghezza porosità; scaffold PDS 100%.
(sotto) sezione trasversale dei filamenti, 1mm – 500 e 200 μm.

Dalle immagini è possibile fare due considerazioni:

1. Il mantenimento di una forma regolare sia del filamento che della porosità dovuta alla specifica geometria dello *scaffold*. In particolare dall'immagine centrale e da quella di destra della sequenza superiore della Figura 4.14, si può apprezzare la forma

quasi perfettamente quadrata mantenuta dalla porosità anche dopo trattamento termico. Questa macroporosità, nonostante sia di dimensione particolarmente elevata a causa appunto della geometria di stampa scelta, è desiderata. Infatti in strutture porose è necessario che i pori siano di diametro maggiore di 100 - 150 μm . La grande area interfacciale richiesta per la porosità è dovuta alla necessità di fornire un apporto di sangue al tessuto connettivo cresciuto internamente. Il tessuto vascolare non appare in pori di diametro inferiore ai 100 μm . [25] Questo tipo di geometria porosa consente allo stesso tempo una possibile realizzazione di una struttura in composito, con l'aggiunta di polimeri biocompatibili, chiaramente con un miglioramento delle proprietà meccaniche dello *scaffold*.

2. Osservando la superficie del filamento è possibile notare la presenza di diversi agglomerati. Effettuando un ingrandimento a 50 μm , come presentato in Figura 4.15, è possibile eseguire un'analisi più approfondita di questi agglomerati.

L'analisi chimica (microanalisi) nel microscopio elettronico (SEM) a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia EDS, *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*. Per indagare come si siano organizzate le fasi rilevate dal XRD, e la composizione di questi agglomerati vengono analizzati 3 punti dell'immagine SEM.

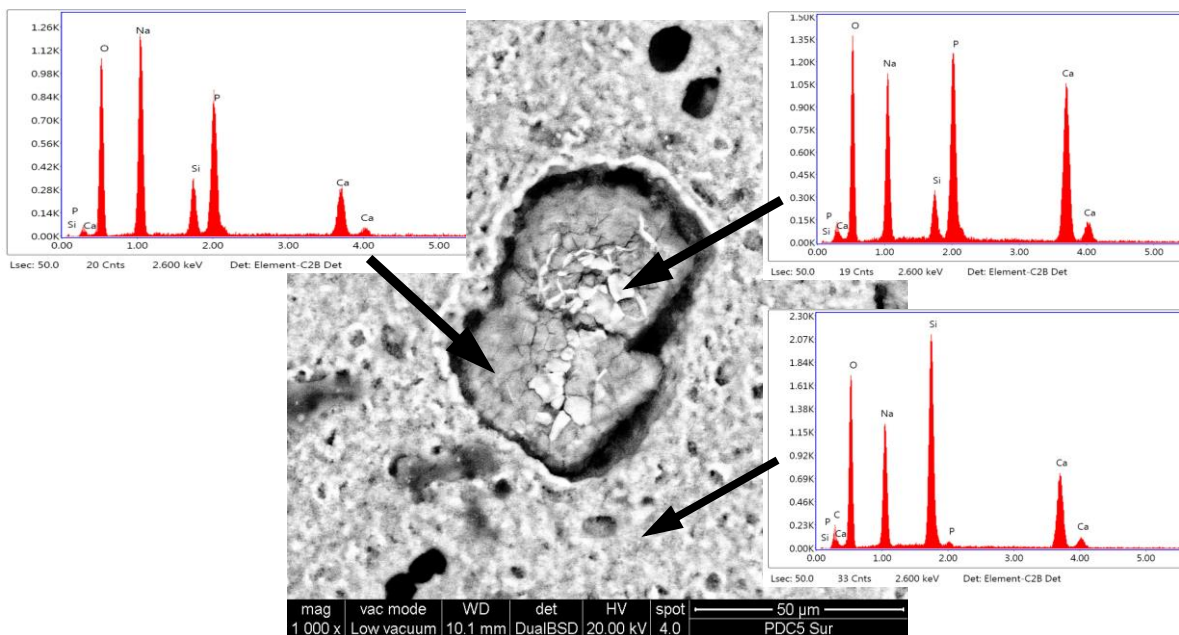


Figura 4.15 Immagine SEM di un agglomerato presente sulla superficie del filamento di uno scaffold PDS 100% e spettri EDS di tre punti: due dell'agglomerato, uno della matrice.

Si può notare che l'agglomerato presenta picchi elevati di fosfato, sodio e calcio; mentre nella matrice la presenza del fosfato è molto bassa. Si può dunque affermare che un picco così alto di fosfato nell'agglomerato e non nel resto della matrice sia indice di dimensioni di partenza delle polveri ancora troppo grossolane (38 μm), tanto da non permettere la sua completa dissoluzione nella matrice omogenea, che infatti presenta come unica fase silicato di sodio e calcio. Particelle di dimensioni minori potrebbero portare a maggior omogeneizzazione e quindi presenza di due fasi cristalline: una fase di silicato di sodio-calcio ($\text{Na}_2\text{Ca-Si}_2\text{O}_6$) più una fase di fosfato di sodio-calcio (NaCaPO_4).

Infine una seconda analisi è stata svolta anche per quanto riguarda la sezione di filamento prelevata dalla superficie dello *scaffold*. Come si può notare le microporosità sono ben distribuite sulla superficie, e sono parecchio numerose. Nel processo PDS il precursore polimerico (nel caso in esame silicone MK) sviluppa la porosità autonomamente, e questa si verifica essere mantenuta, grazie al contemporaneo incremento di viscosità conseguente al *cross-linking*; il tutto avviene durante il trattamento termico di pirolisi.

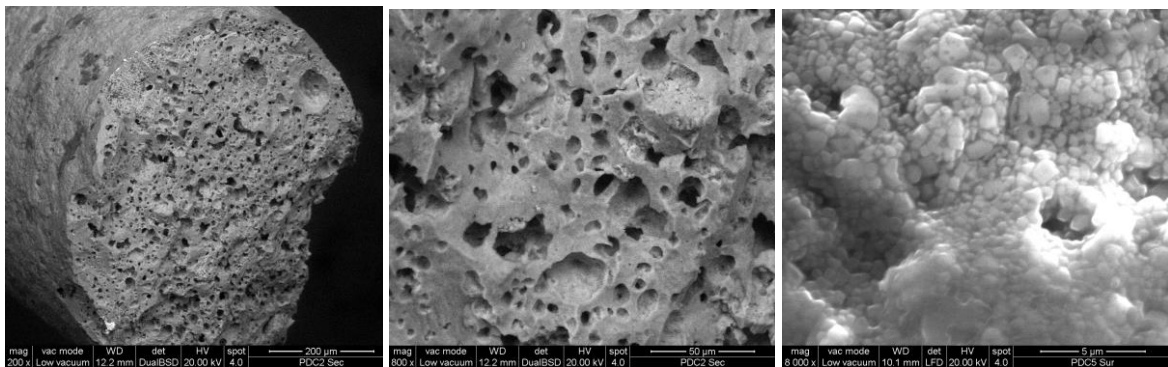


Figura 4.16 Micrografie SEM della sezione ortogonale del filamento, 200 – 50 – 5 μm ; scaffolds PDS 100%.

Anche la microporosità all'interno della struttura risulta essere fondamentale nel campo dei materiali bioattivi. Pori di dimensione micron favoriscono l'adesione cellulare, l'assorbimento di metaboliti e velocità più controllate per il rilascio dei prodotti di dissoluzione ionica. Si può infine osservare ad un ingrandimento maggiore (5 μm) la presenza dei cristalli.

4.4.2.4 Misura delle proprietà fisiche e meccaniche

I calcoli della densità *bulk* vengono eseguiti misurando il volume occupato dallo *scaffold* e la sua massa. Le misure per la densità apparente e la densità reale del materiale di cui è costituito lo *scaffold* (ρ_{picn}), sono state effettuate con l'ausilio di un picnometro a elio (*AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA*). In particolare per il primo caso lo *scaffold* è stato lavorato opportunamente, come si nota in Figura 4.17, per eliminare i bordi curvi e successivamente inserito all'interno del picnometro; per calcolare la densità reale invece, dopo le prove meccaniche, il campione è stato macinato ed è stata inserita nel picnometro la polvere prodotta.

Sono state effettuate misure di densità per sette *scaffolds* stampati:

→ la densità di *bulk* (B) è la densità calcolata sul volume totale occupato dallo *scaffold*.

→ la densità apparente (A_{picn}) calcolata considerando il volume occupato dal materiale di cui è

costituito lo *scaffold*, escludendo quindi la porosità aperta.

→ la densità reale (ρ_{picn}) calcolata considerando solo il volume effettivamente occupato dal materiale, senza quindi alcun tipo di porosità.

Infine è possibile verificare anche il valore della porosità apparente (P_A), porosità totale (P_{tot}) e quindi porosità chiusa (P_C) secondo le formule:

$$P_A = \frac{(A_{\text{picn}} - B) \cdot 100}{A_{\text{picn}}} \quad (4.2)$$

$$P_{\text{tot}} = \frac{(\rho_{\text{picn}} - B) \cdot 100}{\rho_{\text{picn}}} \quad (4.3)$$

$$P_C = P_{\text{tot}} - P_A \quad (4.4)$$

Tutti questi valori misurati e calcolati sono riportati in percentuale in Tabella 4.1.

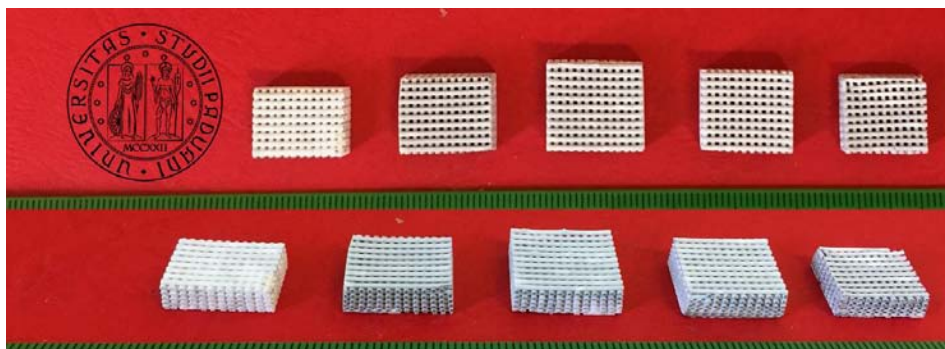


Figura 4.17 Geometria ottenuta per gli *scaffolds* dopo l'opportuna lavorazione per eliminare i bordi.

Tabella 4.1 Densità di bulk (B), densità apparente (A_{picn}), densità reale (ρ_{picn}); porosità apparente (P_A), porosità totale (P_{tot}) e porosità chiusa (P_C) per i campioni al variare dello scaffold e valore medio.

	1000 °C					
	B [g/cm ³]	A_{picn} [g/cm ³]	ρ_{picn} [g/cm ³]	P_A (%)	P_{tot} (%)	P_C (%)
100% PDS – Scaffold 1	1,24 ± 0,10	2.42 ± 0,01	2,60 ± 0,01	48,8	52,3	3,5
100% PDS – Scaffold 2	1,13 ± 0,11	2.39 ± 0,01	2,61 ± 0,01	52,7	56,7	4,0
100% PDS – Scaffold 3	1,14 ± 0,09	2.39 ± 0,02	2,61 ± 0,02	52,3	56,3	4,0
100% PDS – Scaffold 4	1,24 ± 0,10	2.42 ± 0,01	2,60 ± 0,02	48,8	52,3	3,5
100% PDS – Scaffold 5	1,16 ± 0,10	2.39 ± 0,02	2,62 ± 0,01	51,5	58,6	4,0
100% PDS – Scaffold 6	1,01 ± 0,11	2.38 ± 0,02	2,59 ± 0,01	57,6	61,0	3,4
100% PDS – Scaffold 7	1,08 ± 0,12	2.39 ± 0,01	2,61 ± 0,02	54,8	58,6	3,8
MEDIA	1,14 ± 0,15	2.40 ± 0,01	2,61 ± 0,01	52,5	56,6	3,8

Si pone in evidenza che i valori relativi ad A_{picn} , densità apparente, sono normalmente più alti di quelli relativi a B , densità di *bulk*, in quanto il volume su cui è calcolata A_{picn} esclude lo spazio occupato dalla porosità aperta e quindi è inferiore al volume totale occupato dal campione con cui invece è calcolata B . Invece la densità reale, ρ_{picn} , ha valori ancora più alti rispetto ad A_{picn} , poiché è calcolata su un volume ancora inferiore, che esclude anche la porosità chiusa oltre alla porosità aperta. Osservando invece la porosità totale in percentuale, si nota come il valore sia compreso in un *range* tra il 55÷60 % circa, un valore molto vicino alla porosità realizzata geometricamente disegnando lo *scaffold* (59%), con solamente il 3÷4 % circa di porosità chiusa, il resto tutta aperta (50÷55 %).

Effettuando le misure di altezza, larghezza e lunghezza degli *scaffolds* prima e dopo trattamento termico è possibile calcolare il ritiro geometrico avvenuto nella conversione da polimero a ceramico. Quest'ultime sono state effettuate tutti e sette gli *scaffolds* utilizzati per la misura della densità. Ne sono riportati in Tabella 4.2. i valori in percentuale per ognuno, e il valore percentuale medio.

Tabella 4.2 Percentuale di ritiro geometrico di ogni scaffold e valore medio in altezza (H), lunghezza (L) e larghezza (W)

	H	L	W
100% PDS – scaffold 1	14,5 %	16,1 %	15,0 %
100% PDS – scaffold 2	11,8 %	16,1 %	16,0 %
100% PDS – scaffold 3	8,7 %	15,4 %	14,8 %
100% PDS – scaffold 4	12,4 %	16,1 %	15,0 %
100% PDS – scaffold 5	12,1 %	15,4 %	15,5 %
100% PDS – scaffold 6	7,7 %	16,6 %	16,5 %
100% PDS – scaffold 7	10,7 %	16,4 %	17,2 %
MEDIA	11,1 %	16,0 %	15,7 %

Si può quindi considerare un ritiro geometrico in un *range* compreso tra 10÷17 %.

Per la valutazione delle caratteristiche meccaniche dei campioni realizzati, si è utilizzato una macchina modello *Instron* 1121 UTM (*Instron*, Danvers, MA) per prove di compressione/trazione. Si tratta di una macchina dotata di una cella di carico da 10000 N, e nella configurazione per la prova di compressione la macchina si equipaggia con due piatti di acciaio, uno semovibile e l'altro fisso dove si dispone il campione.

Misurata l'area della faccia su cui è applicato il carico, si possono effettuare le prove.

La macchina fornisce i valori di forza e corsa, con le quali è possibile risalire allo sforzo di compressione (σ_{comp}) a cui vengono sottoposti i provini:

$$\sigma_{comp} = \frac{F}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (4.5)$$

I valori ottenuti dalla prova sono stati mediati ed è stato stimato un valore della resistenza a compressione di circa $6,7 \pm 0,7$ MPa. Per ogni prova effettuata sono stati mediati i valori di ogni picco presentato, indice di possibile assestamento dei filamenti del campione o più probabilmente del cedimento di alcuni. Mediando, invece, i valori massimi della forza a cui è sottoposto lo *scaffold* prima di giungere a completo cedimento, quindi superata la fase di densificazione, si ottiene un valore di circa $8,3 \pm 1,2$ MPa. Il valore della σ_{comp} è più che compatibile con i 2÷12 MPa suggeriti dalla letteratura per *scaffolds* applicabili alla rigenerazione dell'osso spugnoso, e questi *scaffolds* 3D possono quindi resistere a sforzi sotto carico lievi.

Gli *scaffolds* ingegnerizzati in questa Tesi hanno i requisiti fisici e meccanici per entrare in diretta competizione con i *leader* attuali dei bioceramici silicatici.

Un'ultima considerazione da effettuare è legata alla fase di mantenimento di un valore elevato della forza a cui il campione è sottoposto anche dopo rottura, come si può notare anche dal grafico di Figura 4.18.

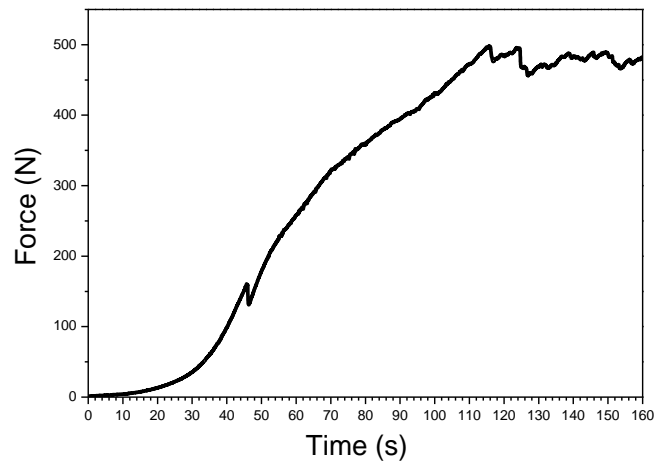


Figura 4.18 Grafico Forza (N)–Tempo (s) della prova di compressione effettuata su uno scaffold 100% PDS.

Successivamente alle prove meccaniche è stato possibile osservare alcuni frammenti dei campioni rimasti perfettamente integri, grazie all'analisi SEM riportata in Figura 4.19, al fine di evidenziare la modalità con cui è avvenuta la frattura e per avere una verifica dell'effettiva interazione tra un filamento e l'altro durante la formatura e la ceramizzazione.

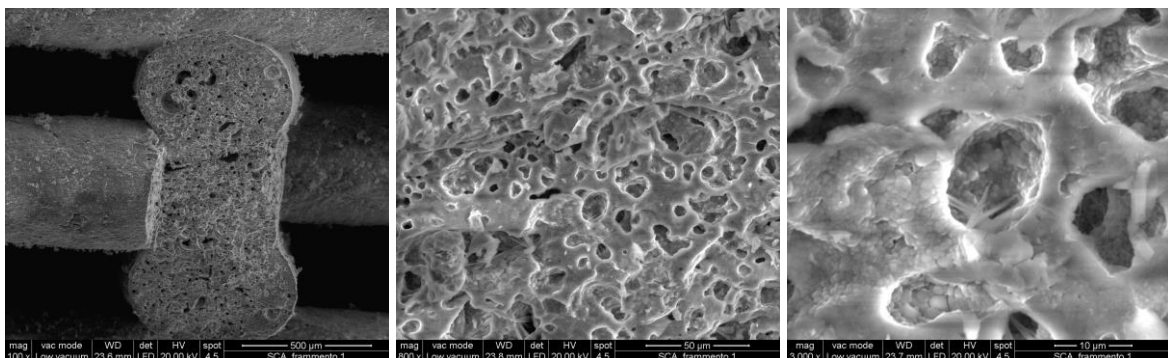


Figura 4.19 Micrografie SEM dei filamenti dello scaffold dopo le prove meccaniche, 500 – 50 – 10 µm.

Dall'immagine di destra della Figura 4.19 è evidente come l'interazione tra i filamenti sia avvenuta con pieno successo, e si può inoltre affermare che il meccanismo di frattura che si è verificato nella prova meccanica è identificabile come fragile. Nel caso in esame, *scaffolds* ceramici a base di silicati, si verificano come previsto fenomeni di frattura fragile (*brittle crushing*).

Avanzando con gli ingrandimenti, immagine centrale e immagine di destra della Figura 4.19, si nota inoltre la struttura cristallina immersa nella matrice vetrosa, caratteristica della categoria di vetroceramici che si sta cercando di emulare tramite processo PDS.

4.5 Low-glass approach

Una seconda fase relativa all'*Additive Manufacturing* ha previsto l'utilizzo dell'approccio a basso contenuto di vetro nella realizzazione dell'inchiostro per la stampa.

Il *low-glass approach* consiste nell'aggiunta del 10% di vetro come *fillers* secondario ad impasto realizzato con il 90% di polimero preceramico e *fillers*.

Un inconveniente caratteristico della tecnologia PDS è lo scarso controllo di ritiro e integrità strutturale dei prodotti della trasformazione da polimero a ceramico. La trasformazione implica l'eliminazione delle frazioni organiche tipiche di un polimero (per esempio gruppi metilici o fenilici attaccati agli atomi di Si), con significativo rilascio di gas (in forma di metano, benzene ed idrogeno) e conseguente ritiro geometrico (la densità va da ~0,8-1,2 g/cm³, valori tipici per un polimero, a ~2,2 g/cm³, un valore standard per la ceramica amorfa a base di silicio). [11] Il rilascio di gas porta non solo alla formazione di indesiderata/incontrollata porosità, ma provoca anche una fessurazione consistente di pezzi monolitici.^{35,36}

Questi difetti derivano dal fatto che, durante la pirolisi, tutte le tensioni legate al ritiro, al rilascio dei prodotti gassosi e ai riarrangiamenti strutturali non possono essere alleggeriti dal flusso viscoso o da altri meccanismi.

Come diretta conseguenza, negli ultimi anni si è cercato con grande sforzo di sviluppare metodi per eliminare, o almeno limitare, il ritiro del materiale e la generazione di crepe. [13] Per il caso specifico in esame, il vetro aggiunto in piccola percentuale rispetto alla quantità predominante di polimero preceramico e *fillers*, ha lo scopo di aumentarne la fase liquida e di conseguenza densificare maggiormente le zone porose createsi durante la formazione del silicato, andando dunque ad aumentarne presumibilmente le proprietà meccaniche.

In ogni caso, l'introduzione di vetro *Biosilicate*[®] modifica le proprietà finali del componente ceramico, che diventa, in pratica, un materiale composito costituito da una fase derivata dalla pirolisi del polimero preceramico ed una fase secondaria collegata all'incorporazione delle cariche stesse.

Di seguito vengono riassunti brevemente i passaggi per la realizzazione dell'inchiostro, leggermente diversi dal caso precedente:

- Disciogliere l'MK nell'alcool isopropilico $C_3H_8O \rightarrow 29,2$ vol% del volume totale.
- Miscelare la mescola silicone MK-isopropanolo con la polvere di Silica fume (60 min a 150 rpm, *Pulverisette 7 planetary ball mill*, Fritsch, Idar-Oberstein, Germania).
- Solamente all'ottenimento di una soluzione limpida, senza la presenza di agglomerati e grumi, si può procedere con l'aggiunta dei *fillers*:
 - $CaCO_3 \rightarrow < 10 \mu m$ – fornito
 - $NaCO_3 \rightarrow < 38 \mu m$ – tramite macinazione meccanica e setacciamento
 - $HNa_2O_4P \rightarrow < 38 \mu m$ – tramite setacciamento
 - *Biosilicate*[®] $\rightarrow < 5 \mu m$ – fornito (*Edgar Dutra Zanotto*)miscelate insieme a secco, tramite mortaio, cercando di mescolarle il più possibile, e successivamente setacciate insieme, tanto da formare un'omogenea miscela a secco.
- mescolare nuovamente utilizzando il mulino a sfere per 4 ore a 400 rpm

Anche questo processo di lavorazione e ottenimento della pasta ha richiesto diversi tentativi prima di ottenere il miglior risultato in termini di viscosità.

Inizialmente è stato svolto con queste quantità indicative:

- Alcool isopropilico $\rightarrow 7,0$ ml (26 vol.%).
- Silica fume $\rightarrow 10\%$ in peso.
- MK e *fillers* $\rightarrow 90\%$ in peso rispetto al quantitativo utilizzato per la pasta PDS 100%.
- *Filler Biosilicate*[®] $\rightarrow 10\%$ in peso.

Tuttavia l'inchiostro non è risultato della giusta consistenza, o meglio, dopo l'aggiunta dei *fillers* e la successiva miscelazione servendosi del mulino a sfere per 4 ore, si presentava con troppi agglomerati, poco omogeneo e quasi completamente solidificato.

Si è scelto dunque di considerare un quantitativo maggiore di isopropanolo senza tuttavia ritrovare un risultato soddisfacente. Si è infine optato per la seguente soluzione, ovvero lo stesso quantitativo per ottenere l'inchiostro PDS 100%:

- Alcool isopropilico $\rightarrow 8,0$ ml (28,7 vol.%).
- Silica fume $\rightarrow 10\%$ in peso.

- MK e *Fillers* → 100% in peso rispetto al quantitativo utilizzato per la pasta PDS 100%.
- *Filler Biosilicate*[®] → 9% in peso.

Questa pasta ha permesso di raggiungere la viscosità desiderata ed effettuare la stampa e gli altri *step* relativi alla realizzazione del silicato.

In seguito verranno riportati i risultati derivati dalla caratterizzazione del materiale stampato (analisi XRD), l'analisi della struttura e della microstruttura (microscopio ottico e SEM), per verificare l'interazione tra polimero preceramico + *fillers* e vetro *Biosilicate*[®]. Restano ancora da effettuare le misure delle proprietà fisiche e meccaniche dei campioni.

4.5.1 Analisi XRD, microscopio ottico, SEM e discussione dei risultati

L'identificazione delle fasi cristalline è stata effettuata tramite diffrazione ai raggi X (XRD; *Bruker AXS D8 Advance*, Bruker, Germania), interfacciandosi al programma "DIFFRAC plus XRD comander – diffractometer!burker-pc"; e con l'ausilio del programma Match! (*Crystal Impact GbR*, Bonn, Germania).

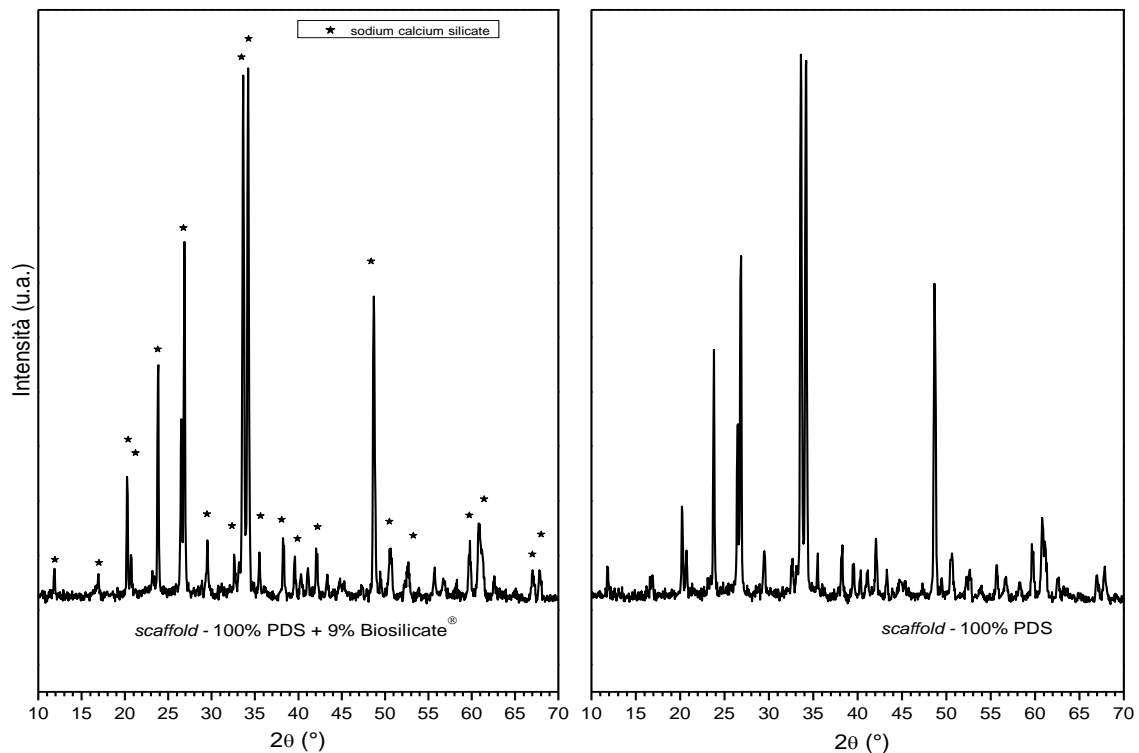


Figura 4.20 Confronto tra spettri XRD di scaffold 100% PDS + 9% *Biosilicate*[®] e scaffold 100% PDS.

Come è evidente dal confronto presente nel grafico di Figura 4.20, lo spettro che risulta dall'analisi XRD effettuata su campioni polverizzati provenienti dagli *scaffolds* stampati con 100% PDS e quelli stampati con 100% PDS e 9% *Biosilicate*[®], successivamente trattati entrambi a 1000 °C per 1 ora, descrive ancora una volta la presenza della stessa fase presente: *sodium calcium silicate*.

Le immagini al microscopio ottico permettono di verificare la dimensione dei filamenti e delle porosità prima del trattamento termico e il ritiro geometrico compiuto proprio in fase di ceramizzazione. Per lo *scaffold* nell'immagine superiore di Figura 4.21, si nota grazie alla presenza della scala millimetrica, che la dimensione del diametro dei filamenti è compreso nel *range* 800÷900 µm prima della conversione da polimerico a ceramico; si può osservare inoltre che il materiale nei filamenti risulta leggermente più abbondante rispetto alla dimensione della porosità geometrica, considerando il fatto che deve ancora subire ritiro volumetrico. Una volta effettuata la pirolisi invece, il diametro del filamento è decisamente inferiore e identificabile in un *range* compreso tra i 650 e i 750 µm, così come la dimensione delle porosità presenti è aumentata ed è comparabile allo spessore del filamento.

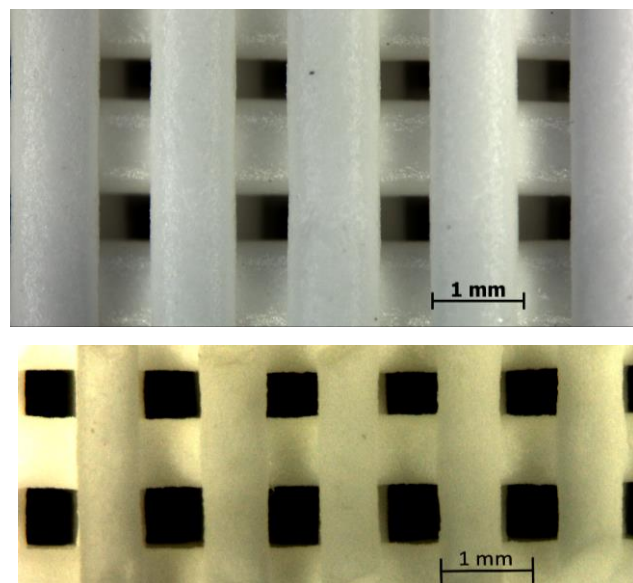


Figura 4.21 Faccia superiore dello *scaffold* 100% PDS + 9%Biosilicate[®]: (sopra) prima del trattamento termico; (sotto) dopo il trattamento termico.

Anche la differenza di colorazione risulta evidente. Lo *scaffold* ancora preceramico si presenta con una superficie leggermente lucida e di colore bianco freddo, mentre quello

ceramico risulta un bianco più caldo e senza lucidità superficiale. Differenze di colorazione che provengono dalla diversità di struttura morfologica: una polimerica, l'altra cristallina.

L'analisi al Microscopio a Scansione Elettronica (*FEI Quanta 200 ESEM*, Eindhoven, Paesi Bassi) permette di visualizzare la struttura a livello micrometrico, per verificare in particolare la presenza di microporosità strutturali, la cristallinità, eventuali agglomerazioni o comportamenti anomali della composizione specifica e verificare se il *low-glass approach* porta cambiamenti micro strutturali.

Le immagini sono state effettuate per la facciata superiore dello *scaffold* e per la sezione trasversale di un filamento prelevato dal bordo sempre della superficie superiore di quest'ultimo.

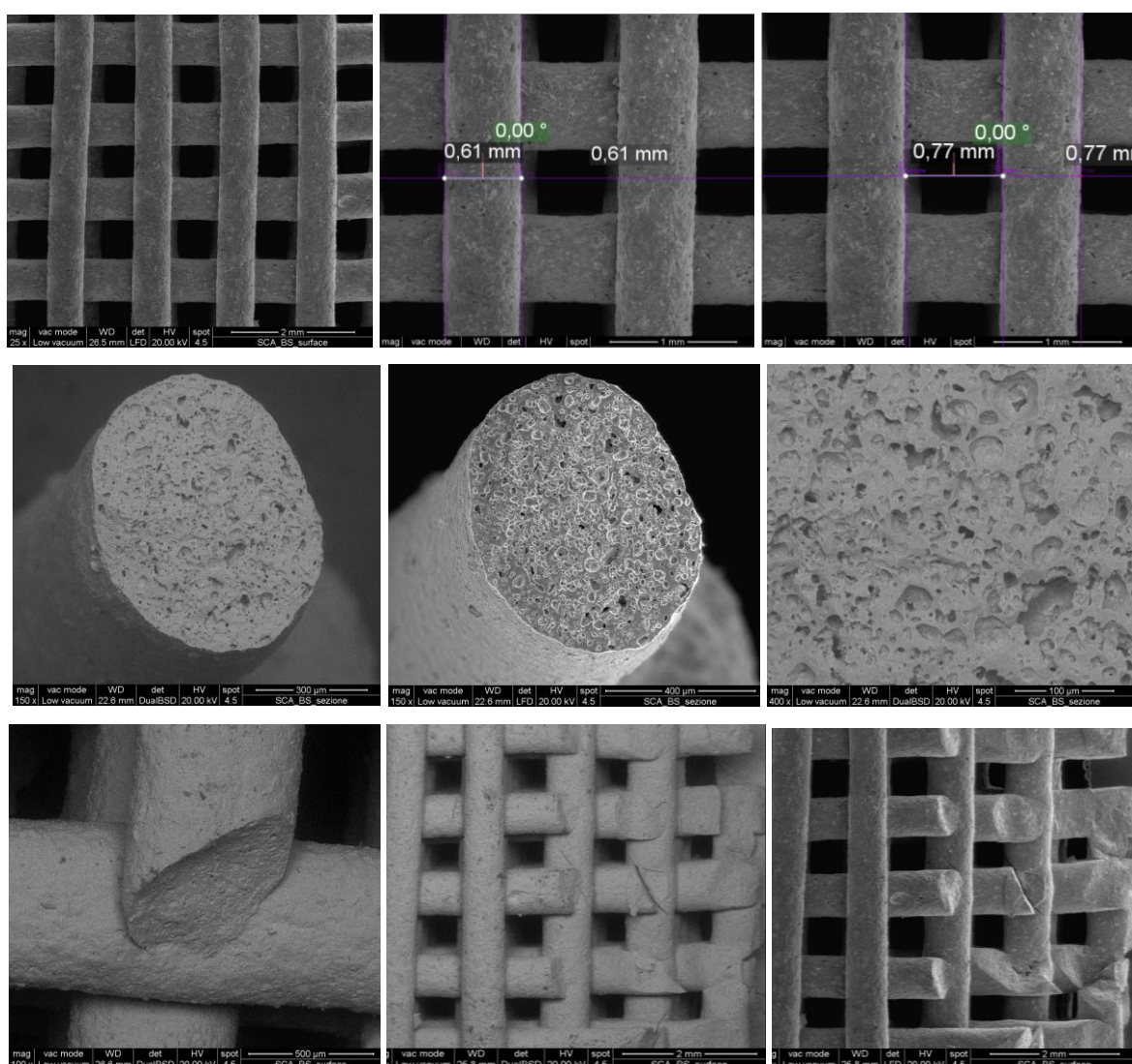


Figura 4.22 (sopra) Micrografie SEM della superficie superiore del campione, 2 mm – 1 mm. Rappresentazione delle dimensioni: diametro filamento e larghezza porosità; 100%PDS+9%Biosilicate®. (centro) Micrografie SEM della sezione ortogonale del filamento, 500 – 300 – 100 μm. (sotto) Micrografie SEM delle zone dello scaffold che arrivano a rottura durante il trattamento termico.

Dalle Micrografie SEM si possono trarre tre considerazioni importanti che richiedono approfondimento di studio e di ricerca per una miglior comprensione dimostrabile scientificamente:

1. Osservando le immagini superiori della Figura 4.22, in particolare dalla rappresentazione delle dimensioni, si nota come il ritiro geometrico sia molto più marcato rispetto ai campioni 100% PDS: la larghezza della porosità (0,77 mm) è all'incirca pari al valore del diametro del filamento del 100% PDS; viceversa il diametro di questo filamento è comparabile alla dimensione della porosità del precedente.
2. La sezione di filamento in tutto il suo diametro e nell'ingrandimento a fianco, osservabile nella sequenza centrale di Figura 4.22, permette di constatare come la distribuzione della porosità sia omogenea e che la dimensione di questi pori possa essere stimata compresa in un *range* tra i 5 e i 100 μm , valori che permettono di migliorare l'interazione tra lo *scaffold* e l'organismo.
3. Un fenomeno che si è presentato durante il trattamento termico dei campioni è la frantumazione completa dello *scaffold*. In prima analisi si è pensato possa essere causato da fenomeni di inclusione del solvente in piccole porosità interne. In secondo luogo grazie alle analisi effettuate al SEM si è iniziato a prendere in considerazione come motivazione l'eventuale presenza di tensioni che si verificano durante il processo di conversione del polimero in ceramico. Infatti, si è constatato che la rottura dello *scaffold* avviene tra i 550 e i 600 °C, punto di inizio della perdita massima in peso del polimero preceramico, ovvero in cui il polimero inizia a rilasciare gas nell'ambiente e conseguentemente a creare microporosità. Questo si presume possa coincidere il fenomeno esattamente inverso provocato dal vetro *Biosilicate*[®] nella sua sinterizzazione, ovvero il meccanismo di densificazione dei filamenti e di conseguenza di interazione degli stessi l'uno con l'altro. Ecco che la presenza di questi due fenomeni inversi induce tensioni che portano alla rottura e alla frammentazione totale dello *scaffold*, in particolare nei punti di contatto tra un filamento e l'altro, come si può verificare anche dall'immagine centrale e di sinistra della sequenza sottostante della Figura 4.22. Infatti, in quest'area si ha una maggior presenza di materiale: considerando la sovrapposizione di ogni filamento si può ritenere che quella specifica zona appartenga a una colonna verticale di materiale a base quadrata 800x800 μm .

4.6 Sviluppi futuri

Per quanto riguarda gli sviluppi futuri riguardo alla stampa *Robocasting* di questo silicato ottenuto da polimero preceramico e *fillers*, è possibile riassumere in tre punti quanto di più importante:

- Definire il confronto tra *scaffolds* realizzati con 100% PDS e *scaffolds* ottenuti con il *low-glass approach*, in particolare per quanto riguarda le proprietà meccaniche.
- Effettuare un confronto, sia in termini di mantenimento della forma che in termini di proprietà fisiche e meccaniche raggiunte, tra *scaffolds* realizzati con geometria diversa:
 - *Layers* orientati a 0°-90°.
 - *Layers* orientati a 0°-45°-135°-90°.
- Effettuare un confronto, sia in termini di mantenimento della forma che in termini di proprietà fisiche e meccaniche raggiunte, tra *scaffolds* realizzati con la stessa geometria, ma porosità diverse. Sono state per questo realizzati, sia per la geometria con *layers* orientati a 0°-90° che per quella con *layers* orientati a 0°-45°-135°-90°, i seguenti *files .stl* e i rispettivi G-code:
 - porosità da 0,6 mm – 200 μm in meno rispetto al diametro del filamento.
 - porosità da 0,8 mm – della stessa dimensione del filamento.
 - porosità da 1,0 mm – 200 μm in più rispetto al diametro del filamento.
- Cercare di ottenere un inchiostro tale da poter stampare *scaffold* con diametro da 400 μm, lavorando sulla dimensione delle polveri e sull'omogeneità della pasta.

4.7 Proof of concept: la stampa indiretta (*high-glass approach*)

La stampa indiretta tridimensionale *Powder Based 3D Printing* (P-3DP), è stata sviluppata nel 1992 presso il *Massachusetts Institute of Technology*, Stati Uniti d'America, come un metodo per creare preforme da polveri di ceramica, metalli e polimeri. Questa tecnologia è simile al processo *Selective Laser Sintering* (SLS). Le macchine P-3DP creano uno strato di polvere distribuendone un *layer* con l'ausilio di una lama o un rullo. Dopo di che da un ugello espelle goccioline di un legante sulla superficie della polvere andando così a creare un legame tra i granuli nelle regioni selezionate. Una volta completate le zone previste dalla geometria, viene abbassata la piattaforma di una quantità decisa a seconda dello spessore dello strato da creare, e nuovamente viene distribuito un *layer* di polvere soprastante all'ultimo appena terminato. La polvere circostante che non viene toccata dal legante sostiene la parte durante la costruzione. Dopo aver terminato l'intero processo, tale polvere può essere rimossa con un leggero flusso d'aria. Una rappresentazione schematica di una possibile configurazione è presentato in Figura 4.23.

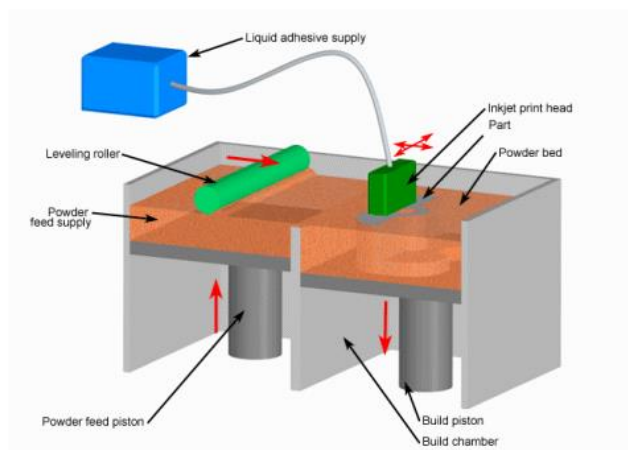


Figura 4.23 rappresentazione della tecnica *Powder Based 3D Printing* (P-3DP).

Questa stampante offre la possibilità di costruire i campioni in maniera molto rapida, più velocemente di molte altre macchine di produzione additiva. Uno svantaggio tuttavia risulta essere la finitura superficiale e la precisione del pezzo finale che difficilmente vengono di ottimo livello. Per mezzo di questa tecnologia è possibile stampare una grande varietà di materiali, utilizzando qualsiasi polvere che sia disponibile in commercio come polvere spalmabile. Esistono anche molte applicazioni, per brevità non riportate in questo elaborato, e una vasta bibliografia, per quanto riguarda la stampa di biomateriali per la ricostruzione o rigenerazione di tessuti umani o di organi danneggiati. [26]

Nel primo tentativo sperimentale sono stati utilizzati uno stampo di acciaio con camera e punzone a base rettangolare, su cui adagiare le polveri realizzate con 30% di polimero preceramico e *fillers* e 70% di *Biosilicate*[®], macinate e setacciate fino a dimensioni < 62 μm . Una volta scelta la quantità di polvere per ogni *layer* da realizzare (6 g), sono state distribuite uniformemente nello stampo tramite setaccio a maglia larga rispetto alla dimensione del materiale (150 μm) e poi compattate con il punzone. Eseguito questo passaggio, grazie a delle mascherine di cartoncino realizzate manualmente è stato possibile bagnare con il solvente nebulizzato solamente alcune zone dello strato realizzato. Come solvente è stato scelto l'etanolo: i solventi fortemente polari generano un'iniziale buona dispersione e inoltre la presenza di gruppi idrossilici può determinare reazioni di sostituzione dei gruppi laterali nei siliconi con successiva reticolazione o reazioni di riduzione da parte dello stesso. Terminata la fase di aggregazione delle polveri e rimossa la maschera di cartone, è stato possibile osservare in quali zone la polvere è stata bagnata dal solvente e quali no.

Nel secondo *layer*, realizzato nella stessa identica maniera del precedente, le feritoie presenti nel cartone, orientate perpendicolarmente rispetto alle prime, hanno permesso di bagnare zone che si sarebbero aggregate allo strato precedente solamente in alcuni punti, proprio come per gli *scaffolds* stampati con tecnica *Robocasting*.

Questa procedura, descritta in Figura 4.24, è stata eseguita per un totale di quattro *layers*.

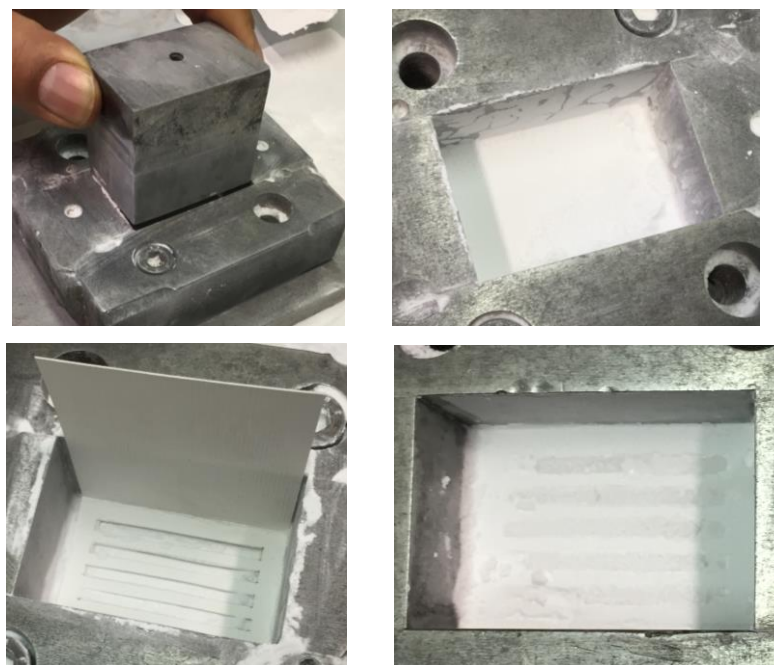


Figura 4.24 Rappresentazione della procedura eseguita per la prima prova di Powder Based 3D Printing.

Lo scopo di questo primo tentativo era quello di verificare l'interazione tra i *layers* e capire la quantità di polvere da utilizzare. L'obiettivo è stato raggiunto anche se non con i risultati sperati, ma ha permesso di effettuare alcuni accorgimenti per il secondo ed ultimo tentativo effettuato:

- L'interazione tra i diversi strati non è avvenuta, in particolare perché il solvente, anche per il metodo con cui è stato distribuito (nebulizzazione), non è penetrato oltre lo strato superficiale, non permettendo la dispersione tra le polveri da legare e di conseguenza al silicone di reticolare;
- La distribuzione e la compattazione della polvere non avveniva in maniera omogenea, in particolare per il difficile controllo dell'andamento della polvere attraverso il setaccio e di conseguenza nel letto dello stampo.
- Nonostante la traccia bagnata dal solvente, evidente anche nell'ultima immagine della Figura 4.23, fosse di buon auspicio per indicare la formazione di un filamento geometricamente regolare, la quantità di polvere distribuita e compattata era troppa, tanto da non permettere il passaggio del solvente fino al fondo dello strato realizzato.

Come detto, queste tre considerazioni sono state fondamentali per la scelta del secondo metodo. Diversamente dal primo, si è scelto di considerare uno stampo mobile e non più fisso con relativo punzone per la compattazione. In particolare l'utilizzo di una siringa cilindrica graduata ha permesso di risolvere il problema sia della difficile distribuzione omogenea della polvere nel suddetto stampo di acciaio, sia della quantità di polvere compattata ad ogni *layer*. Abbassando di volta in volta lo stantuffo a tenuta e servendosi di una spatola per adagiare le polveri nel vuoto creatosi tra il bordo della siringa opportunamente tagliata e lo stantuffo stesso, è stato possibile realizzare *layers* di $2,0 \pm 0,2$ mm. Per quanto riguarda il solvente invece, è stato preso in considerazione lo studio svolto da A. Zocca e al.^[29] nel 2013. Tra le due proposte: miscela di hexanol-hexylacetate (*Voxeljet*, Germany) e isopropanolo, è stata scelta la seconda, per praticità e possibilità di confronto con quanto realizzato anche con le altre tecniche finora presentate. Tale legante è stato spruzzato e fatto passare attraverso una semplice apertura rettangolare nella maschera di cartoncino, servendosi dello stesso nebulizzatore utilizzato anche per il primo tentativo. L'apparato strumentale per lo sviluppo di questo concetto è rappresentato alla Figura 4.25.



Figura 4.25 (sinistra) Siringa e supporto utilizzati per il secondo tentativo di stampa indiretta. (destra) apparato strumentale dopo la distribuzione delle polveri.

È stata ripetuta la procedura *layer by layer* per un totale di dieci strati e successivamente lasciato ad essiccare all'aria per un'ora. Dunque, riportando in superficie lo stantuffo è stato possibile estrarre il cilindro costituito dagli strati bagnati sostenuti dalla polvere asciutta, come evidente alla Figura 4.26 (sinistra). Rimuovendo la polvere con spatola e con leggero flusso d'aria è stato possibile ottenere quanto desiderato e verificare anche la presenza della stratificazione, come si può notare anche alla Figura 4.26 (destra).



Figura 4.26 (sinistra) cilindro estratto dalla siringa costituito da polvere bagnata e polvere asciutta. (destra) parallelepipedo realizzato con stampa indiretta, emerso dopo la rimozione della polvere asciutta.

Una volta effettuati questi passaggi si è lasciato il campione ad asciugare per 5 ore ad 80 °C, e successivamente è stato eseguito il trattamento termico:

- Prima rampa di riscaldamento: velocità di 1.0 °C/min fino a 500 °C.
- 3 h a temperatura costante di 500 °C.
- Seconda rampa di riscaldamento: velocità di 1.0 °C/min.
- 1 h a temperatura costante 1000 °C.
- Raffreddamento fino a T_{amb} con una rampa da 5 °C/min.

La forma del campione di prova è stata mantenuta, come si può osservare anche nelle immagini della Figura 4.27. Anche la stratificazione è evidente, così come l'interazione tra

i diversi *layers*. Tuttavia il pezzo risulta friabile al tatto, segno della necessità di compattare maggiormente le polveri adagiate strato per strato prima di depositare il solvente con la funzione di legante.

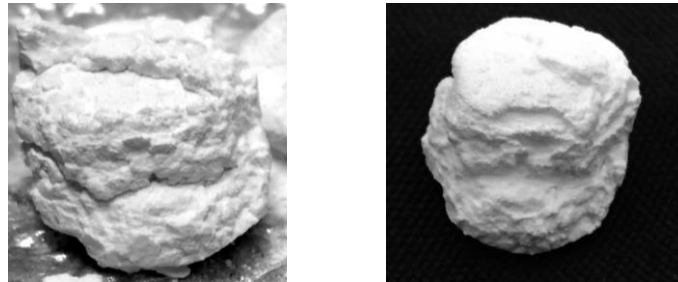


Figura 4.27 Campione di prova realizzato con stampa indiretta: (sinistra) prima del trattamento termico; (destra) dopo il trattamento termico.

Per quanto siano poco regolari, grazie alle immagini al microscopio ottico di Figura 4.28, è possibile osservare, con l'utilizzo di una griglia di intersezione, la stratificazione dei diversi *layers* dopo il processo di ceramizzazione, che si può considerare di circa $1,8 \pm 0,2$ mm.

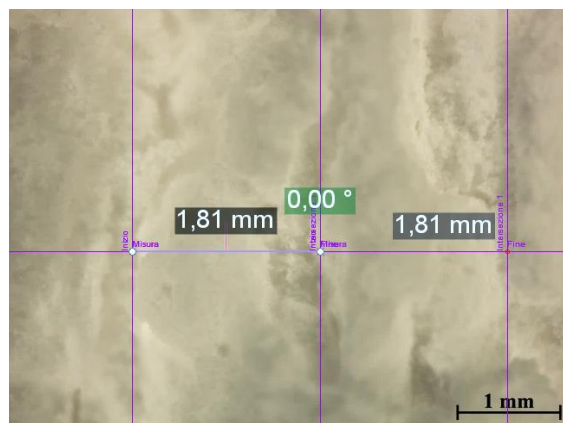


Figura 4.28 Immagine al microscopio ottico del campione per misurare la dimensione approssimativa dei *layers*.

Questo tentativo ha permesso di appurare come l'interazione tra i diversi strati di polvere sia raggiungibile con opportuno legante. Sicuramente questa prova di concetto necessita di diversi accorgimenti per essere migliorata al fine di poter ottenere veri e propri *scaffolds* come per la stampa diretta, specialmente in termini di processo produttivo. Infatti, l'automazione e la cura della tecnologia produttiva per la stampa permettono grandi progressi in quanto a risultati ottenibili, essendo un processo che richiede estrema precisione in dosaggi, in questo caso di polvere e legante, e movimenti come l'abbassamento dello stantuffo e la compattazione.

Capitolo 5

Schiume 100% PDS e *low-glass approach*

Un ultimo sviluppo allo studio sperimentale presentato in questa Tesi ha visto come protagonista la realizzazione di schiume di polimero preceramico e *fillers* per ottenere il silicato desiderato, e di schiume prodotte con l'aggiunta di una piccola percentuale di vetro (*low-glass approach*).

Questa possibilità di ricerca, anche per quanto riguarda questa composizione, nasce dall'osservazione del comportamento dell'inchiostro 100% PDS ad un preciso istante del processo di lavorazione, in cui si può osservare in pochi attimi il raggiungimento della consistenza della pasta simile a quella di una gomma. Si è per questo scelto di fare dei test di schiumaggio cambiando uno dei *filler* in gioco. Test che sono andati a buon fine e hanno permesso di ottenere degli *scaffolds* su cui poter misurare le proprietà fisiche e meccaniche e di conseguenza effettuare un confronto con lo *scaffold* stampato con tecnica *Robocasting*. In un secondo momento è stato tentato l'approccio con basso contenuto di *Biosilicate*[®] in percentuale (9%) al fine di verificare le diversità di comportamento rispetto agli *scaffolds* 100% PDS.

5.1 Schiume ottenute con tecnologia PDS

Come visto anche al §2.4, i borati all'interno dei biomateriali non creano problemi di alcun tipo, ma un miglior risultato viene fornito dalla presenza di fosfati. In particolare, come studiato in passato, è possibile realizzare schiume vetroceramiche altamente porose con l'utilizzo del processo PDS (ad esempio sia con wollastonite che con diopside come fasi cristalline presenti). La schiuma è dovuta al rilascio di acqua, a bassa temperatura, nella matrice polimerica prima della conversione in ceramica, avvenuto principalmente grazie alla presenza del fosfato di sodio idrato, usato come *fillers* secondario. Questo additivo si è rivelato essere "multifunzionale", come si può osservare anche nella Figura 5.1, poiché oltre ad aver favorito lo sviluppo di fase, dalla formazione di una fase liquida al momento del trattamento, ha promosso a sua volta l'interdiffusione ionica. Esso dunque catalizza tutte le reazioni di interdiffusione, ovvero gli ioni si diffondono nel liquido e vanno a strutturarsi

all'interno del silicato – accatastandosi nella struttura cristallina. La parte di fosfato di sodio che non cristallizza resta liquida, diventando successivamente vetro residuo.

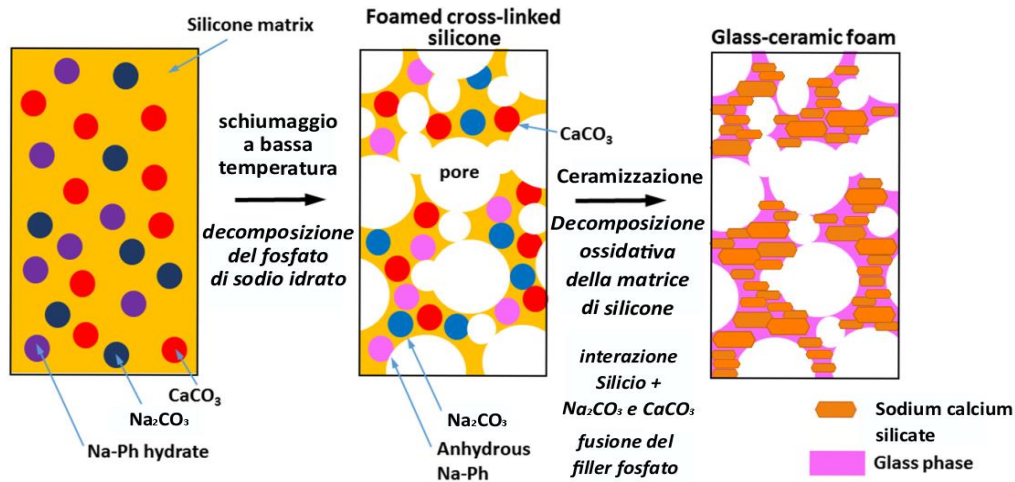


Figura 5.1 Schema adottato per ottenere schiume di sodium calcium silicate derivate da polimeri preceramici e fillers, con il doppio ruolo svolto da fosfato di sodio idrato (Na-Ph hydrate).

In un secondo momento si è verificato come anche dall'aggiunta di polveri di vetro *Biosilicate*[®] nella miscela di partenza, come *fillers* secondari, abbia promosso fase liquida e successiva cristallizzazione in silicati sodio-calcio, con alcuni miglioramenti nell'integrità strutturale.

5.1.1 Procedura sperimentale

Aggiungendo al polimero preceramico, nel caso specifico silicone MK, in primo luogo *fillers* reattivi quali carbonato di calcio (CaCO_3) e carbonato di sodio (Na_2CO_3), e come *filler* secondario *sodium phosphate dibasic* in forma idrata ($\text{HNa}_2\text{O}_4\text{P} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) è possibile realizzare delle schiume preceramiche e dopo trattamento termico, ottenere, un silicato di sodio e calcio esattamente corrispondente alle fasi cristalline provenienti dal *Biosilicate*[®]. Il processo avviene con una sequenza ordinata come rappresentato nello schema di Figura 5.2.

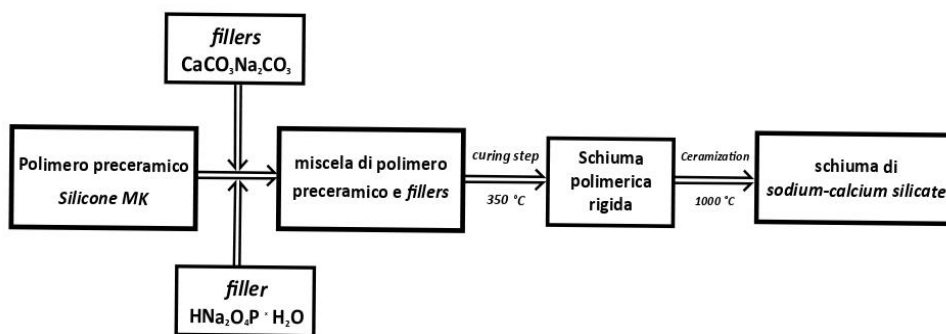


Figura 5.2 Schema del processo effettuato per ottenere schiume ceramiche "sodium calcium silicate".

L'utilizzo di polimeri e cariche di natura differente ha un forte impatto dal punto di vista del processo, infatti possono essere più o meno facilmente miscelabili l'uno con l'altro e possono dare luogo a miscele di viscosità molto diversa: ciò naturalmente influisce sul grado di omogeneità del composto, ma anche sul suo grado di formabilità. È bene sottolineare che la fase di miscelazione e omogeneizzazione è cruciale per ottenere un prodotto finale di qualità e, di conseguenza, è fondamentale individuare quali precursori polimerici e quali *fillers* ad essi miscelati diano luogo al composto ottimale.

5.1.1.1 Preparazione della miscela, schiumaggio e ceramizzazione

I tre *steps* rappresentati nel grafico della Figura 5.2 sono identificabili con tre semplici definizioni: preparazione della miscela di polimero preceramico e *fillers*; schiumaggio diretto della miscela preceramica; ceramizzazione della schiuma ottenuta.

Per vedere lo sviluppo del processo si elencano e commentano per punti le procedure da svolgere:

- Dissoluzione del polimero preceramico MK nell'alcool isopropilico, all'interno di un becher di vetro e con l'ausilio di un *mixer* (Argo Lab AM20-D, P.R.C., China). La quantità di solvente utilizzato è cambiato in diversi tentativi al fine di ottenere la migliore condizione: inizialmente 15 ml per ottenere 10 g di prodotto finale, fino ad arrivare a 9 ml (successivamente al §5.1.2 verranno descritte le fasi di sviluppo della scelta). Per assicurarsi l'omogeneità della miscela il tutto viene mantenuto in agitazione tramite *mixer* a 900 rpm per più di 15 minuti. Per verificare che il silicone presenti una buona solubilità nel solvente proposto la soluzione finale deve presentarsi limpida, senza la presenza di agglomerati e grumi. Quando è stata raggiunta questa condizione si può procedere con gli *steps* successivi.
- Mantenendo la soluzione in movimento ad una velocità moderata (350÷400 rpm), aggiungere lentamente alla miscela le polveri di CaCO₃, NaCO₃ e HNa₂O₄P·H₂O, precedentemente macinate e miscelate insieme a secco.
- Lasciare la miscela in agitazione con velocità del *mixer* compresa tra i 900 e i 1000 rpm, con due finalità: dare il giusto tempo alle particelle di omogeneizzarsi con il resto della miscela e cercare di far evaporare il più possibile l'alcool isopropilico. Per quanto riguarda invece l'analisi con il *low-glass approach* vengono inserite nella miscela a secco anche polveri di *Biosilicate*[®], precedentemente poste ad essiccare.

- Quando la viscosità della miscela comincia ad aumentare notevolmente, versare circa 3 g di pasta in uno stampo cilindrico d'alluminio fatto a mano. Lo stampo ha un diametro di ~16 mm.
- Per manipolare adeguatamente il campione, reticolare la pasta a 350 °C in aria per 30 minuti con inserimento diretto nel forno di trattamento e apertura della porta del forno alla fine, per raffreddare gradualmente ed evitare shock termico.
- Dopo aver rimosso il campione dallo stampo in alluminio, cercare di togliere lo strato superficiale di tutte le facce del campione cilindrico con della carta vetrata a grana grossa, al fine di raggiungere tutte le zone a porosità aperta. Questa fase di preparazione del campione alla forma finale, che poi manterrà anche da ceramico, è più facile da realizzare quando la schiuma è ancora polimerica rigida (risulta più difficile lavorare le superfici con precisione se ceramico al 100%).
- Una volta preparati i campioni, pulire dalle polveri le superfici con l'ausilio dell'aria compressa.
- Infine ceramizzare alla temperatura di 1000 °C, con una rampa di salita di 1 °C/min, una sosta di 3 ore a 500 °C e mantenimento di 1 ora a 1000 °C. Successivo raffreddamento di 5 °C/min.

L'andamento del trattamento termico complessivo per la realizzazione della schiuma ceramica, descritto in Figura 5.3, prevede dunque due fasi, dettate da logiche pratiche di liberazione della schiuma dallo stampo di alluminio realizzato a mano, si può benissimo svolgere l'intero processo con un unico trattamento, sostando per 30 minuti a 350 °C.

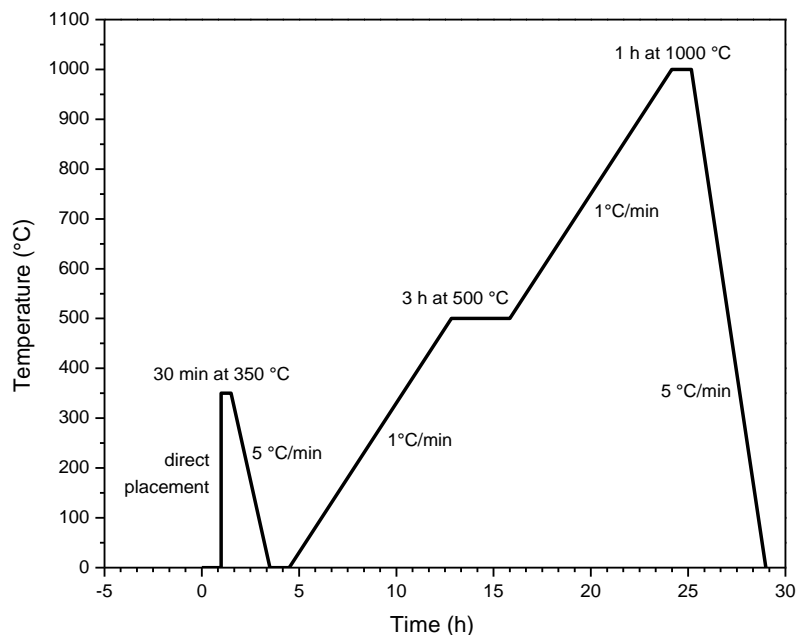


Figura 5.3: Schematizzazione dei trattamenti termici a cui sono stati sottoposti i campioni per ottenere lo schiumaggio e la conversione a ceramici.

5.1.2 Discussione dei risultati ottenuti

Al paragrafo precedente (§5.1.1.1) si è presentata la progressiva diminuzione di isopropanolo utilizzato per portare le polveri in soluzione nell'ottenimento della miscela. Inizialmente si è scelta una quantità elevata, 15 ml, considerando poi di lasciare più tempo di lavorazione al *mixer* per l'evaporazione del solvente. Tuttavia questa quantità troppo elevata di solvente ha portato ad ottenere una forma non propriamente cilindrica, ma molto lievitata, come evidente in Figura 5.4, e con un vuoto al centro, dovuto propri all'eccessiva espansione istantanea della miscela.

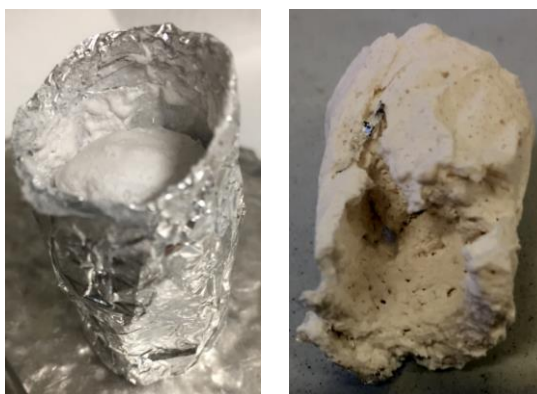


Figura 5.4 schiuma realizzata con 15 ml di isopropanolo per 10 g di prodotto. Nell'immagine di sinistra ancora dentro lo stampo di alluminio, a destra ad indicare il vuoto formatosi all'interno.

Questo ha portato a diminuire la quantità di alcool isopropilico e aumentare il tempo di lavorazione della miscela tramite *mixer*, con un numero di giri sostenuto (900÷1000 rpm). La giusta omogeneizzazione delle polveri si presenta osservando la miscela e notando delle piccole bollicine formatesi per la presenza del fosfato di sodio idrato, e al tatto se non vi sono presenti dei grumi. Mentre la giusta consistenza della miscela si riconosce ad un preciso istante della miscelazione, ovvero quando raggiunge una viscosità tale da mantenere la forma estraendone una piccola porzione con la spatola. Attendendo ancora poco tempo la viscosità risulta repentinamente aumentare tanto da solidificare il tutto, o meglio raggiungere uno stato simile a quello gommoso.

Con 9 ml di isopropanolo e meno di 2 ore di agitazione al *mixer* a circa 1000 rpm, si sono ottenute le schiume riportate in Figura 5.5.



Figura 5.5 Schiume polimeriche rigide (*superfici lavorate*) ottenute con 9 ml di isopropanolo e meno di 2 h di agitazione meccanica tramite *mixer* (1000 rpm).

5.1.2.1 Analisi XRD

L'identificazione delle fasi cristalline è stata effettuata tramite diffrazione ai raggi X (XRD; *Bruker AXS D8 Advance*, Bruker, Germania), interfacciandosi al programma “DIFFRAC plus XRD comander – diffractometer!burker-pc”; e con l'ausilio del programma Match! (*Crystal Impact GbR*, Bonn, Germania).

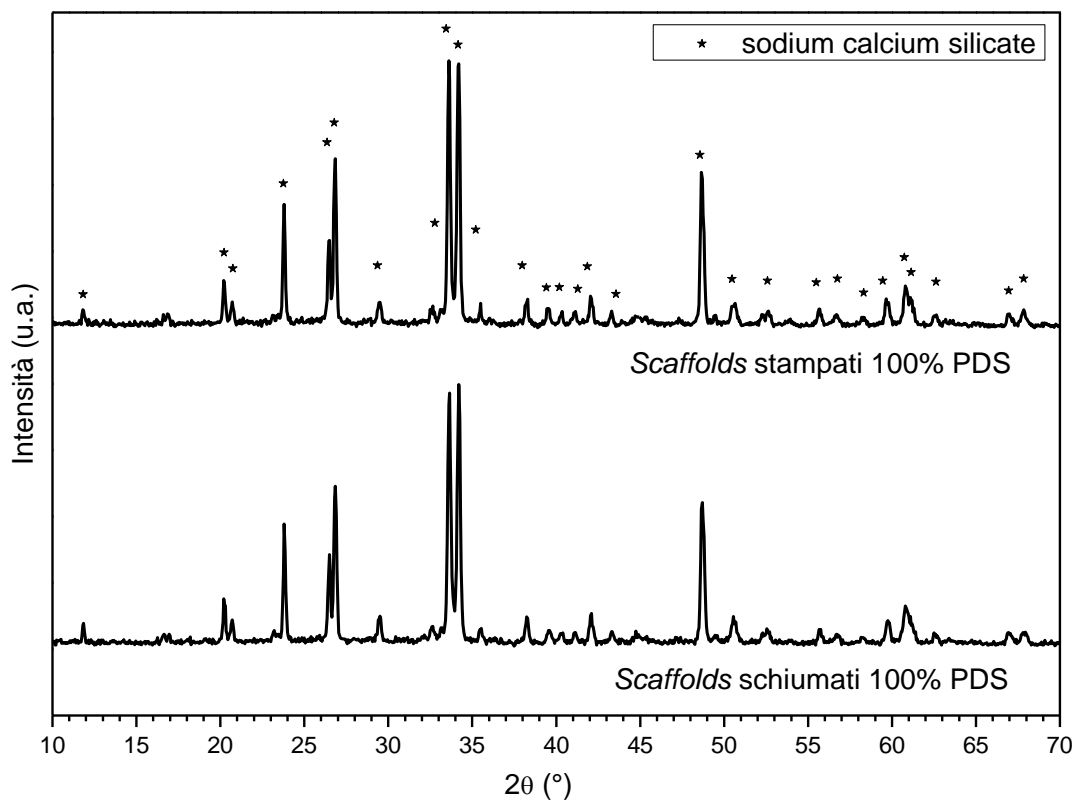


Figura 5.6 Confronto tra spettri XRD di scaffolds stampati 100% PDS e scaffolds schiumati 100% PDS.

Come è evidente dagli spettri della Figura 5.6, le fasi cristalline presenti anche dopo il processo di ceramizzazione delle schiume, che si ricorda essere composta da due fasi di riscaldamento, una per lo schiumaggio preceramico, l'altra per la conversione da polimero a ceramico, sono identiche alle fasi presenti negli *scaffolds* stampati con processo 100% PDS, senza l'aggiunta di alcuna percentuale di riempitivo, e quindi di conseguenza identici anche allo spettro ritrovato per il *Biosilicate*[®], ovvero fasi cristalline: *sodium calcium silicate*.

5.1.2.2 Analisi al microscopio ottico e SEM

Alcune immagini sono state scattate al microscopio ottico sia dopo il primo trattamento per ottenere schiume polimeriche rigide, sia dopo il trattamento termico che ha portato all'ottenimento del silicato desiderato. Alla Figura 5.7 è possibile apprezzarne le differenze, successivamente commentate, e le caratteristiche comuni.

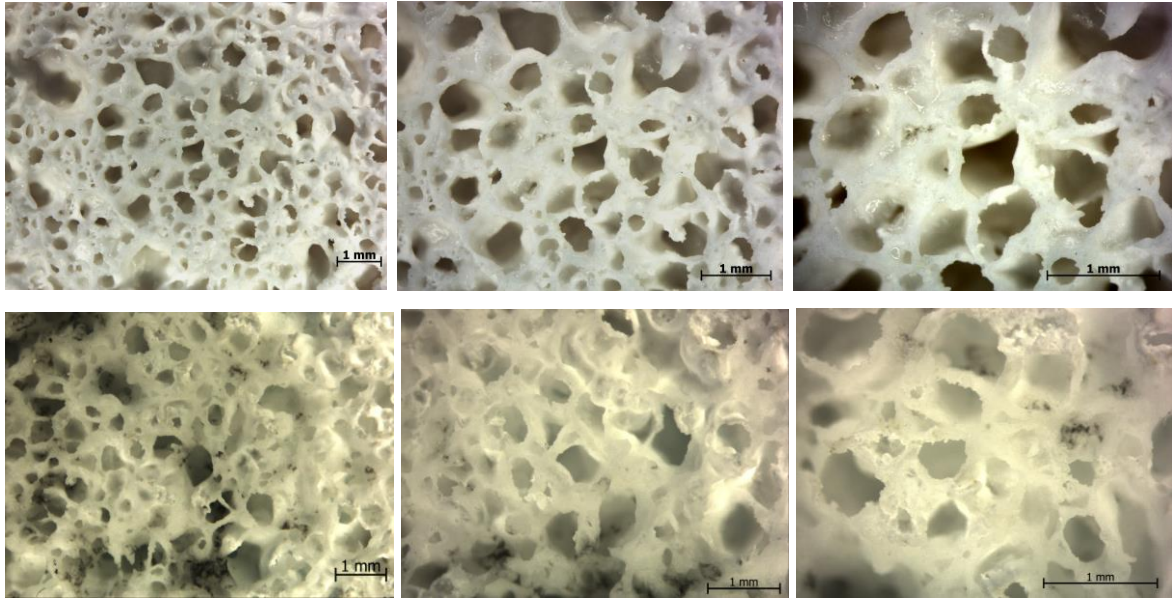


Figura 5.7 Confronto tra schiume polimeriche (sopra) e schiume ceramiche (sotto) 100% PDS.

Ciò che si può verificare osservando le immagini della Figura 5.7, sono sia caratteristiche comuni, sia notevoli differenze:

- La colorazione della schiuma ancora polimerica risulta essere bianca e lucida. Diversamente in quelle ceramiche si ritrovano delle zone bianche, delle altre invece tendenti al nero o completamente nere. Queste zone nere sono presenti solo per un piccolo strato superficiale e sono dovute probabilmente alla modalità con cui è stato effettuato il trattamento. In generale, un'atmosfera ossidante porta alla formazione di una matrice di silice amorfa completamente privata del carbonio, il quale reagisce in reazioni di ossidazione. Tuttavia, il mancato ricircolo d'aria all'intero del forno non ha permesso a tutto il carbonio presente di legarsi con l'ossigeno e quindi disperdersi come anidride carbonica.
- La porosità risulta omogeneamente distribuita in entrambe, quella raggiunta dopo la fase di schiumaggio diretto a 350 °C viene mantenuta anche dopo il trattamento termico a 1000 °C.

L'analisi al Microscopio a Scansione Elettronica (*FEI Quanta 200 ESEM*, Eindhoven, Paesi Bassi) permette di visualizzare la struttura a livello micrometrico, per verificare in particolare la presenza di microporosità strutturali, la cristallinità, eventuali comportamenti anomali della composizione specifica e se vi è la presenza di micro-cricche in superficie e tra una porosità e l'altra dopo che è stato effettuato il trattamento termico.

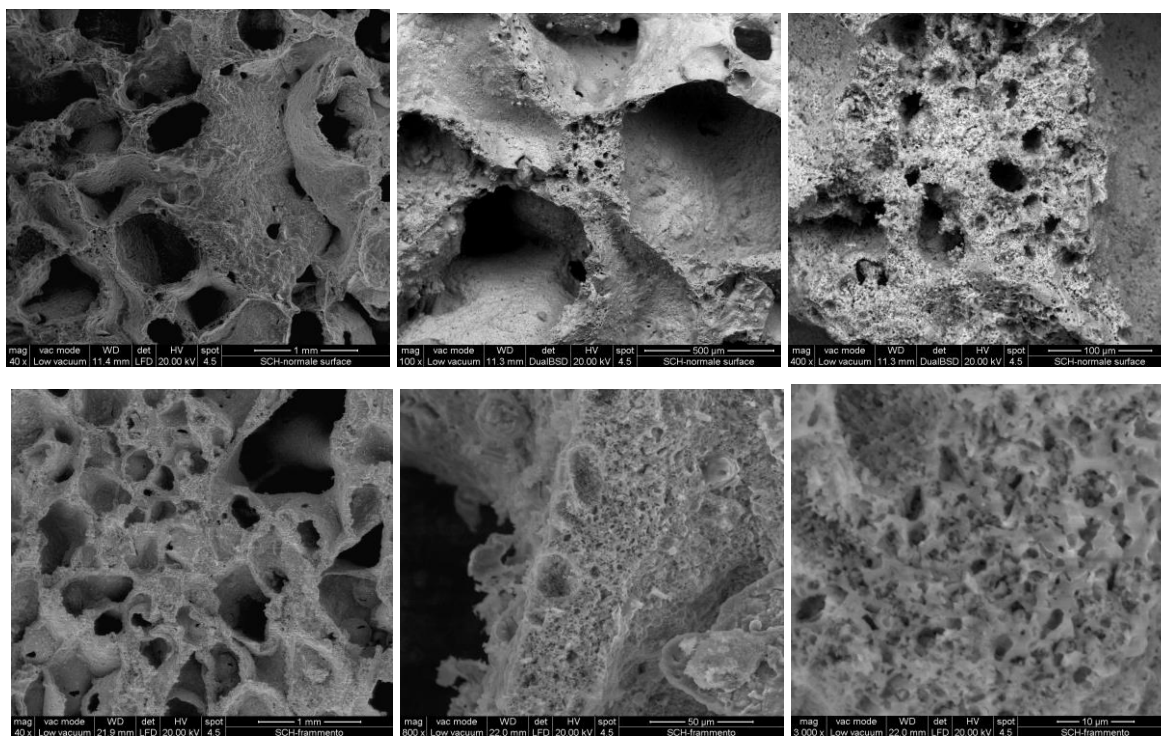


Figura 5.8 Micrografie SEM di schiume 100% PDS. (sopra) sequenza di immagini della superficie. (sotto) sequenza di immagini della parte interna della schiuma ricavata dopo le prove meccaniche.

Dalle immagini delle micrografie della Figura 5.8 è possibile notare in maniera chiara la distribuzione omogenea della porosità e identificarne due categorie in merito alle loro dimensioni:

macroporosità ($100 \div 500 \mu\text{m}$), ovvero la porosità tale da garantire la possibilità alle cellule di formare nuovo tessuto all'interno dello *scaffold* e contemporaneamente permettere la vascolarizzazione, necessaria al trasporto delle sostanze nutritive per mantenere in vita il nuovo tessuto; microporosità ($< 10 \mu\text{m}$), pori in questo *range* dimensionale favoriscono l'adesione cellulare, l'assorbimento di metaboliti e velocità più controllate per il rilascio dei prodotti di dissoluzione ionica. Si possono notare grazie ai maggiori ingrandimenti porosità più piccole di $1 \mu\text{m}$, anch'esse funzionali nel compito di interazione tra materiale ed organismo.

5.1.2.3 Misura delle proprietà fisiche e meccaniche

Sono state effettuate misure di densità per sei *scaffolds* schiumati, nello stesso modo presentato al §4.4.2.4 per gli *scaffolds* stampati. Se ne riportano in Tabella 5.1 i valori per ognuno e la media di questi valori:

→ la densità di *bulk* (B)

→ la densità apparente (A_{picn})

→ la densità reale (ρ_{picn})

Infine è possibile verificare anche il valore della porosità:

→ P_A = porosità apparente (dall'eq. 4.2)

→ P_{tot} = porosità totale (dall'eq. 4.3)

→ P_C = porosità chiusa (dall'eq. 4.4)

Tutti questi valori misurati e calcolati sono riportati in percentuale in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Densità di *bulk* (B), densità apparente (A_{picn}), densità reale (ρ_{picn}); porosità apparente (P_A), porosità totale (P_{tot}) e porosità chiusa (P_C) per i campioni al variare dello scaffold e valore medio.

	1000 °C					
	B [g/cm ³]	A_{picn} [g/cm ³]	ρ_{picn} [g/cm ³]	P_A (%)	P_{tot} (%)	P_C (%)
100% PDS – Scaffold 1	0.56 ± 0,10	2.57 ± 0,01	2,70 ± 0,01	79,4	80,4	1,0
100% PDS – Scaffold 2	0.53 ± 0,11	2.58 ± 0,01	2,70 ± 0,01	77,5	78,5	1,0
100% PDS – Scaffold 3	0.59 ± 0,09	2.56 ± 0,02	2,70 ± 0,02	78,5	79,6	1,1
100% PDS – Scaffold 4	0.53 ± 0,10	2.55 ± 0,01	2,71 ± 0,02	78,8	80,0	1,2
100% PDS – Scaffold 5	0.55 ± 0,10	2.58 ± 0,02	2,70 ± 0,01	77,9	78,9	1,0
100% PDS – Scaffold 6	0.55 ± 0,11	2.60 ± 0,02	2,70 ± 0,01	77,3	78,2	0,9
MEDIA	0.55 ± 0,15	2.57 ± 0,01	2,70 ± 0,01	78,24	79,27	1,0

Così come per la misura degli *scaffolds* stampati, si pone in evidenza che i valori relativi a ρ_{picn} , densità reale, sono normalmente più alti di quelli relativi a B e di A_{picn} , densità di *bulk*, in quanto il volume su cui è calcolata ρ_{picn} esclude lo spazio occupato dalla porosità aperta e chiusa. La porosità totale invece risulta poco più bassa dell'80%, un valore molto elevato. Effettuando le misure di altezza e diametro degli *scaffolds* prima e dopo trattamento termico è possibile calcolare il ritiro geometrico avvenuto nella conversione da polimero a ceramico. La misura è stata effettuata per tutti e sei gli *scaffolds* utilizzati per la misura della densità. Ne sono riportati in Tabella 5.2. i valori in percentuale per ognuno, e il valore percentuale medio.

Tabella 5.2 Percentuale di ritiro geometrico di ogni scaffold e valore medio in altezza (H) e diametro (D).

	H	D
100% PDS – scaffold 1	8,1 %	9,8 %
100% PDS – scaffold 2	9,3 %	11,2 %
100% PDS – scaffold 3	7,9 %	12,0 %
100% PDS – scaffold 4	7,7 %	11,6 %
100% PDS – scaffold 5	8,9 %	12,6 %
100% PDS – scaffold 6	9,5 %	13,4 %
MEDIA	8,6 %	11,8 %

Si può quindi considerare un ritiro geometrico in un *range* compreso tra 8÷12 %, leggermente inferiore rispetto al ritiro avuto dagli *scaffolds* stampati.

Per la valutazione delle caratteristiche meccaniche dei campioni realizzati, si è utilizzata la stessa macchina utilizzata per i test sui provini stampati: modello *Instron* 1121 UTM (*Instron*, Danvers, MA) per prove di compressione/trazione.

Una volta preparati i campioni, ovvero rese piane e parallele le superfici superiore/inferiore e lavorando opportunamente la superficie laterale da poter approssimare lo *scaffold* a un modello cilindrico, come si può osservare nella Figura 5.9, vengono misurate l'area della faccia su cui è applicato il carico e l'altezza e successivamente vengono effettuate le prove.



Figura 5.9 Geometria ottenuta per gli scaffold dopo l'opportuna lavorazione per eliminare i bordi.

La macchina fornisce i valori di forza e corsa, con le quali è possibile risalire allo sforzo di compressione (σ_{comp}) a cui vengono sottoposti i provini, tramite l'eq. 4.5.

I valori ricavati dalla prova sono raccolti nella Tabella 5.3.

Tabella 5.3 Stima della resistenza a compressione di scaffold schiumati PDS 100%.

	Compressive Strength [MPa]
100% PDS – scaffold 1	2,4
100% PDS – scaffold 2	1,8
100% PDS – scaffold 3	1,4
100% PDS – scaffold 4	1,3
100% PDS – scaffold 5	1,2
100% PDS – scaffold 6	1,3
MEDIA	1,55 ± 0,41

La media dei valori ottenuti risulta circa di 1,6 MPa, dovuto sicuramente alla grande percentuale di porosità presente (circa 80%), ma anche la struttura finale dei pezzi ottenuti ha influenzato la prova. Infatti, per molti dei campioni testati, si poteva constatare un'elevata concentrazione di vuoti al centro della schiuma (evidente solamente dopo la rottura dello stesso), probabilmente causata da una presenza ancora troppo marcata di isopropanolo nella miscela prima di effettuare la colata negli stampini di alluminio. Per campioni in cui non si è riscontrato questo fenomeno si sono ottenuti valori vicini o nettamente superiori ai 2 MPa (1,8 e 2,4 MPa). Questo permette di effettuare due considerazioni: nonostante siano di più i risultati inferiori all'1,5 MPa, una precisa procedura di formatura e soprattutto di inserimento diretto in forno a 350 °C, permette di ottenere risultati decisamente migliori, anche appartenenti al *range* 2÷12 MPa suggeriti dalla letteratura per *scaffolds* applicabili alla rigenerazione dell'osso spugnoso e resistenti a sforzi sotto carico lievi.

5.2 Schiume *low-glass approach*

Una seconda fase della realizzazione delle schiume a partire da polimero preceramico e *fillers*, ha previsto l'utilizzo dell'approccio a basso contenuto di vetro nella realizzazione della miscela.

Il *low-glass approach*, consiste nell'aggiunta del 10% di vetro come *fillers* secondario ad impasto realizzato con il 90% di polimero preceramico e *fillers*. Per quanto riguarda questo lavoro di Tesi, si è considerata la stessa quantità di polimero preceramico e *fillers* del 100% PDS con l'aggiunta del 9% di *Biosilicate*[®], così come è stato fatto per la stampa *Robocasting*. Nonostante non si sia verificata la presenza di fessurazione e cricche, si è optato comunque per l'aggiunta di vetro in piccola percentuale, al fine di verificarne un confronto in termini

di proprietà fisiche e meccaniche e di mantenimento della forma e della distribuzione omogenea delle porosità.

Questi difetti derivano dal fatto che, durante la pirolisi, tutte le tensioni legate al ritiro, al rilascio dei prodotti gassosi e ai riarrangiamenti strutturali non possono essere alleggeriti dal flusso viscoso o da altri meccanismi.

Il vetro aggiunto in piccola percentuale rispetto alla quantità predominante di polimero preceramico e *fillers*, ha lo scopo di aumentarne la fase liquida e di conseguenza riempire le zone micro criccate createsi durante la formazione del silicato, andando dunque ad aumentarne la densità e presumibilmente le proprietà meccaniche.

In ogni caso, l'introduzione di vetro *Biosilicate*[®] modifica le proprietà finali del componente ceramico, che diventa, in pratica, un materiale composito costituito da una fase derivata dalla pirolisi del polimero preceramico ed una fase secondaria collegata all'incorporazione delle cariche stesse.

5.2.1 Analisi al microscopio ottico e SEM

Alcune immagini sono state scattate al microscopio ottico dopo il primo trattamento per effettuare un confronto delle superfici risultanti dai due approcci finora affrontati: il 100% PDS e il *low-glass approach*. Alla Figura 5.10 è possibile apprezzarne le differenze, successivamente commentate, e le caratteristiche comuni.

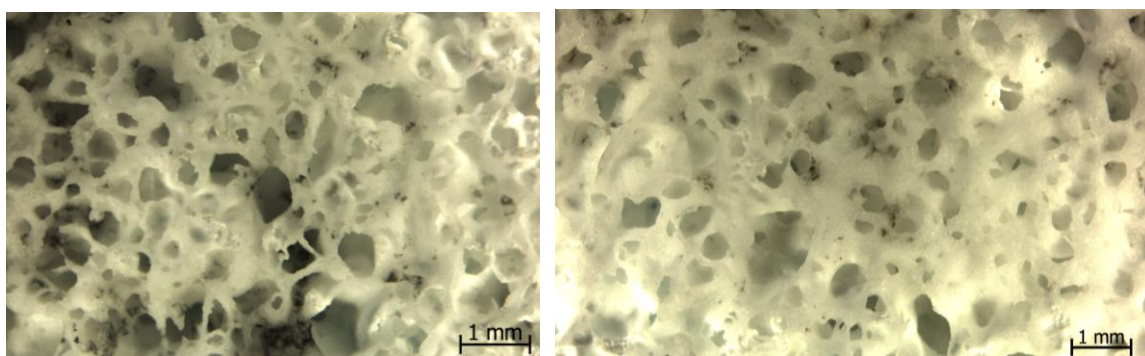


Figura 5.10 Confronto tra schiume realizzate con tecnica 100% PDS (sinistra) e schiume realizzate con *low-glass approach* (destra).

Osservando le immagini della Figura 5.9, sono evidenti sia caratteristiche comuni che differenze:

- La colorazione della schiuma 100% PDS presenta colorazioni diverse in superficie: si ritrovano delle zone bianche, delle altre invece tendenti al nero o completamente nere, per motivi che sono descritti al §5.1.2.2. La piccola percentuale di vetro invece conferisce alla struttura un colore più tendente al bianco, tranne in qualche piccola zona e per poca profondità superficiale.
- La porosità risulta omogeneamente distribuita in entrambe: quella raggiunta dopo la fase di schiumaggio diretto a 350 °C viene mantenuta anche dopo trattamento termico a 1000 °C. Tuttavia, osservando l'immagine di destra (*low-glass approach*) il volume sembra più ricco di materiale e con porosità più piccole anche se comunque aperte: è avvenuta dunque una maggior densificazione, caratteristica della presenza di vetro. Questo fa presumere ci possa essere un aumento delle proprietà fisiche e meccaniche, spiegabile anche dalla composizione della schiuma, ovvero all'interazione di due tipi di strutture diverse, una cristallina l'altra vetrosa/amorfa.

Un altro confronto più approfondito si può effettuare grazie all'analisi al Microscopio a Scansione Elettronica (*FEI Quanta 200 ESEM*, Eindhoven, Paesi Bassi), che ci permette di visualizzare la struttura a livello micrometrico, per verificare in particolare la presenza di microporosità strutturali, la cristallinità, eventuali comportamenti anomali della composizione specifica e se vi è la presenza di micro-cricche in superficie e tra una porosità e l'altra dopo che è stato effettuato il trattamento termico.

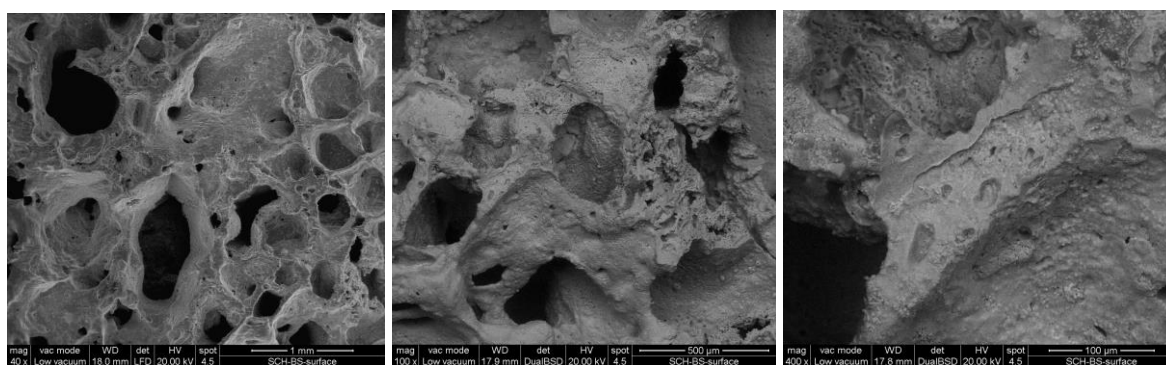


Figura 5.11 Micrografie SEM della superficie di schiume 100% PDS + 9% Biosilicate®.

5.2.2 Misura delle proprietà fisiche, meccaniche e sviluppi futuri

Sono state effettuate misure di densità per sei *scaffolds* schiumati, nello stesso modo presentato al §4.4.2.4 per gli *scaffolds* stampati:

→ la densità di *bulk* (B)

→ la densità apparente (A_{picn})

→ la densità reale (ρ_{picn})

Infine è possibile verificare anche il valore della porosità:

→ P_A = porosità apparente (dall'eq. 4.2)

→ P_{tot} = porosità totale (dall'eq. 4.3)

→ P_C = porosità chiusa (dall'eq. 4.4)

Tutti questi valori misurati e calcolati sono riportati in percentuale in Tabella 5.4.

Tabella 5.4 Densità di *bulk* (B), densità apparente (A_{picn}), densità reale (ρ_{picn}); porosità apparente (P_A), porosità totale (P_{tot}) e porosità chiusa (P_C) per i campioni al variare dello scaffold e valore medio.

	1000 °C					
	B [g/cm ³]	A_{picn} [g/cm ³]	ρ_{picn} [g/cm ³]	P_A (%)	P_{tot} (%)	P_C (%)
100% PDS – Scaffold 1	0.56 ± 0,10	2.61 ± 0,01	2,69 ± 0,01	78,5	79,2	0,6
100% PDS – Scaffold 2	0.53 ± 0,11	2.62 ± 0,01	2,69 ± 0,01	79,8	80,3	0,5
100% PDS – Scaffold 3	0.59 ± 0,09	2.62 ± 0,02	2,69 ± 0,02	77,5	78,0	0,6
100% PDS – Scaffold 4	0.53 ± 0,10	2.60 ± 0,01	2,68 ± 0,02	79,6	80,2	0,6
100% PDS – Scaffold 5	0.55 ± 0,10	2.64 ± 0,02	2,68 ± 0,01	79,2	79,5	0,3
100% PDS – Scaffold 6	0.55 ± 0,11	2.62 ± 0,02	2,67 ± 0,01	79,0	79,4	0,4
MEDIA	0.55 ± 0,15	2.62 ± 0,01	2,68 ± 0,01	79,0	79,4	0,5

La densità reale ρ_{picn} è leggermente più alta rispetto alla densità misurata con schiume 100% PDS. La porosità totale invece è simile alla precedente anche se di poco più alta, ma comunque vicina all'80%.

Effettuando le misure di altezza e diametro degli *scaffolds* prima e dopo trattamento termico è possibile calcolare il ritiro geometrico avvenuto nella conversione da polimero a ceramico. La misura è stata effettuata per tutti e sette gli *scaffolds* utilizzati per la misura della densità. Ne sono riportati in Tabella 5.5. i valori in percentuale per ognuno, e il valore percentuale medio.

Tabella 5.5 Percentuale di ritiro geometrico di ogni scaffolds e valore medio in altezza (H) e diametro (D).

	H	D
100% PDS + 9% Biosilicate[®] – scaffold 1	7,1%	11,2%
100% PDS + 9% Biosilicate[®] – scaffold 2	5,9%	8,1%
100% PDS + 9% Biosilicate[®] – scaffold 3	9,1%	10,4%
100% PDS + 9% Biosilicate[®] – scaffold 4	4,6%	9,2%
100% PDS + 9% Biosilicate[®] – scaffold 5	6,9%	8,3%
100% PDS + 9% Biosilicate[®] – scaffold 6	9,8%	7,9%
MEDIA	7,2%	9,2%

Si può quindi considerare un ritiro geometrico in un *range* compreso tra 7÷10%, inferiore rispetto al ritiro avuto dagli *scaffolds* schiumati 100% PDS.

Così come per i casi precedenti, la valutazione delle caratteristiche meccaniche dei campioni realizzati è stata effettuata con l’ausilio della macchina modello *Instron* 1121 UTM (*Instron*, Danvers, MA) per prove di compressione/trazione.

Gli *scaffolds*, come per i 100% PDS, sono stati preparati per la prova, ovvero lavorando le superfici tanto da poter approssimare lo *scaffold* a un modello cilindrico. Vengono dunque misurate l’area della faccia su cui è applicato il carico e l’altezza e successivamente si sono effettuate le prove.

La macchina fornisce i valori di forza e corsa, con le quali è possibile risalire allo sforzo di compressione (σ_{comp}) a cui vengono sottoposti i provini sempre usufruendo dell’equazione 4.5 (§4.4.2.4). I valori risultanti dalla prova non si distanziano da quanto ottenuto per le schiume 100% PDS.

Come accennato nel cappello introduttivo del presente capitolo, lo sviluppo di ricerca finalizzata allo schiumaggio anche per quanto riguarda questa composizione nasce dall’osservazione del comportamento della pasta 100% PDS ad un preciso istante del processo di lavorazione, in cui si può osservare in pochi attimi il raggiungimento della consistenza della pasta simile a quella di una gomma.

Si è per questo scelto di fare dei test di schiumaggio con *filler* come il fosfato di sodio idrato in gioco e verificare l’effetto dell’inserimento in forno diretto a 350°C anche dopo aver

raggiunto una viscosità troppo elevata, motivazione della consistenza simile a quella di una gomma raggiunta in pochi istanti. I risultati ottenuti da primi tentativi, riportati in Figura 5.12 promettono buoni sviluppi in quanto a leggerezza, piccole dimensioni (stimate tra i 100÷200 μm) ed omogeneità delle microporosità. Anche la stima della resistenza a compressione, riportata in Tabella 5.6, e la porosità totale (stimata nel *range* tra 66 e 71% di cui il 3÷4 % risulta essere chiusa), forniscono buoni risultati e indicazione di possibile miglioramento per ottenere *scaffolds*, con porosità leggermente superiore a quella degli *scaffolds* stampati con tecnica *Robocasting* e paragonabili a *Biosilicate*[®], ma con apprezzabile livello di prestazione in quanto a proprietà meccaniche.

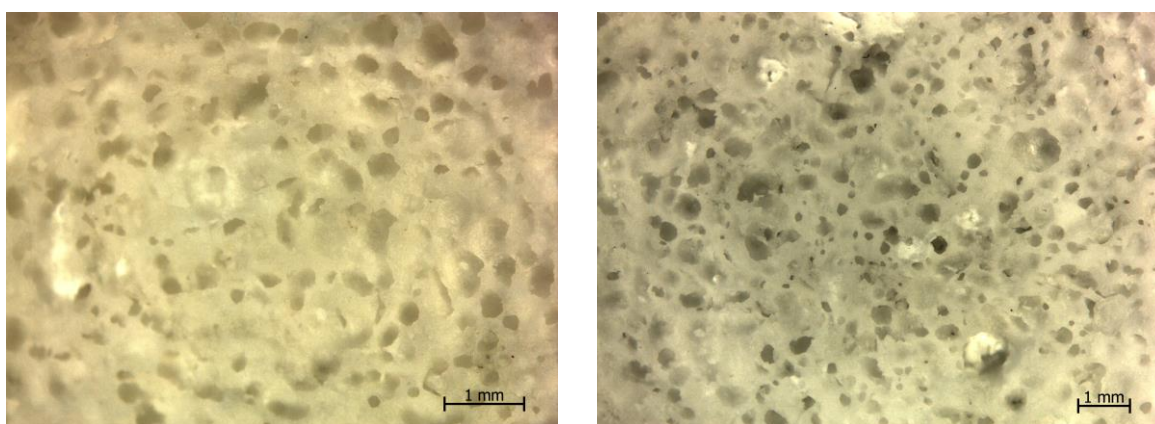


Figura 5.12 Schiume ottenute quando la viscosità della miscela risulta troppo elevata per poter effettuare il casting negli stampi di alluminio. (100% PDS + 9% Biosilicate[®]).

Tabella 5.6 Stima della resistenza a compressione di scaffold schiumati 100% PDS + 9% Biosilicate[®] quando la viscosità della miscela risulta troppo elevata.

	Compressive Strength [MPa]
100% PDS + 9% Biosilicate [®] – scaffold 1	4,35
100% PDS + 9% Biosilicate [®] – scaffold 2	6,48
100% PDS + 9% Biosilicate [®] – scaffold 3	5,83
100% PDS + 9% Biosilicate [®] – scaffold 4	6,45
100% PDS + 9% Biosilicate [®] – scaffold 5	6,15
MEDIA	5,85 ± 0,79

I prossimi passi sono dunque legati al miglioramento della formatura della miscela, alla comprensione del perché avvenga questo fenomeno improvviso di aumento della viscosità e dei benefici che si possono ottenere da tale fenomeno che si verifica a temperatura ambiente.

Un secondo sviluppo relativo a questo elaborato in quanto a schiume realizzate con tecnica PDS, prevede un aumento della percentuale del *filler* secondario in gioco *Biosilicate*[®], al fine di verificarne gli effettivi miglioramenti in termini di microstruttura, mantenimento della forma, della distribuzione omogenea delle porosità oltre che della loro dimensione, e infine delle proprietà meccaniche di *scaffolds* così ottenuti.

Conclusione

La nascita e l'evoluzione del "biomateriale" sono legate al concetto di corpo umano come "macchina" e allo sviluppo della conoscenza del funzionamento dei suoi diversi organi, che sono così assimilati ai componenti di un qualsiasi apparato costruito dall'uomo. Ne consegue che è applicabile anche al corpo umano quanto avviene per le macchine, la cui riparazione è possibile attraverso la sostituzione o il ripristino delle parti non più funzionanti per usura o rottura. L'obiettivo della Tesi, incentrata nel campo dell'ingegneria tissutale, è dimostrare la fattibilità della realizzazione di *scaffolds* bioceramici a base di silicati a partire da polimeri preceramici e *fillers*, attraverso la stampa *Robocasting*, definita più comunemente come Stampa 3D.

Prima della fase di formatura dell'inchiostro e di conseguenza dello *scaffold* tridimensionale, è stato necessario studiare la cinetica di cristallizzazione del materiale in esame, al fine di ottenere silicati ceramici che riflettessero la composizione chimica del biovetroceramico *Biosilicate*[®] (*Edgar Dutra Zanotto, Federal University of São Carlos, Brazil*) dopo trattamento termico effettuato a 900 – 950 e 1000 °C. Questo importante confronto è stato ricercato e desiderato in quanto *Biosilicate*[®], nonostante ci sia fase cristallina, presenta elevata bioattività. Solitamente la devettrificazione infatti è indesiderata, poiché è spesso accompagnata da una degradazione della bioattività, ma diversamente da quanto è sempre stato affermato, la produzione della composizione presentata da *Biosilicate*[®] ha, dopo cristallizzazione, il più alto indice di bioattività (IB > 8) tra tutte le vetroceramiche operative in commercio.²¹ Inoltre, esso presenta, rispetto ai tradizionali biovetri ottenuti a partire dalle formulazioni di Hench (*Bioglass*[®]), migliorata resistenza media per quanto concerne la flessione a quattro punti, modulo elastico di 80 GPa (il valore più vicino a quello dell'osso corticale umano) e aumentata resistenza alla frattura.

Il raggiungimento atteso di un elevato valore di bioattività e allo stesso tempo considerevoli proprietà meccaniche, hanno permesso, con un processo che non richiede due stadi come quello caratteristico delle vetroceramiche tradizionali, l'ottenimento delle fasi cristalline presenti in *Biosilicate*[®] dopo trattamento termico. Con un unico *step* è stato possibile passare da polimero preceramico e *fillers* ad una struttura ceramica a base di silicati, in tutto paragonabile alla vetroceramica. La valutazione eseguita con le analisi XRD, DTA e SEM

(EDS), permette di affermare che è presente in entrambe le composizioni la fase cristallina *sodium calcium silicate*. In aggiunta a questi risultati, la valutazione delle proprietà fisiche, in particolare della porosità percentuale, presente dopo il trattamento termico, ha orientato il proseguo delle sperimentazioni su una sola delle tre temperature proposte. Infatti, la pirolisi a 1000 °C permette di ottenere una maggior densificazione del ceramico e una conseguente riduzione delle porosità, con presunto relativo aumento delle proprietà meccaniche del campione.

Un importante aspetto della procedura eseguita durante la caratterizzazione è relativo ai tre approcci sviluppati durante il lavoro: il processo 100% PDS, punto principale dello studio, il *low-glass approach* e l'*high-glass approach*. Tutti e tre i percorsi hanno dato risultati positivi, sia in termini di studio della composizione chimica, sia in termini di interazione tra il polimero preceramico, i *fillers* e *Biosilicate*[®].

La tecnica di sintesi scelta per la realizzazione degli *scaffolds* ceramici è basata sulla miscelazione di polimeri preceramici e *fillers* e la successiva conversione in ceramico attraverso trattamento termico specifico. Tale processo nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale di Padova ha trovato origine nella produzione di silicati ceramici con fase cristallina akermanite, fornendo ottimi risultati per quanto concerne il borato di sodio nel ruolo di *fillers* secondario. Il borace è stato utilizzato anche per ottenere wollastonite, ma sostituendolo con il fosfato di sodio nel compito di riempitivo, si ottenne fase wollastonite-diopside, mostrando come il *fillers* secondario in questione non solo fungesse da formatore di fase liquida ma anche come catalizzatore delle reazioni interdiffusive. Si è giunti così, alla realizzazione del bioceramico a base di *sodium calcium silicate* ottenuto anche dalla ceramizzazione del vetro brevettato da Zanotto. Come polimero preceramico è stato scelto il silicone MK in forma di polveri micrometriche. Per quanto concerne i *fillers* reattivi, invece, sono stati utilizzati il carbonato di calcio (CaCO₃) e il carbonato di sodio (NaCO₃), e come *filler* secondario appunto il *sodium phosphate dibasic* in forma anidra (HNa₂O₄P).

Dai positivi risultati ottenuti in fase di caratterizzazione, si è passati al nucleo centrale dell'obiettivo ricercato: la stampa 3D. La *Direct Ink Writing* (DIW), si è concentrata su due grandi aree: la progettazione della geometria e del G-code che governano la macchina durante lo stampaggio e la realizzazione dell'inchiostro che permette la formatura dello *scaffold*.

Dal punto di vista sperimentale, i requisiti che gli *scaffolds* stampati dovevano soddisfare per poter essere utilizzati in campo biomedico sono sostanzialmente due:

- porosità aperta di dimensioni minime superiori ai 100÷150 μm , per garantire il popolamento da parte delle cellule e la vascolarizzazione;
- resistenza meccanica a compressione tra 2÷12 MPa, per permettere al costrutto di sostenere i carichi fisiologici dell'organismo umano, resistere a sforzi sotto carico lievi e poter dunque essere utilizzati nella rigenerazione dell'osso spugnoso.

La realizzazione di un'adeguata geometria e di un inchiostro della giusta viscosità e omogeneità hanno permesso di rispondere a tali richieste. In particolar modo si sono effettuati diversi tentativi per raggiungere la miglior condizione di stampa in termini di lavorabilità della pasta. Si può in definitiva affermare che la fase del processo più delicata sia proprio il lavoro di miscelazione del polimero preceramico, della Silica fume e successivamente dei *fillers*, con l'utilizzo del solvente a leggero carattere polare quale l'alcool isopropilico.

Dosando con particolare attenzione proprio quest'ultimo è stato possibile ottenere la viscosità desiderata, che ha permesso il mantenimento della forma del filamento durante l'estrusione, e anche di quella dell'intero *scaffold* una volta concluso lo stampaggio. Proprio in questa fase, così come in parte durante la pirolisi, si è compiuta l'interazione tra un *layer* e l'altro della geometria disegnata. Questa caratteristica ha permesso sia il mantenimento della porosità progettata tra un filamento e l'altro (nonostante l'inevitabile ritiro geometrico che si manifesta durante la conversione da polimero a ceramico), sia il raggiungimento di attese proprietà meccaniche verificate con le prove di compressione. Una porosità totale superiore al 56%, di cui solo il 3÷4% chiusa e il resto totalmente aperta, ha soddisfatto pienamente le aspettative, considerando che la porosità geometrica di partenza risultava del 59%. La media dei valori ottenuti per la resistenza meccanica a compressione è di $6,7 \pm 0,7$ MPa, con picchi massimi mediati ad un valore di $8,3 \pm 1,2$ MPa. Valori che sono ampiamente dentro al *range* previsto per applicazioni di rigenerazione dell'osso spugnoso e che sono confrontabili con i migliori silicati ceramici per scopi biomedici presenti in commercio.

Una seconda fase della stampa è stata dedicata all'ottenimento dell'inchiostro con il *low-glass approach*. Così come per il 100% PDS, sono state necessarie diverse correzioni della quantità di isopropanolo in gioco, prima di ottenere la giusta omogeneità e viscosità

dell'inchiostro. La stampa degli *scaffolds* ha dato ottimi risultati come formatura del preceramico. Si sono riscontrate, invece, diverse difficoltà, da approfondire in futuro, durante il trattamento termico dei campioni. Nel momento di perdita massima in peso del polimero preceramico, ovvero la fase in cui il polimero inizia a rilasciare gas nell'ambiente e conseguentemente a creare microporosità, si verifica molto probabilmente il fenomeno esattamente inverso provocato dal vetro *Biosilicate*[®] nella sua sinterizzazione: il meccanismo di densificazione dei filamenti e di conseguenza di interazione degli stessi l'uno con l'altro. Ecco che la presenza di questi due fenomeni inversi induce tensioni che portano alla rottura e alla frammentazione totale dello *scaffold*, in particolare nei punti di contatto tra un filamento e l'altro. Restano per questo aperte diverse strade relative alla scelta dell'atmosfera su cui eseguire il trattamento, al fine di migliorare il processo di pirolisi, essenziale per la conversione in ceramico.

Durante questa fase sperimentale, è stata concretizzata anche l'ultima parte del lavoro di Tesi: la realizzazione di schiume di ceramici della stessa, identica, composizione chimica finora affrontata. La schiumatura è dovuta al rilascio di acqua, a bassa temperatura, nella matrice polimerica prima della conversione in ceramico, avvenuto principalmente grazie alla presenza del fosfato di sodio idrato ($\text{HNa}_2\text{O}_4\text{P}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), che nella miscela prende il posto del fosfato di sodio anidro. Le schiume sono state realizzate anche con il *low-glass approach* al fine di verificarne un effettivo miglioramento delle proprietà meccaniche dovuto alla maggior densificazione. In entrambi in casi sono stati raggiunti livelli di porosità percentuale molto alti (80%) e le proprietà meccaniche sia con un approccio che con l'altro si sono riscontrate comprese tra 1,5 e 2 MPa, valori nettamente inferiori rispetto a quanto ottenuto con la stampa diretta. Sicuramente questa differenza è dovuta alla percentuale di porosità presente e in parte anche all'imprevedibilità della distribuzione delle porosità nel campione. In questo gioca un ruolo importante la presenza dell'alcool isopropilico, che se rimane in quantità troppo marcate all'interno della miscela genera dei vuoti interni durante lo schiumaggio diretto a 350 °C. Ecco che per ovviare questo fenomeno è stato scelto di introdurre la miscela in forno nell'istante in cui si ha un netto passaggio da fluida a molto viscosa, raggiunta cioè una consistenza quasi gommosa. Questo tentativo merita attenzioni future in quanto a risultati ottenuti: porosità totale di circa il 70% (di cui il 3÷4 % risulta

essere chiusa) e resistenza meccanica a compressione di $5,85 \pm 0,79$ MPa, valori che si avvicinano molto a quelli caratteristici dello *scaffold* 3D.

È possibile dunque affermare che l'obiettivo inizialmente prefissato, in termini di formabilità, di comparazione con le fasi cristalline di *Biosilicate*[®] e di proprietà meccaniche necessarie per applicazioni protesiche, sia stato raggiunto e abbia soddisfatto le aspettative. Restano da svolgere i successivi test di biocompatibilità e bioattività, per verificarne un ruolo attivo nella rigenerazione dei tessuti danneggiati, ma la presenza delle stesse fasi cristalline di *Biosilicate*[®] fa presumere buoni risultati.

Un interessante sviluppo futuro, sia per questo silicato che per altri realizzabili con stampa 3D, sarà il confronto, in termini di mantenimento della forma e di proprietà fisiche e meccaniche, tra *scaffolds* ottenuti con geometria diversa. A tal proposito sono state progettate geometrie con *layers* orientati a 0°-90° e altre con *layers* orientati a 0°-45°-135°-90°. Un secondo confronto invece, potrà essere svolto tra *scaffolds* stampati con la stessa geometria, ma porosità diverse. Sono state per questo disegnate, sia per la geometria con *layers* orientati a 0°-90° che per quella con *layers* orientati a 0°-45°-135°-90°, strutture con porosità del 50% e 70% oltre a quella già testata con porosità del 60%.

Appendice

Metodi e caratterizzazione

A.1 Difrattometria a raggi X – Analisi XRD

Per la caratterizzazione dei campioni in laboratorio, nel corso dell'attività sperimentale, si è utilizzato un diffrattometro *Bruker AXS D8 Advance* (*Bruker*, Germania). La geometria del dispositivo non è quella classica di Bragg-Brentano, detta configurazione $\theta/2\theta$, nel quale ad ogni spostamento del porta campioni di uno *step* angolare $\Delta\theta$ corrisponde uno *step* angolare del contatore di $2\Delta\theta$. Viene utilizzata un'apparecchiatura con configurazione Bragg-Brentano θ/θ , nella quale il porta campioni con la polvere del materiale da indagare rimane fisso al centro, mentre il tubo radiogeno e il rivelatore si muovono contemporaneamente e con lo stesso incremento angolare $\Delta\theta$ rispetto all'orizzontale.

La sorgente utilizzata dallo strumento presenta l'anodo in rame: la radiazione utilizzata è la $\text{CuK}\alpha$, ovvero quella relativa alla transizione $\text{K}\alpha$ del rame ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). La tensione viene

impostata ad un valore di 40 kV, con un'intensità di corrente elettrica di 40 mA.

Per effettuare le analisi, le polveri ceramizzate e finemente macinate vengono distribuite su di un porta campioni in alluminio, cercando di rendere omogenea e priva di rilievi la superficie che varrà indagata; se così non fosse si potrebbe incorrere nei tipici errori metodologici dell'analisi XRD chiamati *sample displacement error*, *flat specimen error*, inomogeneità delle particelle e/o orientazione preferenziale delle particelle.

Nelle analisi sperimentali si sono effettuate misurazioni nell'intervallo 2θ compreso fra 10° e 70° con un incremento di 0.05° ogni 2 secondi. Il diffrattogramma che si ottiene è dato dall'intensità dei raggi riflessi graficata rispetto all'angolo di diffrazione 2θ e si presenta sotto forma di una serie di picchi: in generale, dalla posizione è possibile risalire alle fasi presenti, e con un'analisi più approfondita di intensità e forma dei picchi si ottiene la composizione quantitativa, la dimensione dei cristalliti etc. L'identificazione delle fasi cristalline è stata effettuata con il supporto del programma Match! (*Crystal Impact GbR*, Bonn, Germania).

La diffrazione è l'interferenza che subisce la radiazione elettromagnetica che diffonde da un oggetto posto sul cammino della radiazione. Il fenomeno nasce dalla somma coerente delle onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi appartenenti alla stessa famiglia di piani reticolari, come schematizzato in Figura A.1-1.

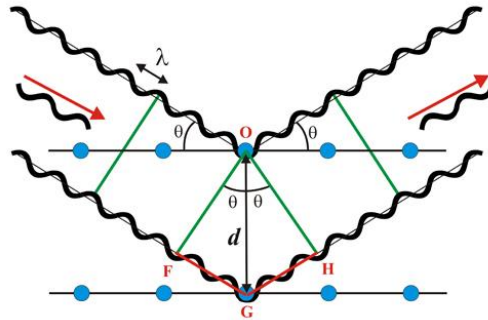


Figura A.1-1 Geometria della diffrazione dei raggi X da parte di un reticolo cristallino

Si ha un rafforzamento dell'intensità dei raggi riflessi in una direzione, e quindi interferenza costruttiva, quando la differenza di cammino tra i raggi ($2d \cdot \sin\theta$) soddisfa la legge di Bragg, cioè deve essere un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione monocromatica incidente.

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin\theta \quad (6.1)$$

dove:

- n = numero intero;
- λ = lunghezza d'onda della radiazione monocromatica incidente;
- d = spaziatura dei piani cristallografici;
- θ = angolo di incidenza.

A.2 Analisi DTA e TG

Le analisi termiche comprendono un gruppo di tecniche in cui una proprietà fisica di una sostanza viene misurata come una funzione della temperatura, mentre il materiale da investigare viene sottoposto ad una rampa termica controllata. L'analisi termica differenziale DTA (acronimo di “*Differential Thermal Analysis*”) coinvolge un provino ed uno standard scaldati o raffreddati nelle stesse condizioni e registra qualunque tipo di variazione, riportandola in funzione della temperatura o del tempo. Prima di effettuare la misura su di un campione è necessario effettuare una baseline dello standard. Un sistema per l'analisi termica differenziale è composto da: un contenitore per il campione e per lo standard, normalmente in allumina, che poggiano sulle termocoppie, il cui compito è quello di rilevare differenze di temperatura durante il programma di trattamento; gli elementi riscaldanti; un sistema per il controllo della temperatura; un sistema per la registrazione dei dati, che converte il segnale elettrico inviato dalle termocoppie in un database.

È di fondamentale importanza che gli elementi riscaldanti siano in grado di mantenere la temperatura omogenea in tutta la camera, in modo che i due crogioli siano effettivamente alla stessa temperatura; inoltre devono essere in grado di modificare repentinamente tale valore in risposta alle indicazioni fornite dal programma di controllo. Dall'altra parte il sistema di registrazione dei dati deve avere un livello di acquisizione molto elevato (nell'ordine dei KHz) per riprodurre variazioni rapide del *set-up*.

I dati ricavati da un'analisi DTA forniscono dei valori indicativi sulle temperature di trasformazione, indicati con picchi endo - o eso - termici, ma non devono essere presi come riferimenti assoluti. Infatti i trattamenti effettuati su polveri normalmente non sono rappresentativi per campioni massivi, in quanto l'ambiente esterno, la composizione e la superficie specifica delle polveri sono tutti parametri che influenzano la temperatura a cui avvengono le transizioni osservabili in una curva DTA. Anche la velocità di riscaldamento ha un peso importante nel risultato perché da questa dipendono le trasformazioni durante il riscaldamento del campione.

Normalmente una curva DTA è composta da una serie di picchi esotermici o endotermici a seconda che si osservino delle emissioni o degli assorbimenti di calore diversi rispetto allo standard utilizzato. Poiché la termocoppia non è posta in contatto con il provino, bisogna considerare un certo ritardo tra la temperatura a cui si osserva il picco ed il valore reale a cui la trasformazione avviene.

L'analisi termo-gravimetrica (TG) consiste invece nella misura continua della massa del campione durante il suo riscaldamento. Questa analisi permette di valutare la stabilità termica del campione analizzato e la temperatura alla quale avvengono eventuali decomposizioni: il limite della misura è ovviamente quello di poter analizzare solo trasformazioni che coinvolgono variazioni nella massa del campione.

Risulta sempre conveniente accoppiare nello stesso riscaldamento le analisi DTA e TG, in modo da rendere complementari i risultati delle due misure. Nello svolgimento di questa Tesi sono state condotte analisi in aria con uno strumento DTA/TGA STA409 (*Netzsch GmbH*, Selb, Germania).

A.3 Microscopio a scansione elettronica (SEM) – Analisi EDS

Le micrografie SEM sono state ottenute attraverso lo strumento *FEI Quanta 200 ESEM* (Eindhoven, Paesi Bassi) e hanno permesso lo studio della morfologia dei campioni, permettendo anche la visualizzazione della porosità e una sua stima dimensionale.

Le immagini vengono prodotte bombardando la superficie del campione con un fascio di elettroni incidenti e acquisendo le informazioni dal fascio di elettroni prodotti.

La struttura di un microscopio elettronico è piuttosto complessa e presenta una serie di elementi fondamentali:

1. Una sorgente di elettroni ed una colonna in alto vuoto attraverso cui il fascio può accelerare (cannone elettronico);
2. Una serie di lenti elettroniche a condensatore che regolano il diametro del fascio per mettere a fuoco il campione;
3. Una serie di aperture, costituite da microfori su un film metallico, attraverso le quali passa il fascio alterando le proprietà;
4. Controllo sulla posizione del campione lungo i tre assi principali e sull'asse di rotazione del provino stesso;
5. Un'area di interazione tra fascio e campione che genera numerosi tipi di segnale e che viene processata per restituire immagini o spettri.

Lo strumento utilizzato monta un cannone a sorgente FEG. Questo tipo di cannone sfrutta il fenomeno quantistico dell'effetto tunnel, scoperto nel 1920 da Fowler e Nordheim.

Le immagini ottenute con una sorgente FEG sono di qualità superiore rispetto alle sorgenti tradizionali, poiché riescono a garantire un segnale con meno rumore e maggiore luminosità (10^8 A/cm²), sebbene necessitino di un maggiore grado di vuoto (10^{-11} Torr).

Lo stesso strumento FEI Quanta 200 ESEM può effettuare altresì spettroscopia EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*): indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. Il rivelatore EDS è caratteristicamente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192 °C con azoto liquido. Il cristallo di germanio ad elevata purezza rappresenta una moderna evoluzione più efficiente. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione di corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo.

I rivelatori EDS sono i rivelatori attualmente più utilizzati per la caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e l'analisi elementare, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce. Con l'ausilio di opportuno software è anche possibile un approccio quantitativo sulla base della legge di Lambert-Beer.

A.4 Misure di densità

Le misure sono state condotte usando due metodi:

1. per i campioni, seguendo la normativa ASTM-C 373, “*Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*”;

In questo metodo si sfrutta la nota proprietà che ha un corpo immerso in un fluido: esso riceve una spinta dal basso verso l'alto pari al peso del volume di fluido spostato. Il fluido di cui si è fatto uso è acqua.

Si misurano in partenza: il peso del campione sospeso in acqua dopo impregnazione in acqua bollente (S), il peso del campione privato dell'acqua in eccesso (M), il peso del campione dopo essiccazione (D) e si ricavano:

→ il volume totale del campione (V) dalla differenza M-S: è il volume occupato dal materiale, dalla porosità aperta e dalla porosità chiusa;

→ la densità di bulk (B) dal rapporto D/V : è quindi la densità calcolata sul volume totale occupato dal campione;

→ la densità apparente (T) dal rapporto $D/(D-S)$: è la densità calcolata su un volume che esclude la porosità aperta;

→ la porosità apparente (P_{app}) dall'espressione $(M-D) \cdot 100/V$: rappresenta in percentuale il volume occupato dai pori aperti rispetto al volume totale occupato dal campione.

2. per gli *scaffolds* stampati/schiumati e successivamente alla prova meccanica anche per le polveri ottenute dalla macinazione dei campioni, utilizzando un picnometro a elio, modello *AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA*.

Per quanto riguarda questo secondo metodo, invece, si ottiene la densità apparente inserendo lo *scaffold* nella sua interezza all'interno della camera in pressione del picnometro (A_{picn}) e quella reale del materiale di cui è costituito il campione (ρ_{picn}), calcolata cioè solo sul volume effettivamente occupato dal materiale in seguito a macinazione. La misura è stata effettuata con l'ausilio di un picnometro a elio: la dimensione atomica ridotta dell'elio consente di occupare tutta la superficie e anche i pori più piccoli del campione in esame, per ottenere il volume reale occupato dal campione. Il rapporto tra peso a secco del campione e volume misurato dal picnometro consente di ottenere la densità reale del materiale, privato anche della porosità chiusa.

Unendo i dati ottenuti coi due metodi è possibile infine ricavare la porosità totale, data dal rapporto tra il volume dei pori aperti e chiusi e il volume totale occupato dal campione. La porosità totale (P_{tot}) è calcolabile dal rapporto $(\rho_{picn}-B) \cdot 100/\rho_{picn}$.

La porosità chiusa è data dalla differenza ($P_{tot}-P_{app}$).

A.5 Prova meccanica di compressione

La macchina usata per le prove meccaniche è una *Instron 1121 UTM (Instron, Danvers, MA)*. Si tratta di una macchina dotata di una cella di carico da 10000 N, e nella configurazione per la prova di compressione viene equipaggiata con due piatti di acciaio, come si osserva nel dettaglio di Figura A.5-1: un piatto è fisso e serve di appoggio per il campione da testare, l'altro è invece collegato alla traversa mobile e può quindi compiere spostamenti verticali dall'alto verso il basso a velocità controllata e costante.

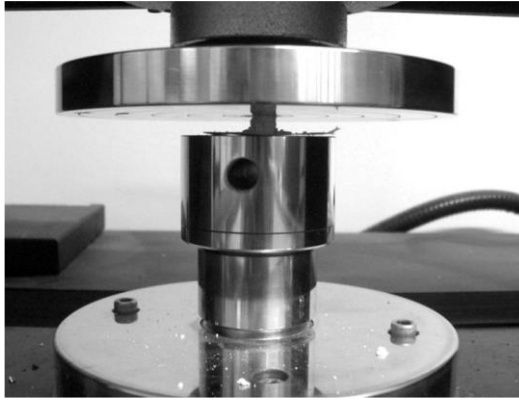


Figura A.5-1 Piatti di acciaio utilizzati per la prova meccanica di compressione.

Per le prove effettuate si è scelta la velocità minima imponibile, pari a 1 mm/min. Impostata la velocità di avanzamento della testa, la macchina registra uno sforzo proporzionale allo spostamento imposto. Una cella di carico, posta sulla testa, produce un segnale elettrico di intensità direttamente proporzionale alla forza esercitata sul campione; il segnale viene elaborato e visualizzato sul monitor di un computer. Dai valori di forza e corsa registrati dalla macchina è possibile risalire allo sforzo di compressione (σ_{comp}) a cui vengono sottoposti i provini:

$$\sigma_{comp} = \frac{F}{A} \quad [\text{N/mm}^2] \quad (6.2)$$

in cui F è la forza misurata dalla macchina, A è l'area su cui viene esercitata la forza. Esprimendo la forza in N e l'area in mm^2 si ottiene un valore dello sforzo in MPa. Per una comprensione più chiara del comportamento meccanico dei campioni prodotti in questo lavoro di Tesi, si considera la rappresentazione proposta dagli autori Gibson e Ashby per quanto riguarda la deformazione e cedimento delle schiume cellulari o *scaffolds*. Il modello offerto dai due autori prevede una idealizzazione delle schiume a celle aperte come uno sviluppo spaziale continuo di unità cellulari separate da travicelle, le quali possono essere formate da materiale solido o a loro volta da materiale poroso e sono in grado, a seconda dello sforzo di cui risentono e della natura del materiale, di dare flessione (*bending*), instabilità al carico di punta (*buckling*), rottura fragile (*crushing*), snervamento (*yielding*). Nel caso di schiume a celle chiuse, il modello rimane valido, con la differenza che le celle adiacenti sono separate l'una dall'altra da pareti di materiale e al loro interno possono esserci gas e/o porzioni di materiale solido. I due casi sono visualizzati in Figura A.5-2.

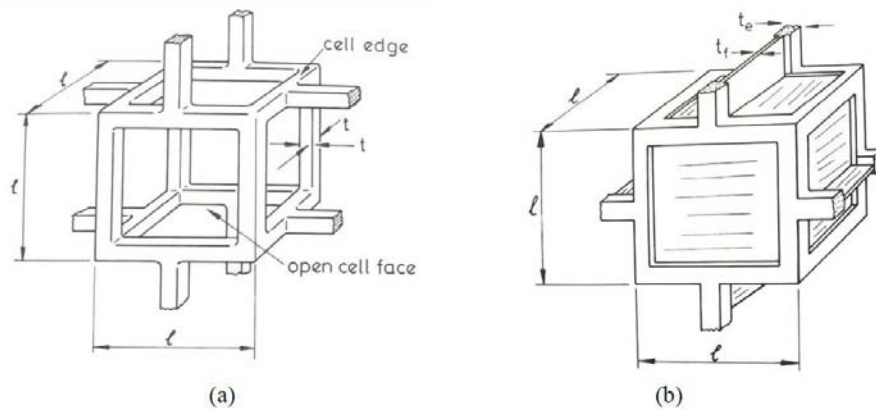


Figura A.5-2 Modello Gibson-Ashby per materiali cellulari, (a) a celle aperte, (b) a celle chiuse.

In Figura A.5-3 è riportato il modello per il grafico σ - ϵ di schiume fragili (ceramiche) sottoposte a compressione che Gibson e Ashby hanno proposto.

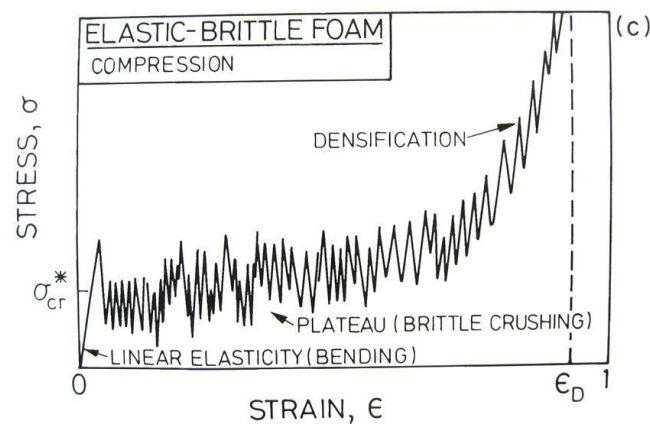


Figura A.5-3 Schematizzazione del grafico σ - ϵ in compressione per schiume di tipo elastico-fragile.

Il grafico mostra tre diverse porzioni:

A. *regime lineare elastico*: a bassi valori dello sforzo, il comportamento lineare elastico delle schiume è controllato dalle pareti delle celle. Se la porosità è aperta, le travicelle che nel modello di Ashby collegano una cella all'altra si flettono (*bending*) senza rompersi; se la porosità è chiusa si ha anche uno stiramento delle pareti che separano le celle l'una dall'altra;

B. *plateau*: nel caso in esame delle schiume ceramiche, questa regione a sforzo pressoché costante è associata al collasso delle celle in seguito a fenomeni di frattura fragile (*brittle crushing*), ma si ricorda per completezza che il plateau potrebbe anche essere associato a

fenomeni di *buckling* elastico nelle schiume elastomeriche o a fenomeni di snervamento plastico nelle schiume metalliche;

C. *densificazione*: la regione finale mostra un improvviso e rapido aumento dello sforzo dovuto al fatto che ormai tutte le celle sono collassate, le pareti e i tratti di collegamento tra le celle sono a contatto e quella che viene misurata è la resistenza dei residui di materiale solido, non più la resistenza della schiuma.

I meccanismi di deformazione e cedimento nominati sono stati visualizzati da Gibson e Ashby come in Figura A.5-4: si può vedere la flessione delle celle immaginata per spiegare la regione elastica lineare del grafico σ - ϵ e la frattura fragile che avviene durante la fase di *plateau*.

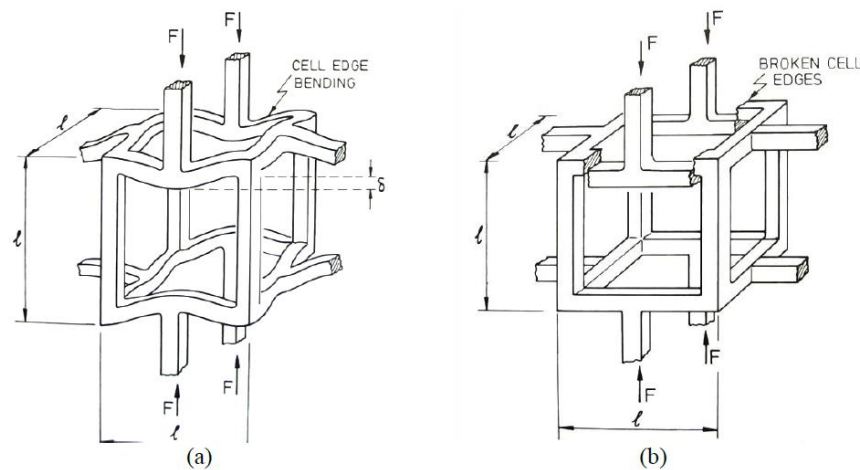


Figura A.5-4 Modello di Gibson-Ashby per meccanismi di deformazione-cedimento per schiume a celle aperte: a) bending; b) brittle crushing.

Ringraziamenti

Vorrei esprimere i miei più sentiti ringraziamenti al prof. Enrico Bernardo. Prima di tutto per l'opportunità che mi è stata donata nel vivere questa esperienza, formativa sia dal punto di vista professionale e conoscitivo, sia per quanto riguarda il lato umano e relazionale.

Ringrazio particolarmente anche il dott. Hamada Elsayed, per l'aiuto continuo in ogni fase di sviluppo della Tesi e per la stima ricevuta coinvolgendomi di fronte ad ogni scelta e cambiamento di progetto. Grazie al professor Bernardo e ad Hamada ho colto alcune sfaccettature che ritengo possano fare la differenza nel mondo della ricerca scientifica: la collaborazione, l'apertura mentale e l'incoraggiamento continuo, anche di fronte a risultati che non sempre soddisfano le aspettative.

Ringrazio anche gli altri dottorandi e laureandi con cui ho lavorato, collaborato o condiviso momenti di pausa. In particolar modo Enrico, Mirko, Moreno, Marco, Alessio, Paolo e Nicolò per tutto il tempo passato assieme a lezione, per gli aiuti ricevuti nella preparazione degli esami e per il bel rapporto di amicizia che è nato in questi anni.

Grazie alla mia famiglia sono potuto arrivare fino alla conclusione di questo percorso. Grazie ai miei fratelli, ai miei cugini, alla nonna Dina e in particolar modo a papà Franco e mamma Paola, per avermi supportato economicamente e soprattutto moralmente di fronte ad ogni gioia e difficoltà di studio e di percorso.

Un grazie di cuore va a Giulia, per aver condiviso insieme questo tempo di prova, fatica ma ancor di più di soddisfazione verso uno dei traguardi più importanti da raggiungere.

Grazie agli amici che mi hanno sostenuto e incoraggiato, accompagnandomi costantemente in tutto ciò che ho affrontato e superato per arrivare fino a qui.

Senza ognuno di voi non avrei potuto gustare nulla di quanto svolto in tutti i giorni di lavoro e di quanto scritto in queste pagine. Sono sempre più convinto che sia grazie alla presenza di chi mi sta accanto e alla relazione con le persone con cui collaboro che trovo un vero senso a tutto ciò che nella vita mi viene donato.

Bibliografia

1. Murilo C. Crovace, M. T. (2015). Biosilicate® — A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. In vitro, in vivo and clinical trials. *Journal of Non-Crystalline Solids*.
2. Hench, L. L. (1991). Bioceramics: From Concept to Clinic. *J. Am Ceram. Soc.*, 74[7] 1487-510.
3. Bagno, A. (2012). Slides del corso “Biomateriali e tessuti biologici”.
4. Hench, L. (1988). Bioactive Ceramics. In *Bioceramics* (p. 523). Annals of the New York Academy of Sciences, New York (US): P. Ducheyne e J. Lemons, Ed.
5. Kaur, G., Waldrop, S. G., Kumar, V., Pandey, O. P., & Sriranganathan, N. (2016). An Introduction and History of the Bioactive Glasses. *J. Marchi (ed.), Biocompatible Glasses, Advanced Structured Materials 53*.
6. Montazerian, M., & Zanotto, E. D. (2016). History and trends of bioactive glass-ceramics. *J Biomed Mater Res*, 1-19.
7. Wu, C., & Chang, J. (2013). A review of bioactive silicate ceramics. *Biomedical Materials*.
8. Huang, Y., Jin, X., Zhang, X., Sun, H., Tu, J., Tang, T., . . . Dai, K. (2009). in vitro and in vivo evaluation of akermanite bioceramics for bone regeneration. *Biomaterials*, 5041-5048.
9. Mohammadi, H., Sepantafar, M., & Ostadrahimi, A. (2014). The Role of Bioinorganics in Improving the Mechanical Properties of Silicate Ceramics as Bone Regenerative Materials. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 1-8.
10. Bernardo, E., Fiocco, L., Parcianello, G., Storti, E., & Colombo, P. (2014). Advanced Ceramics from Pre ceramic Polymers Modified at the Nano-Scale: A Review. *materials*, 1927-1956.
11. Colombo, P., Mera, G., Riedel, R., & Sorarù, G. D. (2010). Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 1805-1837.
12. Mera, G., & E., I. (2014). Silicon-Containing Pre ceramic Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany,,: Mark, E.G., Ed.

13. Fiocco, L. (2016). Silicate ceramics from preceramic polymers and fillers. *Ph.D. Thesis*, Università degli Studi di Padova (IT).
14. Ganzer, E. (2013-14). Schiume silicatiche da polimeri preceramici e fillers micro e nano metrici. *Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali*, Università degli Studi di Padova.
15. Zocca, A. (2015). Additive Manufacturing of Porous Ceramic Structures from Preceramic Polymers. *Ph D. Thesis*, Università degli Studi di Padova.
16. Colombo, P., Bernardo, E., & Parcianello, G. (2012). Multifunctional advanced ceramics from preceramic polymers and. *Journal of the European Ceramic Society*, 453-469.
17. Bernardo, E., Carlotti, J.-F., Diasa, P. M., Fiocco, L., Colombo, P., Treccani, L., . . . Rezwan, K. (2014). Novel akermanite-based bioceramics from preceramic polymers and oxide fillers. *Ceramics International*, 1029-1035.
18. Bernardo, E., Fiocco, L., & Elsayed, H. (2016). Novel route for bioactive glass-ceramics based on preceramic polymers and reactive oxide fillers. *Centenary Conference - Glass, Back to the Future!*
19. Fiocco, L., Elsayed, H., Daguano, J., Soares, V., & Bernardo, E. (2015). Silicone resins mixed with active oxide fillers and Ca–Mg Silicate glass as alternative/integrative precursors for wollastonite–diopside glass-ceramic foams. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 44-49.
20. Fiocco, L., Elsayed, H., Ferroni, L., Gardin, C., Zavan, B., & Bernardo, E. (2015). Bioactive Wollastonite-Diopside Foams from Preceramic Polymers and Reactive Oxide Fillers. *materials*, 8, 2480-2494.
21. Fiocco, L. (2012). Bioceramici porosi da polimeri preceramici e fillers. *Tesi di laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali*, DII Università degli Studi di Padova.
22. A.Zocca, P.Colombo, C.M.Gomes, & J.Günster. (2015). Additive Manufacturing of Ceramics: Issues, Potentialities, and Opportunities. *J.Am.Ceram.Soc.*, 98[7] 1983-2001.
23. Jones, J. R., & Hench, L. L. (2003). Regeneration of trabecular bone using porous ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7, 301–307.

24. Zocca, A., Franchin, G., Elsayed, H., Gioffredi, E., Bernardo, E., & Colombo, P. (2016). Direct ink writing of a preceramic polymer and fillers to produce hardystonite ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) bioceramic scaffolds. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1-8.
25. Jones, J. R., Ahir, S., & Hench, L. L. (2004). Large-Scale Production of 3D Bioactive Glass Macroporous Scaffolds for Tissue Engineering. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29, 179-188.
26. Butscher, A., M.Bohner, Hofmann, S., L.Gauckler, & Muller, R. (2011). Structural and material approaches for bone tissue engineering in powder based 3D printing. *Acta Biomaterialia*, 7: 907-920.
27. Di Bello, C. (2004). *Biomateriali - introduzione allo studio dei materiali per uso biomedico*. Bologna: Pàtron Editore.
28. Di Bello, C., & Bagno, A. (2009). *Interazioni tra biomateriali e tessuti*. Bologna: Pàtron Editore.
29. Zocca, A., Gomes, C., Staude, A., Bernardo, B., Günster, J., & Colombo, P. (2013). SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer. *Journal of Materials Research*, 17 (28), 2243-52.

-
- ¹ N. Huebsch, D.J. Mone, Inspiration and application in the evolution of biomaterials, *Nature* 462 (2009) 426–432.
- ² L. Young, Biomaterials: issues and uncertainties, Report by Strategic Business Insights — Viewpoints2005. (Available at: <http://www.strategicbusinessinsights.com/explorer/BM/BM-2005-05.shtml>).
- ³ D.A. Dorland, *Dorland's Illustrated Medical Dictionary*, 32^o ed. Saunders, Philadelphia, 2012.
- ⁴ L.L. Hench, J.M. Polak, Third-generation biomedical materials, *Science* 295 (2002) 1014–1017.
- ⁵ L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, *J. Biomed. Mater. Res. A* 5 (6) (1971) 117–141.
- ⁶ L.L. Hench, Bioglass®: a short history and bibliography, *J. Aust. Ceram. Soc.* 40 (2004) 1–42.
- ⁷ L.L. Hench, The story of Bioglass®, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* (2006) 967–978.
- ⁸ L. L. Hench and E. C. Ethridge, *Biomaterials An Interfacial Approach*. Academic Press, New York. (1982)
- ⁹ L.L. Hench, "Bioactive Ceramics", p .54 in *610-ceramics' Materials Characteristics Versus In Vivo Behavior*. Vol. 523 Edited by P. Ducheyne and J. Lemons *Annals of New York Academy of Sciences*, New York, 1988.
- ¹⁰ U. Gross, R. Kinne. H.J. Schmitz, and V. Strunz, "The Response of Bone to Surface Active Glass/Glass-Ceramics," *CRC Crit. Rev Biocompat;* 4, 2 (1988)
- ¹¹ S.F. Hulbert, J. C. Bokros, L. L. Hench, J Wilson, and G. Heimke, "Ceramics in Clinical Applications Past, Present, and Future" pp 189-213 in *High Tech Ceramics*. Edited by P. Vincenzim Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1987
- ¹² L.L. Hench, "Cementless Fixation", p. 23 in *Biomaterials and Clinical Applications*. Edited by A Pizzoferrato, P G Marchetti, A Ravaglioli, and A J C Lee Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1987
- ¹³ J. Black, "Systemic Effects of Biomaterials," *Biomaterials*, 5, 11 (1984)

-
- ¹⁴ U.M. Gross and V. Strunz, "The Anchoring of Glass Ceramics of Different Solubility in the Femur of the Rat," *J. Biomed. Mater. Res.*, 14, 607 (1980)
- ¹⁵ U.M. Gross and V. Strunz, "The Anchoring of Glass Ceramics of Different Solubility in the Femur of the Rat," *J. Biomed. Mater. Res.*, 14, 607 (1980)
- ¹⁶ U. Gross, W. Roggendorf, H. J. Schmitz and V. Strunz, "Testing Procedures for Surface Reactive Biomaterials" p 367 in *Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials*. Edited by P. Christel, A. Meunier and A.J.C. Lee, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1986
- ¹⁷ P. Colombo, M. Scheffler, "Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications", 550-573; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2005)
- ¹⁸ J. R. Jones, L. L. Hench, "Biomedical Materials for new millennium: perspective on the future", *Materials Science and Technology*, vol.17 (2001)
- ¹⁹ I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, Phosphate glasses for tissue engineering (Part 1), *Biomaterials* 25 (2004) 491–499.
- ²⁰ E.A.A. Neel, D.M. Pickup, S.P. Valappil, R.J. Newport, J.C. Knowles, Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 690–701.
- ²¹ T. Kasuga, Apatite formation on calcium phosphate invert glasses in simulated body fluid, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2) (2001) 450–452.
- ²² H.W. Kido, P. Oliveira, N.A. Parizotto, M.C. Crovace, E.D. Zanotto, O. Peitl, K.P.S. Fernandes, R.A. Mesquita-Ferrari, D.A. Ribeiro, A.C.M. Renno, Histopathological, cytotoxicity and genotoxicity evaluation of Biosilicate® glass-ceramic scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res.* 101A (3) (2013) 667–673.
- ²³ Greil, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, 78, 835–848.
- ²⁴ Greil, P. Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998, 18, 1095–1014.
- ²⁵ Greil, P. Polymer derived engineering ceramics. *Adv. Eng. Mater.* 2000, 2, 339–348.
- ²⁶ Renlund, G.M.; Prochazka, S.; Doremus, R.H. Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry. *J. Mater. Res.* **1991**, 6, 2716–2722.

-
- ²⁷ Wan, J.; Gasch, M.J.; Mukherjee, A.K. Silicon nitride-silicon carbide nanocomposites fabricated by electric-field-assisted sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *86*, 526–528.
- ²⁸ Esfahanian, M.; Oberacker, R.; Fett, T.; Hoffmann, M.J. Development of dense filler-free polymer-derived SiCO ceramics by field assisted sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3803–3805.
- ²⁹ Greil, P.; Seibold, M. Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 1053–1060.
- ³⁰ Seibold, M.; Greil, P. Thermodynamics and microstructure development of ceramic composite formation by Active-Filler-Controlled polymer pyrolysis (AFCOP). *J. Eur. Ceram. Soc.* **1993**, *11*, 105–113.
- ³¹ M. N. Rahaman, D. E. Day, B. S. Bal, Q. Fu, S. B. Jung, L. F. Bonewald, A. P. Tomsia, “Bioactive glass in tissue engineering”, *Acta Biomaterialia*, *7*, 2355-2373 (2011)
- ³² M. M. Pereira, J. R. Jones, L.L. Hench, “Bioactive glass and hybrid scaffolds prepared by sol-gel method for bone tissue engineering”, *Advances in Applied Ceramics*, vol.104, 35-42 (2005)
- ³³ J. Cesarano, P. D. Calvert, and Inventor: Sandia Corporation, Assignee, “Freeforming Objects with Low-Binder Slurry”; US Patent 6027326 A; February 22; US6027326 A, 2000.
- ³⁴ D.-M. Liu, “Influence of Porosity and Pore Size on the Compressive Strength of Porous Hydroxyapatite Ceramic,” *Ceram. Int.*, *23* [2] 135–9 (1997).
- ³⁵ Greil, P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 835–848.
- ³⁶ Greil, P. Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1095–1014.